

N° d'ordre : 2189

THESE

Présentée pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE**

Ecole doctorale : Génie des procédés et environnement

Spécialité : Génie des procédés

Par

Sébastien COMTE

**COUPLAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE A UN
GENERATEUR D'HUMIDITE
ETUDE DE L'HYDROPHILIE DE SURFACE DE SOLIDES DIVISES ET DES
LIMITES DE LA TECHNIQUE**

Soutenue le 17 Décembre 2004 devant le jury composé de :

Monsieur	D. LECOMTE	Président
Madame	T. GORNER	Rapporteur
Madame	L. KOMUNJER	Rapporteur
Monsieur	J. A. DODDS	Directeur de thèse
Madame	R. CALVET	Examineur
Monsieur	H. BALARD	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux de recherches.

Je remercie Mr J.A. Dodds d'avoir dirigé ma thèse et de m'avoir fait confiance et soutenu durant ces trois années.

Je voudrais également adresser un grand merci à Rachel Calvet pour sa disponibilité et pour m'avoir supporté durant les moments difficiles.

Je remercie également toute l'équipe du Centre Poudres et Procédés de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux de m'avoir permis de passer trois années très agréables que je ne suis pas prêt d'oublier.

Un grand merci également à tous mes amis thésards et techniciens pour les bons moments passés sur les terrains de sport ou à la cafet.

Merci à mes parents pour leurs soutiens durant toutes ces années.

Merci à toi Myriam d'avoir su, supporter mes humeurs, et su m'encourager dans les moments de doutes.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction Générale.....15

Chapitre A : Synthèse Bibliographique

A.I.1	GENERALITES : NOTION D'ENERGIE DE SURFACE ET D'ADSORPTION	19
A.I.1.1	La tension superficielle d'un liquide.....	19
A.I.1.2	L'énergie libre superficielle d'un solide.....	20
A.I.1.3	L'adsorption	20
A.I.2	LES PROCESSUS D'ADSORPTION	21
A.I.2.1	La physisorption.....	21
A.I.2.1.1	<i>Les forces de Keesom.....</i>	<i>22</i>
A.I.2.1.2	<i>Les forces de Debye.....</i>	<i>22</i>
A.I.2.1.3	<i>Les forces de dispersion de London.....</i>	<i>22</i>
A.I.2.2	La chimisorption	23
A.I.3	L'ADSORPTION GAZEUSE.....	24
A.I.3.1	Les isothermes d'adsorption	25
A.I.4	LA MANOMETRIE ET LA GRAVIMETRIE.....	26
A.I.4.1	La manométrie.....	26
A.I.4.2	La gravimétrie d'adsorption	28
A.I.4.3	Les avantages et les inconvénients de la manométrie et de la gravimétrie	29

A.II.1 CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE (CGI)	30
A.II.1.1 Les généralités	31
A.II.1.2 La Chromatographie Gazeuse Inverse en Dilution Infinie (CGI-DI)	32
<i>A.II.1.2.1 Les grandeurs expérimentales.....</i>	<i>32</i>
<i>A.II.1.2.2 La thermodynamique appliquée à la CGI-DI</i>	<i>34</i>
A.II.1.2.2.1 L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}	34
A.II.1.2.2.2 L'enthalpie d'adsorption ΔH_{S} et entropie d'adsorption ΔS_{ads}	35
A.II.1.2.2.3 La composante dispersive de l'énergie de surface	36
A.II.1.2.2.4 L'indice de morphologie	38
A.II.1.2.2.5 La composante spécifique de l'énergie de surface.....	40
A.II.1.2.2.6 Les constantes d'acidité et de basicité de surface	43
A.II.1.3 La Chromatographie Gazeuse Inverse à Concentration Finie (CGI-CF)	45
<i>A.II.1.3.1 Détermination d'isotherme d'adsorption à partir d'un chromatogramme</i>	<i>45</i>
<i>A.II.1.3.2 La concentration finie : l'élution du point caractéristique ECP</i>	<i>46</i>
A.II.1.3.2.1 Le principe.....	46
A.II.1.3.2.2 Détermination de l'isotherme d'adsorption en CGI-CF par l'ECP	47
<i>A.II.1.3.3 La concentration finie : l'analyse frontale.....</i>	<i>49</i>
A.II.1.3.3.1 Le principe.....	49
A.II.1.3.3.2 Détermination d'isotherme d'adsorption par CGI-CF en analyse frontale	50
<i>A.II.1.3.4 Détermination des fonctions de distribution énergétique des sites d'adsorption.....</i>	<i>51</i>
A.II.1.3.4.1 L'hétérogénéité énergétique de surface.....	51
A.II.1.3.4.2 L'énergie des sites d'adsorption ϵ_{C}	53
A.II.1.3.4.3 Isotherme globale et locale.....	53
A.II.1.3.4.4 L'approximation de la Condensation (CA).....	55
A.II.1.3.4.5 Approche différentielle de la correction multicouches	56
A.II.1.3.4.6 L'approximation de Rudzinski et Jagiello	57
A.II.1.4 Etat de l'art sur les travaux d'adsorption de vapeur d'eau en CGI.....	58

A.III.1 LA SILICE	61
A.III.1.1 Généralités sur les silices	61
A.III.1.2 Structure des silices	65
A.III.1.3 Les gels de silice	69
<i>A.III.1.3.1 Structure et procédé de fabrication du gel de silice.....</i>	<i>69</i>
<i>A.III.1.3.2 La chimie de surface</i>	<i>70</i>
<i>A.III.1.3.3 Les applications industrielles.....</i>	<i>71</i>
A.III.1.4 Les silices pyrogéniques	72
<i>A.III.1.4.1 Procédé de production et structure des silices pyrogéniques</i>	<i>73</i>
A.III.1.5 Silanisation de silices pyrogéniques	77
<i>A.III.1.5.1 Les applications industrielles des silices pyrogéniques.....</i>	<i>79</i>
<i>A.III.1.5.2 Caractérisation de la silice par CGI.....</i>	<i>79</i>
A.III.2 LE VERRE	86
A.III.2.1 Définition du verre	86
A.III.2.2 Formation d'un état non cristallin.....	87
<i>A.III.2.2.1 Vitrifiction d'une phase liquide.....</i>	<i>87</i>
<i>A.III.2.2.2 Vitrifiction d'une phase gazeuse</i>	<i>88</i>
<i>A.III.2.2.3 Vitrifiction d'une phase solide</i>	<i>88</i>
A.III.2.3 La composition du verre	88
<i>A.III.2.3.1 Les oxydes formateurs ou vitrifiants</i>	<i>88</i>
<i>A.III.2.3.2 Les oxydes modificateurs</i>	<i>89</i>
A.III.2.4 Les différents types de verre	89
<i>A.III.2.4.1 Les verres d'oxydes</i>	<i>90</i>
<i>A.III.2.4.2 Les verres sans oxydes</i>	<i>91</i>
A.III.2.5 La structure atomique des verres	91
A.III.2.6 Le procédé de fabrication des billes de verre	93
A.III.2.7 Interface du verre.....	93
A.III.2.8 La chromatographie gazeuse inverse et le verre	96

Chapitre B : Matériels et Méthodes

B.I	LA MANOMETRIE (ASAP 2010 MICROMERETICS).....	103
B.II	LA GRAVIMETRIE (DVS DE SURFACE MEASUREMENT SYSTEM).....	104
B.III	LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE	105
B.IV	LES SOLIDES.....	116

Chapitre C : Hydrophilie de surface de silices pyrogéniques

C.I	ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DE SILICES PYROGENIQUES	123
C.I.1	Etude de l'hydrophilie de surface.....	123
C.I.2	Etude par la chromatographie en dilution infinie des silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur	131
C.I.3	Etude en chromatographie à concentration finie des silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur	139
C.I.4	Conclusion.....	149

Chapitre D : Etude des propriétés de surface de billes de verre

D.I	INFLUENCE D'UN PRETRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES DE SURFACE.....	153
D.I.1	Etude du prétraitement thermique en CGI-DI sur des billes de verre .	153
<i>D.I.1.1</i>	<i>Evolution du γ_s^D en fonction du traitement thermique.....</i>	<i>154</i>
<i>D.I.1.2</i>	<i>Evolution des Indices de Morphologie (IM χT) de sondes cyclique et ramifiée en fonction du traitement thermique</i>	<i>158</i>

D.I.1.3	<i>Variations de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique (ΔG_{SP}) du chloroforme en fonction du traitement thermique.....</i>	159
D.I.1.4	<i>Discussion</i>	160
D.I.2	Etude du prétraitement thermique en CGI-CF sur des billes de verre	163
D.I.2.1	<i>Les isothermes d'adsorption</i>	163
D.I.2.2	<i>Les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption</i>	168
D.I.3	Conclusion.....	171
D.II	INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE A L'ACIDE SULFOCHROMIQUE SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DE BILLES DE VERRE	173
D.II.1	Détermination et exploitation des isothermes d'adsorption d'eau en analyse frontale sur des billes de verre	174
D.II.1.1	<i>Isothermes d'adsorption d'eau.....</i>	174
D.II.2	Détermination des isothermes d'adsorption de molécules apolaires et polaire en concentration finie	181
D.II.3	Evolution des propriétés de surface en CGI-DI et en CGI-CF des billes de verre non traitées et des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique	184
D.II.4	Conclusion.....	188
D.III	INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DE BILLES DE VERRE ET DE SILICE.....	189
D.III.1	Etude des propriétés de surface de billes de verre en fonction de l'humidité en CGI-CF	190
D.III.2	Etude en CF des isothermes d'adsorption et des fonctions de distribution du décane, undécane, dodécane et pentanol en fonction de l'humidité relative sur des billes de verre.	203
D.III.3	Conclusion.....	210
Conclusion Générale.....		217

Référence Bibliographiques.....	223
Nomenclature.....	239
Annexes.....	249

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les industries des procédés sont de plus en plus concernées par la fabrication et l'utilisation de produits sous forme de solides divisés. Les normes de fabrication et de certification en particuliers dans le domaine pharmaceutique et de la chimie fine demandent des connaissances plus spécifiques et plus pointues des produits utilisés. Le développement de nouvelles techniques de caractérisation sont alors nécessaires pour répondre à ces demandes. Il est fréquent de coupler de nos jours plusieurs techniques afin de mieux comprendre les propriétés physicochimiques de ces solides. On peut toutefois être surpris du nombre limité de techniques permettant par exemple l'étude des propriétés superficielles sans modification intrinsèque de ces matériaux (compactage, analyse en voie humide,...). Pourtant, ces propriétés superficielles sont essentielles tant dans la compréhension que dans la prévision des comportements des poudres lorsque ces dernières sont mises en contact avec d'autres constituants gazeux, liquides ou solides.

La complexité de l'étude de ces propriétés a pour origine la multitude de facteurs influençant ces paramètres. On peut citer par exemple : la nature et la distribution des groupements chimiques de surface, la texture superficielle (porosité, défauts de structure, surface spécifique, rugosité...), la présence d'impuretés organiques ou minérales, le vécu de la poudre ou encore l'environnement (humidité, température,...).

La Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) est une technique d'étude de surface de solides divisés qui permet une caractérisation tant chimique que morphologique. Elle permet en outre d'étudier l'influence de divers facteurs tels la température, les traitements chimiques sur les propriétés de surface.

Alors que le but de la chromatographie conventionnelle concerne la séparation, l'identification et le dosage des solutés injectés dans une colonne contenant une phase stationnaire parfaitement définie, en CGI la situation est inversée. En effet, l'injection de molécules dont on connaît la nature chimique, encore appelées molécules sondes, permet d'obtenir des informations sur le solide contenu dans la colonne.

Pour rendre compte du large domaine d'application de cette technique, il suffit de regarder le nombre de publications en CGI dans les revues spécialisées en chromatographie. Si en 1977, 3% des articles relatait des analyses menées en CGI, on estime aujourd'hui qu'environ 30% du nombre total d'articles sortant en chromatographie, traitent de cette

technique. Elle trouve des applications aussi bien dans les domaines pharmaceutiques , agroalimentaires que dans la chimie des polymères, chimie minérale...

Le premier but de ce travail a été de tester la sensibilité de la chromatographie gazeuse inverse face à des solides de très faibles surfaces spécifiques. Nous avons choisi comme solide d'étude, des billes de verre dont la surface spécifique est inférieures au $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Qui plus est, la nature chimique de la surface du verre, nous a semblé convenir à une étude approfondie des propriétés de surface de ce matériau.

Le second objectif de cette thèse a donc été d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la température d'un traitement thermique, l'humidité ou encore un traitement à l'acide sulfochromique sur les propriétés de surface de ces solides. En ce qui concerne l'étude de l'humidité, nous avons dû concevoir un générateur d'humidité que nous avons couplé au chromatographe.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique qui traitera dans une première partie des phénomènes d'adsorption. Une seconde partie sera entièrement dédiée à la théorie de la chromatographie gazeuse inverse. Nous terminerons cette étude bibliographique par un troisième chapitre qui traitera des solides étudiés et plus précisément de l'état de la recherche concernant les propriétés de surface de ces solides.

Le deuxième chapitre de ce mémoire sera dédiée au descriptif des protocoles expérimentaux employés pour chaque technique mise en oeuvre ainsi qu'à celui des caractéristiques des solides étudiés.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera dédié à l'étude de l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques modifiées par des groupements triméthylsilanes en chromatographie gazeuse inverse.

Il sera suivi d'un quatrième chapitre dans lequel nous étudierons l'influence de trois traitements différents de surface (traitement thermique, traitement chimique et traitement à l'humidité) sur les propriétés physicochimiques de surface de billes de verre.

Nous concluerons notre étude et nous proposerons quelques perspectives dans un cinquième chapitre.

Synthèse Bibliographique

« Donnez-moi les conditions initiales de l'univers et je vous décrirai son présent et son futur dans les moindres détails ». Laplace

A.I.1 Généralités : notion d'énergie de surface et d'adsorption

La définition de la surface d'un matériau est une notion complexe qui varie suivant l'échelle à laquelle se trouve l'observateur. A une échelle macroscopique, la matière semble se présenter sous une forme continue. Toutefois cette notion de continuité disparaît à l'échelle microscopique. Les atomes constituant la matière sont liés entre eux par des forces qui s'équilibrent de manière à en assurer la cohésion. Les atomes superficiels subissent un champ de force différent de celui des atomes présents à l'intérieur du réseau cristallin. De la situation particulière de ces atomes de surface, il existe un champ de force superficiel attractif qui tend à rétablir la symétrie du champ de force existant dans la matière en satisfaisant leurs liaisons chimiques. Ces champs de force sont proportionnels aux nombres de voisins proches mais aussi à l'énergie potentielle d'interaction entre 2 atomes à une distance moyenne r . La résultante de forces extérieures subit par les atomes superficiels engendre donc une énergie de surface dans le cas d'un solide également appelé tension superficielle pour celui d'un liquide [1].

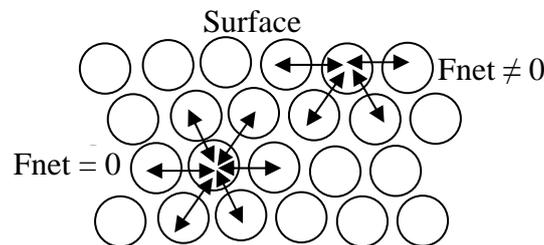


Figure 1 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.

A.I.1.1 La tension superficielle d'un liquide

Dans le cas d'un liquide, la tension superficielle est définie comme le travail qu'il faut fournir pour étendre la surface d'une unité. Cela se résume à une énergie que l'on doit amener pour pouvoir à la fois attirer les atomes ou molécules de la masse vers la surface et les réorganiser dans la zone interfaciale.

Thermodynamiquement, la tension superficielle notée γ dans le système est alors à température, pression et nombre de molécules constants proportionnelle à l'énergie libre de Gibbs totale de surface (G_s) [2]:

$$\gamma = \frac{dG_t}{dS} \text{ avec } S \text{ la surface} \quad [\text{Eq. 1}]$$

A.I.1.2 L'énergie libre superficielle d'un solide

La notion d'énergie libre superficielle pour un solide est sensiblement similaire à celle de la tension superficielle. Toutefois dans un solide, les atomes ne sont plus mobiles, aussi l'équilibre lors de l'augmentation de la surface d'une quantité égale à une unité d'aire n'est pas atteint quasi instantanément. Cet apport énergétique se traduit par des modifications structurales (liaisons atomiques, nuages électroniques...).

Ces énergies de surface pour les solides constituent une caractéristique importante dans l'approche de la compréhension de phénomènes de surface comme l'adsorption, l'adhésion, la mouillabilité....

A.I.1.3 L'adsorption

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface [3]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbable. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbable dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles sont proportionnelles aux surfaces développées mais également à la température et à la pression.

Un solide adsorbe moins lorsque la température augmente. Il existe sur chaque solide des sites appropriés dits d'adsorption ou sites actifs qui possèdent des propriétés physico-chimiques compatibles avec l'adsorbable.

L'adsorption de gaz sur un solide est une réaction exothermique. Les chaleurs mises en jeu sont souvent supérieures à celle de la condensation de l'adsorbable, l'écart entre les deux chaleurs dépendant fortement de la nature du couple adsorbant-adsorbable. En effet, si les interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant sont plus fortes que celles que peuvent échanger deux molécules d'adsorbables, alors la chaleur d'adsorption sera supérieure à celle de la condensation de l'adsorbable.

Dans le cas particulier de l'adsorption d'eau, les sites actifs correspondent aux sites hydrophiles où la fonctionnalité des groupements de surface joue un rôle essentiel. On peut dénombrer comme fonctions chimiques capables d'interagir avec l'eau les fonctions acides, alcools, amines, aldéhydes et cétones pour les adsorbants organiques et principalement hydroxyles pour les oxydes minéraux.

L'adsorption de molécules d'eau a fait l'objet de nombreuses recherches car vivant dans un environnement riche en humidité, ce phénomène est omniprésent. Des études ont été menées sur des produits minéraux [4-8] mais également sur des produits pharmaceutiques [9] et agroalimentaires [10-15] afin de comprendre le mécanisme d'adsorption ainsi que l'influence de l'eau sur les propriétés physico-chimiques de ces adsorbants.

A.I.2 Les processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui décrit les interactions existant entre la surface d'un solide et les molécules en phase gazeuse ou liquide. Deux mécanismes d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

A.I.2.1 La physisorption

La physisorption est un phénomène exothermique, réversible, de faible degré de spécificité. En fonction des pressions de l'adsorbable, on distingue dans un premier temps la formation d'une monocouche puis de multicouches pour aboutir à des fortes pressions à des condensations capillaires sur des solides mésoporeux. Le phénomène étant réversible, il est possible d'étudier aussi bien l'adsorption que la désorption.

Les forces qui interviennent lors de l'adsorption physique sont faibles et souvent de type Van der Waals. Ces interactions peuvent se décomposer en trois forces distinctes : les interactions de Keesom, de Debye et de London.

A.I.2.1.1 Les forces de Keesom

Ces forces, responsables de l'orientation des molécules interviennent lorsque ces dernières possèdent des moments dipolaires permanents. L'agitation thermique tendant vers un arrangement uniforme des dipôles, l'énergie liée à ces forces d'orientation peut s'exprimer par :

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{p_0^2 \times p'_0{}^2}{K \times T} \frac{1}{r^6} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Avec K la constante de Boltzmann

T la température absolue

p_0 et p'_0 les moments dipolaires des deux molécules et r la distance entre les molécules

A.I.2.1.2 Les forces de Debye

Ces forces de polarisation apparaissent lorsqu'une molécule possédant un moment dipolaire permanent va polariser une autre molécule apolaire. L'énergie mise en oeuvre lors de cet effet inductif s'exprime :

$$E_D = -\frac{2\alpha_p \times \mu}{r^6} \quad [\text{Eq. 3}]$$

Avec α_p la polarisabilité de la molécule apolaire

μ le moment du dipôle permanent de la molécule dipolaire

r la distance entre les molécules

A.I.2.1.3 Les forces de dispersion de London

Ces interactions tirent leur origine des fluctuations de densités électroniques au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. L'intensité de cette interaction, appelée force de dispersion de London, est d'autant plus grande que les molécules sont plus polarisables. Ces forces de dispersion sont proportionnelles à :

$$E_L = -\frac{3}{4} \times E \times \alpha_p^2 \times \frac{1}{r^6} \quad [\text{Eq. 4}]$$

Avec α_P la polarisabilité de la molécule

E l'énergie d'ionisation de la molécule

r la distance entre les molécules

Il existe également d'autres interactions dites spécifiques qui peuvent être responsables de la physisorption comme les forces liées à des interactions acide base mais aussi dues à des liaisons hydrogènes, ioniques, métalliques...

A.I.2.2 La chimisorption

Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un phénomène irréversible, dépendant de la réactivité de l'adsorbable avec l'adsorbant et confinée à la formation de monocouche altérant ainsi définitivement l'adsorbant. Elle met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et l'adsorbable. D'ailleurs, l'énergie d'interaction est très élevée comparée à celle de la physisorption. Elle équivaut à l'énergie mise en jeu lors de la formation de liaisons chimiques covalentes au sens de Lewis.

Tableau 1 : Ordre de grandeur des différentes interactions.

Energie	Rayon d'action	Ordre de grandeur kJ /mol
Covalente		400 à 800
Ionique	$1/r$	5 à 20
Keesom	$1/r^6$	2 à 10
Debye	$1/r^6$	1 à 5
London	$1/r^6$	1 à 5
Hydrogène		8 à 40

A de faibles températures, la chimisorption reliée à une énergie d'activation élevée est un phénomène très lent voir même souvent négligé. En effet, l'apport énergétique lié à la quantité de chaleur fournie à des faibles températures ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique rapidement. Par contre, à des températures élevées la chimisorption est prépondérante vis à vis de la physisorption.

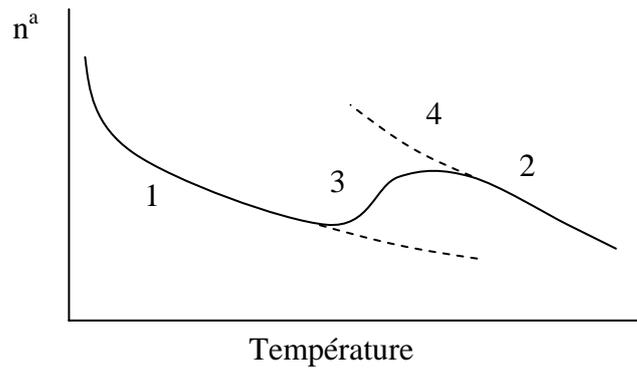


Figure 2 : Transition entre la physisorption et la chimisorption de l'hydrogène sur du nickel [2].

La figure 2 représente la transition existant entre la physisorption et la chimisorption en fonction de la température. La courbe 1 montre la décroissance du phénomène de physisorption en fonction de l'augmentation de la température tandis que la courbe 2 à l'inverse expose l'émergence de la chimisorption. La courbe 3 symbolise la phase de transition entre la physisorption et la chimisorption. Suivant le temps alloué pour atteindre l'équilibre physisorption /chimisorption, il est possible d'obtenir pour la chimisorption des allures de courbes semblables à celle représentée par le tracé 4.

A.I.3 L'adsorption gazeuse

Les interactions solide-gaz sont décrites par des équilibres thermodynamiques qui dépendent de la température mais également de la pression ainsi que du potentiel d'interaction entre la phase gaz et la phase solide.

Autrement dit, à l'équilibre la quantité de molécules adsorbées est fonction de la température, de la pression mais aussi de la nature du gaz et du solide.

Le système adsorbant-adsorbable, défini comme un système divariant est souvent représenté par une isotherme d'adsorption.

On peut également rencontrer :

- des isobares d'adsorption.
- des isostères d'adsorption.

- Les isobares décrivant la variation de la masse de gaz adsorbé en fonction de la température, à pression partielle constante de gaz sont fréquemment utilisées dans des domaines comme le séchage sous vide, la purification de gaz ou le contrôle qualité.
- Les isostères quant à elles permettent la détermination des chaleurs isostériques en étudiant l'évolution de la pression partielle du soluté en fonction de la température.

Toutefois, l'isotherme d'adsorption est la forme la plus couramment examinée à laquelle on applique de la façon la plus simple les modèles d'adsorption.

A.I.3.1 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une donnée qui permet d'obtenir des caractéristiques structurales (porosité, surface spécifique) du matériau étudié.

A température fixée, l'isotherme d'adsorption donne accès aux quantités de molécules adsorbées n^a en fonction de la pression d'équilibre de l'adsorbable.

$$n^a = f_{ct_T}(P) \quad [\text{Eq. 5}]$$

Si la température d'analyse est inférieure à la température critique de l'adsorbable alors on exprime la pression d'équilibre du soluté par sa pression relative d'équilibre ; la pression relative d'équilibre étant définie comme le rapport de la pression partielle de l'adsorbable P sur la pression de vapeur saturante de l'adsorbable P° à la température employée.

$$P_{\text{relative}} = \frac{P}{P^\circ} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Quelque soit le solide étudié, les quantités de molécules adsorbées augmentent lorsque la pression relative du soluté croît. De façon générale, le potentiel attractif est très élevé pour des très faibles pressions, reflétant l'hétérogénéité énergétique de la surface. On considère, pour des pressions relatives inférieures à 0,03 que les quantités de molécules adsorbées obéissent à la loi de Henry qui sous-entend la linéarité entre la pression relative et la quantité de gaz adsorbée.

$$n^a = k' \times \frac{P}{P^\circ} \quad [\text{Eq. 7}]$$

La quantité de molécules adsorbées est souvent exprimée en mole par gramme de solide conformément aux recommandations de l'IUPAC. Toutefois, les appareils commercialisés ont tendance le plus souvent à exprimer cette quantité en terme de volumes ou de masses de gaz rapportés aux conditions normales de température et de pression.

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la pression relative diffère selon la nature structurale des solides. Si bien qu'en 1940, Brunauer, Deming et Teller [16] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types. Ces isothermes d'adsorption ainsi que les modèles mathématiques et la thermodynamique appliqués à l'adsorption sont présentés en annexe 1.

Nous proposons d'exposer maintenant des différentes techniques d'adsorption que l'on rencontre le plus fréquemment. Parmi ces techniques classiques d'adsorption, nous pouvons citer la manométrie et la gravimétrie.

Basées sur des mesures de pression et de masse, elles fournissent des données essentielles pour déterminer les isothermes et les énergies d'adsorption.

A.I.4 La manométrie et la gravimétrie

Le choix de la technique et des conditions expérimentales dépend de ce que l'on veut tirer des données expérimentales (surface spécifique, porosité, isotherme d'adsorption ou de désorption, ...). Néanmoins, pour s'assurer de la validité scientifique des résultats, il est essentiel d'opérer dans des conditions bien définies et parfaitement contrôlées.

La manométrie et la gravimétrie sont idéalement conçues pour la détermination des isothermes d'adsorption.

A.I.4.1 La manométrie

➤ Principe

Cette méthode d'adsorption est basée sur la mesure de la pression du gaz adsorbable à volume et température constants [17]. La mesure de cette pression permet de déterminer la pression d'équilibre et la quantité adsorbée. Cette technique est probablement la plus employée car très simple et extrêmement précise [18]. En effet, l'erreur sur la mesure est directement proportionnelle à celle du manomètre utilisée pour relever la pression.

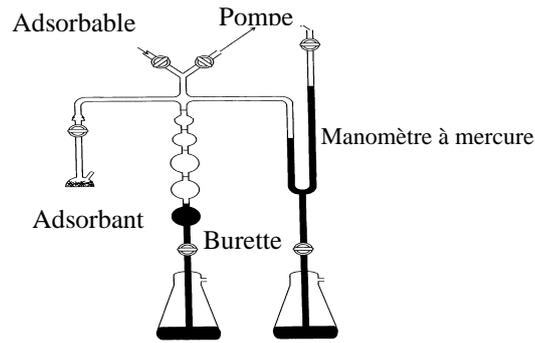


Figure 3 : Appareil de volumétrie d'adsorption de Brunauer [3].

On rencontre dans la littérature encore le terme de « volumétrie d'adsorption » pour désigner la manométrie d'adsorption. Cet abus de langage a trait à l'histoire de la technique d'adsorption. En effet dans les années 50, pour appréhender la quantité de molécules d'adsorbable adsorbées, on utilisait des burettes de mercure pour faire varier le volume occupé par le gaz (figure3).

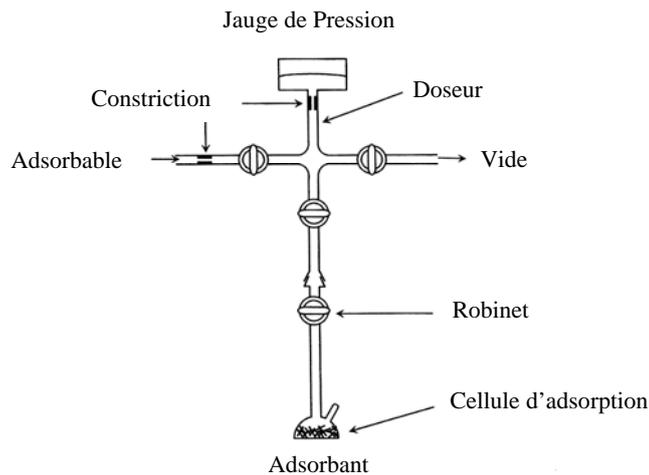


Figure 4 : Schéma d'un appareil de manométrie [3].

En manométrie, très généralement, les analyses sont réalisées à la température de 77 K c'est à dire à la température de l'azote liquide qui est le gaz le plus utilisé comme adsorbable. Il faut alors tenir compte que dans ce cas précis des gradients de températures peuvent exister le long de la cellule : la température de la partie supérieure de la cellule est très souvent plus élevée que celle de la partie inférieure. On étalonne dans ce cas précis, la cellule vide soumise ainsi aux mêmes gradients de température en fonction de sa pression (figure 5).

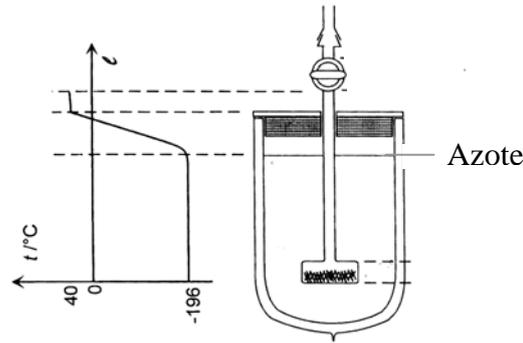


Figure 5 : Evolution de la température dans la cellule d'adsorption [3].

Il faut savoir qu'il existe d'autres montages beaucoup plus sophistiqués que ceux exposés ici, qui proposent soit par l'ajout de réservoirs ou de systèmes basés sur des jauges de pressions différentielles d'améliorer les mesures des quantités adsorbées en minimisant les erreurs expérimentales liées entre autres à celles des volumes morts [3].

A.I.4.2 La gravimétrie d'adsorption

➤ Le principe

Cette méthode consiste par des pesées successives à évaluer la quantité de molécules d'adsorbable adsorbées [17]. L'échantillon est balayé en continu par un flux de gaz chargé en molécules d'adsorbable. Dans les années 30, les balances utilisées étaient équipées de ressorts à l'extrémité desquels on plaçait la cellule contenant l'adsorbant. Ces balances sont encore employées dans certains cas, comme par exemple, lorsque l'on étudie des phénomènes d'adsorption où l'équilibre est très long à atteindre.

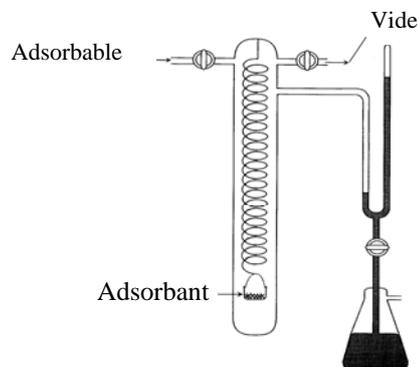


Figure 6 : La balance d'adsorption de McBain (1926) [3].

Toutefois depuis quelques années, ces balances à ressort sont remplacées par des balances électromagnétiques voir même des balances à quartz beaucoup plus précises.

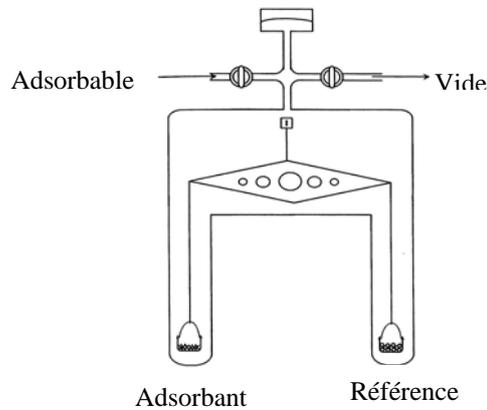


Figure 7 : Microbalance électronique d'adsorption [3].

On considère en règle générale que la gravimétrie d'adsorption est mieux adaptée à l'adsorption de vapeurs condensables à température ambiante tant que l'on considère que les condensations de vapeur incontrôlées sur les parois de la balance n'affectent pas les mesures.

Hormis la manométrie et la gravimétrie, il existe d'autres techniques expérimentales comme celle basée sur la calorimétrie qui permettent là encore de remonter aux quantités d'adsorbable adsorbées. Nous nous sommes limités ici à la description de celles que nous avons utilisées durant cette étude.

Comment alors choisir une méthode plutôt qu'une autre ? Pour répondre à une telle question, intéressons nous aux avantages et aux inconvénients de chaque méthode.

A.I.4.3 Les avantages et les inconvénients de la manométrie et de la gravimétrie

Ces deux techniques, comme on vient de le voir, permettent le tracé d'isothermes d'adsorption. Dans l'ensemble, elles ont sensiblement les mêmes avantages et les mêmes défauts. Les appareils actuellement commercialisés sont très autonomes.

Ils permettent tout deux également de tracer des isothermes complètes ($0 < P/P^{\circ} < 1$) en adsorption comme en désorption.

Toutefois, la manométrie d'adsorption est plus délicate à manipuler car elle nécessite de prendre en compte les risques liés à l'utilisation. Elle est idéale pour l'étude d'adsorption de gaz non condensables à température ambiante (N_2 , Ar, O_2 , Kr, CO, O_2 , ...).

Avec le krypton comme molécule sonde, il est possible de déterminer des isothermes d'adsorption d'adsorbants de très faible surface spécifique.

De surcroît, la manométrie est vraiment très bien adaptée pour des procédures discontinues et est dans la plupart des cas utilisée pour l'adsorption à des températures très basses (de l'ordre de l'azote liquide : 77K).

La gravimétrie s'accommode très bien avec des vapeurs condensables à température ambiante (eau, alcools, alcanes, benzène...). Contrairement à la manométrie, on ne rencontre plus d'appareil de gravimétrie équipé pour le tracé automatique des isothermes d'adsorption de diazote à 77K. En effet, l'absence de contact dans une balance entre l'échantillon et le cryostat environnant était à l'origine de trop grands gradients de températures et donc d'erreurs notamment pour les fortes pressions relatives.

Il existe également des problèmes de gradients de température en manométrie très souvent liés à la géométrie de la cellule.

On peut également rencontrer en manométrie comme en gravimétrie, suivant la nature de l'adsorbant des difficultés liées à de l'électricité statique.

Un point intéressant en gravimétrie contrairement à la manométrie, est qu'on peut aisément admettre que la pression dans l'enceinte de la balance est très peu influencée par l'adsorption vu le très petit volume du porte échantillon vis à vis de celui de la balance.

Durant cette étude, nous avons employé la gravimétrie et la manométrie pour respectivement étudier l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface de différents oxydes à des températures ne dépassant pas les 45°C et pour calculer des surfaces spécifiques par adsorption soit de diazote ou de krypton à 77K.

Toutefois, la technique que nous avons principalement utilisé est la chromatographie gazeuse inverse que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

A.II.1 Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI)

Les caractéristiques des surfaces (porosité, surface spécifique, énergies de surface...) des solides divisés sont devenues des données importantes requises pour, par exemple le développement de matériaux de très grandes puretés et donc à hautes valeurs ajoutées.

Toutefois on est très souvent surpris finalement par le peu de méthodes analytiques susceptibles d'évaluer ces propriétés de surface des poudres.

Ce sont les méthodes basées sur l'adsorption de molécules de gaz qui sont couramment employées pour obtenir de telles données. A partir d'une mesure soit de débit, de pression ou de masse suivant la technique utilisée, les quantités de molécules adsorbées sont facilement déterminées. Elles permettent d'accéder à une aire développée par le solide par unité de masse (la surface spécifique) mais aussi de nous renseigner sur la morphologie de la surface et plus particulièrement sur la porosité du solide.

Parmi les techniques de caractérisation de surface, citons la chromatographie gazeuse inverse, principale technique d'étude de ce mémoire. Cette méthode apparue dans les années 60 s'est révélée très efficace pour l'étude des propriétés de surfaces des solides divisés. A l'heure actuelle, plus de 30 % des articles publiés dans le domaine de la chromatographie ont trait à la CGI. De surcroît, on peut dénombrer de nombreux articles de CGI appliquée à des solides de divers domaines d'activité comme l'agroalimentaire [19-21], la chimie fine [22-28], la chimie macromoléculaire [29-32], la chimie minérale [33-38], les cosmétiques [39], la papeterie [40], la pétrochimie [41]...

Mais qu'est ce que la chromatographie gazeuse inverse ?

A.II.1.1 Les généralités

La chromatographie est une technique couramment employée pour séparer et analyser un mélange de constituants. Ceux-ci sont entraînés au travers d'une colonne constituée d'une phase dit stationnaire par un flux d'une phase liquide ou gazeuse dite phase mobile. Suivant la nature de la phase stationnaire et de la phase mobile, différents types de chromatographies peuvent être rencontrés (HPLC, CPG , ...).

En ce qui nous concerne, la CGI est basée sur l'adsorption de molécules de gaz. Le terme inverse signifie que la situation est inversée par rapport à la chromatographie analytique. En effet, en CGI les molécules injectées appelées molécules sondes (ou adsorbables pour les personnes qui font de l'adsorption ou solutés pour les chromatographistes) sont parfaitement identifiées. Quant à la phase stationnaire bien définie en chromatographie analytique, elle est constituée en CGI du solide à analyser. Les temps de rétention des sondes sont le reflet de leur interaction avec la surface du solide et permettent d'accéder aux propriétés physicochimiques de la surface de ce solide. L'hétérogénéité énergétique, la morphologie et la nature chimique de la surface peuvent influencer l'adsorption des molécules sondes. Toutefois les interactions

échangées entre la surface et les sondes dépendent fortement des quantités de molécules sondes injectées. C'est précisément ce qui distingue les deux méthodes employées en chromatographie gazeuse inverse, la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie et à concentration finie.

A.II.1.2 La Chromatographie Gazeuse Inverse en Dilution Infinie (CGI-DI)

En CGI-DI, les molécules sondes sont injectées en très faibles quantités si bien que les interactions sondes-sondes sont négligeables. Les quantités injectées ne suffisant pas à former une fraction notable de la monocouche à la surface du solide, la CGI-DI est appliquée sur le domaine représenté par la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption aux très faibles pressions relatives.

A.II.1.2.1 Les grandeurs expérimentales

Du point de vue expérimental, la grandeur mesurée est le temps de rétention t_R qui reflète le temps que la sonde met pour traverser la colonne. A partir de ce temps de rétention, on calcule le temps net de rétention t_N de la sonde qui est le temps de rétention auquel on a soustrait le temps mort de la colonne t_0 . Ce temps mort est déterminé par l'injection de molécules de méthane qui sont supposées ne pas s'adsorber sur le solide.

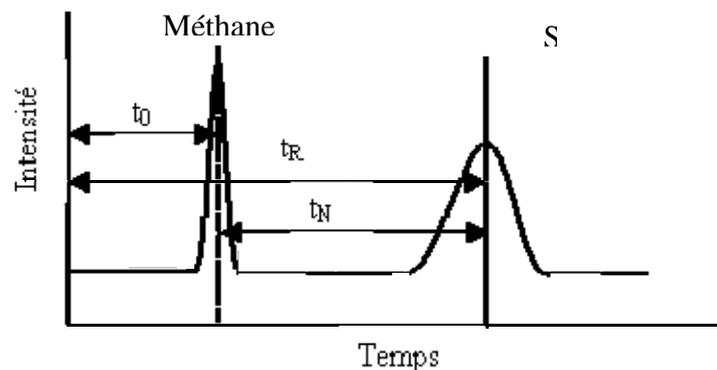


Figure 8 : Détermination du temps net de rétention t_N .

A partir du débit du gaz vecteur (hélium) corrigé D_C en sortie de colonne, le volume net de rétention V_N de la sonde injectée peut s'écrire :

$$V_N = D_C \times t_N \quad [\text{Eq. 8}]$$

Le volume corrigé D_C est calculé à partir de la relation suivante :

$$D_C = j \times D_m \times \frac{T_c}{T_{amb}} \times \frac{\eta(T_a)}{\eta(T_{col})} \quad [\text{Eq. 9}]$$

Avec j le coefficient de James Martin

D_m le débit mesuré

T_{col} et T_{amb} les températures respectives de la colonne et ambiante

$\eta(T)$ la viscosité du gaz vecteur à la température T

Le coefficient de James Martin tient compte de la compressibilité du gaz vecteur à l'intérieur de la colonne. Ce facteur [42] inférieur ou égal à 1 est calculé en tenant compte de la perte de charge de la colonne remplie du solide à étudier et de la pression de sortie admise comme égale à la pression atmosphérique.

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{\left(\frac{\Delta P + P_{atm}}{P_{atm}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\Delta P + P_{atm}}{P_{atm}}\right)^3 - 1} \quad [\text{Eq. 10}]$$

avec $\Delta P + P_{atm}$ la pression en entrée de colonne

et P_{atm} la pression en sortie soit la pression atmosphérique

La nature du solide, la masse de solide utilisée et le diamètre de la colonne font varier les pertes de charge d'une colonne.

On rencontre également assez souvent le volume spécifique de rétention V_G [43]. Ce volume est défini comme le volume de rétention normalisé à 1 gramme de solide et à une température de 0°C ; il est utile pour comparer des données obtenues sur des colonnes ayant des caractéristiques différentes. En effet, le débit mesuré est très souvent en CGI pris à la température ambiante T_{amb} qui diffère de celle de la colonne. Pour normaliser les mesures de débits réalisés aux différentes températures, on rapporte par convention tous les débits à la température de 0°C. La relation qui relie le volume spécifique au volume net de rétention s'écrit par conséquent :

$$V_G = V_N \times \frac{273,15}{T_{amb}} \times \frac{1}{m^S} \quad [\text{Eq. 11}]$$

avec V_N le volume net de rétention

m^S la masse de solide

T_a la température ambiante

En première approximation, le volume de rétention spécifique est indépendant :

- Du débit du gaz vecteur
- De la perte de charge
- De la masse de phase stationnaire
- De la nature du gaz vecteur et de sa pression

A.II.1.2.2 La thermodynamique appliquée à la CGI-DI

A.II.1.2.2.1 L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}

En dilution infinie, la loi de Henry qui stipule que la quantité de molécules adsorbées est proportionnelle à la surface totale de la phase stationnaire (A) lorsque la concentration du soluté tend vers zéro est appliquée.

$$V_N = A \times k' \quad [\text{Eq. 12}]$$

avec k' la constante de Henry ou constante de partage

A partir de l'équation 89 de l'annexe 1 et en considérant finalement que la constante k' est équivalente au coefficient d'équilibre thermodynamique de l'adsorption des molécules sondes à une constante x près (si les mesures prises sont effectuées dans l'état d'équilibre) alors il est possible d'écrire que :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K') = -RT \ln(xk') = -RT \ln(V_N) + C' \quad [\text{Eq. 13}]$$

avec C' une constante qui dépend de l'état de référence choisi.

La constante C' est égale à :

$$C' = -RT \ln\left(\frac{P_{atm}}{\Pi_0 \cdot S_{SP} \cdot m^S}\right) \quad \text{avec } S_{SP} \text{ la surface spécifique} \quad [\text{Eq. 14}]$$

On peut rencontrer dans la littérature deux états pris arbitrairement comme référence, celui de Kemball et Rideal, et de de Boer :

➤ Etat de référence de Kemball et Rideal (1946) [44]

Les deux auteurs ont supposé que le soluté adsorbé occupait un volume $A\delta$ où δ symbolisait l'épaisseur de la couche d'adsorbable adsorbé et que le soluté se comportait comme un gaz parfait. Ils en ont déduit pour une pression $P_{atm} = 1,013.10^5$ Pa, une température $T = 273,15K$ et une épaisseur de $\delta = 6 .10^{-10}$ m que la pression d'étalement de référence Π_0 était égale à $6,08 .10^{-5}$ N/m.

➤ Etat de référence de de Boer (1952)[45]

Dans ce second état de référence, la distance intermoléculaire dans l'état adsorbé égale à la distance moyenne entre deux molécules adsorbées dans l'état de référence thermodynamique tridimensionnel est pris en considération. Arbitrairement la distance prise comme référence est celle observée pour un gaz parfait, à 0°C sous une pression de 1 atmosphère. On en tire donc :

$$P_{atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa et } \Pi_0 = 3,38.10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$$

D'un point de vue pratique, on s'affranchit très souvent de la constante [46]. En effet les résultats expérimentaux ont permis de montrer qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le logarithme du volume de rétention net est une fonction linéaire du nombre n d'atomes de carbone du soluté pour n supérieur ou égal à 2 [43].

Certains auteurs préfèrent utiliser le volume spécifique de rétention pour le calcul de l'enthalpie libre d'adsorption, ce qui permet en effet de normaliser les résultats à un gramme de solide et à une température de 0°C et de pouvoir ainsi comparer les résultats pour différentes colonnes [47-49].

Dans cette étude, les enthalpies libres d'adsorption sont calculées à partir du volume spécifique de rétention (l'équation 11) tout en négligeant la constante C' .

A.II.1.2.2.2 L'enthalpie d'adsorption ΔH_S et entropie d'adsorption ΔS_{ads}

A partir du volume net de rétention mesuré à différentes températures, l'enthalpie d'adsorption en dilution infinie est donnée par la relation suivante [50] :

$$-\Delta H_s = -T^2 \frac{\partial(\frac{\Delta G_{ads}}{T})}{\partial T} = \frac{\partial(R \ln V_N)}{\partial(\frac{1}{T})} \quad [\text{Eq. 15}]$$

En considérant sur l'intervalle de température étudié que la variation de l'enthalpie d'adsorption est indépendante de la température, nous obtenons une variation linéaire de $R \ln(V_N)$ en fonction de $1/T$. A partir de la droite $R \ln(V_N) = f(1/T)$ et plus particulièrement de la pente de cette droite, on peut alors remonter à l'enthalpie d'adsorption.

Connaissant l'enthalpie et l'enthalpie libre d'adsorption d'une sonde et en appliquant l'équation 97 de l'annexe 1, nous pouvons en déduire l'entropie d'adsorption :

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_s}{T} - \frac{\Delta G_{ads}}{T} \quad [\text{Eq. 16}]$$

A.II.1.2.2.3 La composante dispersive de l'énergie de surface

Les énergies de surface γ_s d'un solide jouent un rôle prépondérant dans l'explication du phénomène d'adsorption et plus particulièrement de physisorption. Comme il a été expliqué dans les paragraphes I.2.1 et I.2.2, différentes forces d'interaction peuvent exister suivant la nature de la surface du solide mais également de la nature chimique de l'adsorbable.

L'énergie de surface peut être considérée comme la somme de deux composantes l'une liée aux forces dispersives (London) et l'autre aux forces spécifiques [51] :

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{SP} \quad [\text{Eq. 17}]$$

D'après les travaux de Fowkes [52], le travail d'adhésion W_a^D entre deux surfaces échangeant des interactions uniquement de type dispersif s'écrit :

$$W_a^D = 2\sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_L^D} \quad [\text{Eq. 18}]$$

Avec γ_s^D et γ_L^D respectivement les composantes dispersives de l'énergie de surface du solide et de la sonde.

Par conséquent, lorsque les molécules sondes injectées sont du type alcane, la variation de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_a° est égale à celle de l'enthalpie libre d'adsorption due aux forces de London ΔG_a^D :

$$\Delta G_a^\circ = \Delta G_a^D = N \cdot \sigma \cdot W_a^D \quad [\text{Eq. 19}]$$

avec σ l'aire de la molécule adsorbée

N le nombre d'Avogadro

Pour s'affranchir de l'état de référence, Dorris et Gray [53] ont montré que les enthalpies libres standard d'adsorption dues aux forces de London (injection de série de n-alcanes) varient linéairement avec le nombre d'atomes de carbone n de la molécule d'alcane. A partir de cette observation, il est aisé de calculer l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène à partir d'une injection de séries d'alcanes linéaires :

$$\Delta G_a(CH_2) = -RT \ln\left(\frac{V_N(n+1)}{V_N(n)}\right) \quad [\text{Eq. 20}]$$

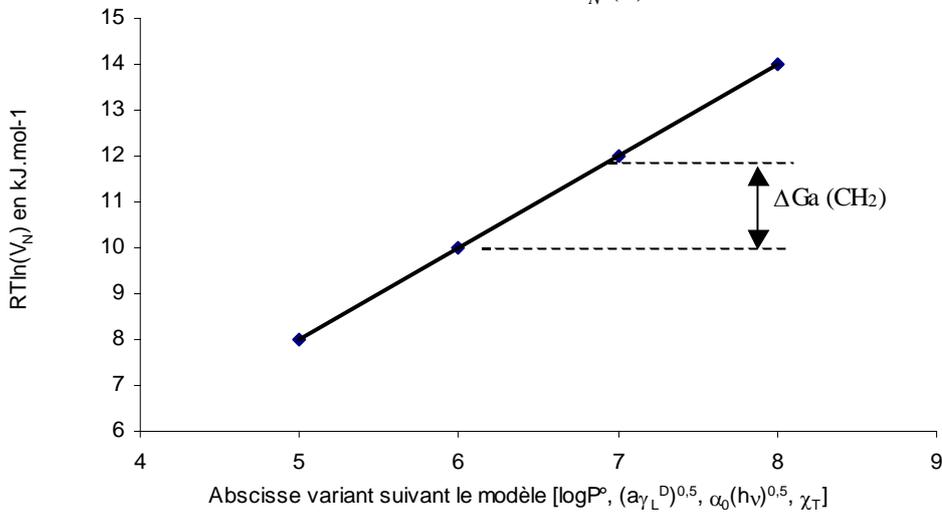


Figure 9 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes linéaires injectés.

Si on applique l'équation 19 pour un système composé de deux solides, l'un quelconque et le second formé uniquement de groupements méthylène (polyéthylène) on peut écrire :

$$\Delta G_{a(CH_2)} = N \cdot a_{(CH_2)} \cdot W_{a(CH_2)} \quad [\text{Eq. 21}]$$

$$\text{avec } W_{a(CH_2)} = 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_{CH_2}} \quad [\text{Eq. 22}]$$

et $a_{(CH_2)}$ estimée à $0,06\text{nm}^2$ [53]

γ_{CH_2} défini comme l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupements méthylène est donné par l'équation suivante :

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058(T - 20) \text{ avec } T \text{ la température en } ^\circ\text{C}$$

A partir des relations 21 et 22 on en déduit que la composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide s'exprime (en mJ /mol) par :

$$\gamma_s^D = \frac{(\Delta G_a(CH_2))^2}{4N^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} \quad [\text{Eq. 23}]$$

N'omettons pas toutefois que la méthode de Dorris et Gray est basée sur différentes hypothèses et ne s'applique pas, lorsque l'adsorbant n'est pas plan à l'échelle moléculaire et/ou lorsqu'il est énergétiquement hétérogène.

L'étude de l'adsorption de molécules linéaires d'alcane permet alors de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface.

Qu'en est il maintenant si nous injectons non plus des molécules d'alcane linéaires mais des molécules ramifiées ou cycliques ?

A.II.1.2.2.4 L'indice de morphologie

La surface d'un solide à l'échelle moléculaire est très rarement plane. En effet à la surface des solides existent très fréquemment des défauts de structures (marches cristallines, lacunes, joints de grain...), des molécules adsorbées polluantes, des fractures ou dislocation de la structure cristalline. Ces irrégularités de surface sont très souvent apparentées à des sites d'adsorption très actifs engendrant ainsi l'hétérogénéité énergétique de la surface.

Toutefois pour appréhender la surface d'un solide, les techniques existantes sont très souvent des techniques physiques relativement lourdes comme la diffraction des neutrons ou électrons lents (LEED) [54] ou la microscopie à champs proches (AFM, STM) [55-56]. La CGI-DI plus simple à mettre en œuvre apporte dans ce domaine, des renseignements forts utiles pour estimer la nanomorphologie de la surface d'un solide.

L'accessibilité de la surface d'un solide dépend fortement à la fois de la rugosité de la surface elle même mais également de l'encombrement stérique des molécules injectées. On imagine très aisément qu'une molécule cyclique ou ramifiée a tendance, par exemple à s'adsorber plus difficilement dans un pore qu'une petite molécule linéaire.

Pour rendre compte de ces effets de rugosité, deux indices de morphologie l' I_M et l' $I_M(\chi_T)$ ont été définis.

➤ L'indice de morphologie I_M

L'indice de morphologie I_M calculé à partir de l'injection de molécules sondes cycliques ou ramifiées représente le pourcentage de la surface accessible aux molécules ramifiées en tenant compte de leur encombrement [57].

$$I_M = 100 \times \frac{t_N \text{sol}(\text{ramifié})}{t_N \text{sol}(\text{linéaire})} \times \frac{t_N \text{Al30}(\text{linéaire})}{t_N \text{Al30}(\text{ramifié})} \quad [\text{Eq. 24}]$$

avec t_N le temps net de rétention sur le solide étudié et sur la silice Aérosil 130 pris comme solide de référence dont la surface est reconnue comme plane à l'échelle moléculaire.

D'un point de vue pratique, pour une température donnée, on mesure les temps de rétention d'une molécule d'alcane ramifié ou cyclique et d'une molécule linéaire comportant le même nombre d'atome de carbone, sur le solide étudié mais aussi sur le solide de référence. L'utilisation de solide de référence pour le calcul de cet indice limite le domaine d'application de cette relation. En effet, l' I_M tel qu'il est défini par l'équation 24 s'applique uniquement à des solides présentant la même chimie de surface que celui pris comme référence à savoir les silices et par extension les silicates. Il est nécessaire, dans le cas où le solide à étudier est de nature différente de la silice, de trouver un nouveau solide de référence plan à l'échelle moléculaire et de même nature chimique de surface que le solide à étudier. Il peut arriver que ce solide hypothétique n'existe pas.

Pour pallier ces limitations, il existe un autre indice de morphologie qui ne fait pas intervenir de solide de référence.

➤ L'indice de morphologie $I_M(\chi_T)$ [58]

Pour le calcul de l'indice $I_M(\chi_T)$, on attribue à une sonde ramifiée ou cyclique un nombre entier ou non d'atomes de carbone identique à celui que devrait comporter un alcane linéaire hypothétique qui interagirait avec la surface de la même façon. Ce nombre de carbone de l'alcane ramifié ou cyclique n'est autre que l'indice χ_T [59].

A partir des équations de calibration pour les indices de topologie des molécules apolaires et plus particulièrement de l'indice de Wiener W ($\chi_T = 1,8789W^{0,3271}$) [Eq. 25], il est possible de calculer ce paramètre χ_T .

Brendlé a proposé d'estimer la rugosité de surface d'un solide en comparant le χ théorique (χ_T) d'un alcane cyclique ou ramifié avec le χ expérimental (χ_{exp}).

$$I_M(\chi_T) = 100 \times \frac{(\chi_{\text{exp}} - \chi_T)}{\chi_T} \quad \text{où} \quad \chi_{\text{exp}} = \frac{\ln(t_N) - b}{a} \quad [\text{Eq. 26}]$$

L'indice χ_{exp} est calculé à partir du temps de rétention de la sonde cyclique ou ramifiée. Ce calcul s'appuie sur l'observation qu'en chromatographie, le temps de séjour d'une molécule à la surface d'un solide est proportionnel à l'exponentielle du nombre de carbone de cette molécule.

Les constantes a et b sont déterminées à partir de l'injection d'alcane linéaires en traçant $\ln(t_N)$ en fonction du nombre n d'atomes de carbone.

$$t_N = \exp(an + b) \quad [\text{Eq. 27}]$$

En appliquant cette relation aux alcanes linéaires, on détermine les coefficients a et b. Une fois les coefficients a et b déterminés à partir d'une série d'alcane linéaires, la relation 27 nous permet d'estimer les temps de rétention de sondes ramifiées ou cycliques. Ainsi, si les temps mesurés correspondent aux temps de rétention estimés, il est alors possible d'affirmer que la surface est plane à l'échelle moléculaire ou plus exactement que l'accessibilité des sondes ramifiées à la surface est équivalente à celle des alcanes linéaires (surface morphologiquement homogène). Dans le cas contraire, la surface du solide étudié n'est pas lisse.

En résumé, l' $I_M(\chi_T)$ représente la différence d'accessibilité à la surface de la sonde cyclique ou ramifiée par rapport à une sonde linéaire hypothétique de nombre de carbones équivalents.

L'injection de molécules apolaires (ramifiées ou non) permet donc d'obtenir des informations sur l'énergie de surface et plus particulièrement de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface mais également comme on vient de le voir d'estimer la rugosité et plus particulièrement la morphologie de surface d'un solide. Après l'injection de sondes alcanes linéaires ou cycliques, intéressons nous maintenant aux différents paramètres que l'on peut estimer en injectant des molécules polaires.

A.II.1.2.2.5 La composante spécifique de l'énergie de surface

Les interactions spécifiques ont très souvent comme origine, en l'absence d'interactions métalliques ou magnétiques et en négligeant les interactions de Debye et Keesom, des interactions de type acide base.

Expérimentalement, pour estimer ces enthalpies libres spécifiques d'adsorption, nous injectons des molécules acides ou basiques respectivement pour sonder le caractère basique ou acide de la surface du solide étudié. L'enthalpie libre d'adsorption mesurée correspond à la somme des interactions dispersives et spécifiques.

On a donc :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_a^D + \Delta G_a^{SP} \quad [\text{Eq. 28}]$$

A partir de la droite obtenue lors de l'injection de molécules sondes d'alcane linéaires, par simple différence entre l'énergie totale obtenue par injection de la sonde polaire et celle liée aux interactions dispersives échangées entre la surface du solide et la molécule sonde apolaire, nous pouvons estimer la composante spécifique.

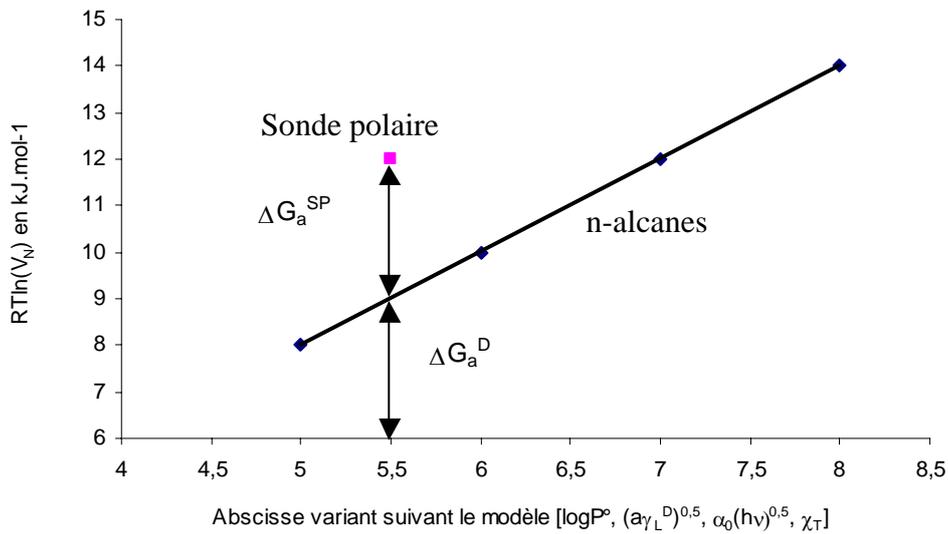


Figure 10 : Détermination de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique.

Quelque soit le modèle utilisé, la molécule sonde polaire est assimilée à une molécule hypothétique d'alcane qui échangerait les mêmes interactions dispersives. Cette molécule hypothétique peut être décrite par différents paramètres suivant le modèle exploité.

A.II.1.2.2.5.1 Modèle de Saint Flour et Papirer

Couramment employée, cette méthode [60] propose de caractériser les molécules sondes en utilisant le logarithme de leurs pressions de vapeur saturante ($\log(P^\circ)$) à la

température de la colonne. Le gros avantage de cette méthode vient de la facilité à accéder aux valeurs de pressions de vapeur saturante disponibles dans la littérature.

Il arrive toutefois que cette méthode pour des solides présentant par exemple de forts γ_S^D soit inapplicable car les enthalpies libres d'adsorption de molécules polaires sont en dessous de la droite des alcanes [59].

Selon Brendlé [59], cette sous-estimation de l'enthalpie libre totale d'adsorption remet en cause directement l'échelle de comparaison qui est appropriée pour comparer des sondes alcanes et pas pour des sondes polaires. En effet, toujours selon Brendlé les interactions spécifiques diminueraient les pressions de vapeur saturante des molécules polaires, ce qui entraînerait un décalage de ces sondes vers les faibles $\log(P^\circ)$ sur l'axe des abscisses.

A.II.1.2.2.5.2 Modèle de Schultz

Schultz et al. [61, 62] ont proposé d'utiliser la grandeur $\sigma (\gamma_L^D)^{0,5}$ comme échelle de comparaison où σ et γ_L^D représentent respectivement l'aire de la molécule adsorbée et la composante dispersive de l'énergie de surface de la sonde injectée. Cette méthode est à vrai dire basée sur l'expression du travail d'adhésion estimé par Fowkes.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + W_a^{SP} \quad [\text{Eq. 29}]$$

$$\Delta G_a = N \cdot \sigma \cdot W_a = 2N\sigma\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \Delta G_a^{SP} \quad [\text{Eq. 30}]$$

Toutefois la difficulté de cette méthode est d'accéder à l'aire de la molécule qui plus est, varie en fonction de la nature du solide sur lequel la molécule s'adsorbe et de la température.

A.II.1.2.2.5.3 Modèle de Donnet

La méthode proposée par Donnet [63], basée sur la polarisabilité des molécules sondes emploie comme échelle de comparaison le terme $\alpha_0 \sqrt{h\nu}$.

où : - α_0 est la polarisabilité de déformation autrement dit la capacité à la molécule sonde de se polariser pour créer un dipôle instantané.

- h et ν sont respectivement la constante de Planck et la fréquence électronique caractéristique de la sonde. L'inconvénient de cette méthode est d'accéder aux valeurs caractéristiques des molécules sondes utilisées. Elles ne sont disponibles que pour les plus courantes

A.II.1.2.2.5.4 Modèle de Brendlé

Dorris et Gray [64] ont été les premiers à démontrer la linéarité des enthalpies libres d'adsorption d'alcanes linéaires en fonction du nombre de carbone de l'alcane. Cette méthode se limitant aux sondes d'alcanes linéaires, Brendlé et al ont proposé d'utiliser, à la place du nombre de carbones, le paramètre χ_T [65]. Ce paramètre pour les sondes polaires se calcule comme pour les sondes apolaires à partir de l'équation 25 à la différence près que l'indice de Wiener change suivant la nature des hétéroatomes des molécules sondes. L'intérêt majeur de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de devoir recourir à des données difficilement accessibles.

Parmi toutes ces méthodes proposées, nous avons décidé dans cette étude d'utiliser le modèle de Brendlé pour estimer la composante spécifique de surface, à savoir d'utiliser le χ_T comme abscisse pour le calcul de l'enthalpie libre d'adsorption de molécules polaires.

Maintenant que nous venons de voir comment on accédait à la composante spécifique, étudions la méthode qui permet d'estimer quantitativement le caractère acide ou basique de la surface.

A.II.1.2.2.6 Les constantes d'acidité et de basicité de surface

Les interactions acide-base interviennent très fréquemment dans de nombreux phénomènes comme la dispersion d'un solide dans un milieu organique, la mouillabilité, la catalyse, le renforcement ou encore l'adhésion.

Pour quantifier ce genre d'interaction, il suffit d'injecter des molécules sondes acide ou basique au sens de Lewis permettant ainsi d'estimer l'enthalpie d'adsorption de ces molécules sondes. Toutefois, pour déterminer le caractère acide ou basique de la surface d'un solide, deux approches sont envisageables :

➤ L'approche de Drago (1965)

Ce modèle [66] relie l'enthalpie d'adsorption de la molécule sonde acide ou basique à un paramètre électrostatique E et à un paramètre covalent C défini pour le solide et la sonde.

$$-\Delta H^{AB} = E_A E_B + C_A C_B \quad [\text{Eq. 31}]$$

Où A et B représentent respectivement l'acidité et la basicité.

Le seul désavantage de cette approche est qu'elle ne tient pas compte du caractère amphotère possible des molécules sondes.

➤ L'approche de Gutmann (1966)

L'équation de Gutmann [67] relie l'enthalpie d'adsorption à deux paramètres qui symbolisent la capacité à la fois du solide et de la sonde à donner (DN) ou à accepter (AN) des électrons.

$$\Delta H = \frac{AN_1 DN_2}{100} + \frac{AN_2 DN_1}{100} = K_A DN_2 + K_B AN_2 \quad [\text{Eq. 32}]$$

où 1 et 2 représentent respectivement le solide et la sonde.

K_A et K_B les paramètres acide et basique du solide.

Les paramètres AN_2 et DN_2 sont connus et sont facilement accessibles dans la littérature (Annexe 2).

La transformée linéaire de l'équation 32 permet de calculer les deux paramètres K_A et K_B .

$$-\frac{\Delta H^{SP}}{AN_2} = \frac{DN_2}{AN_2} K_A + K_B \quad [\text{Eq. 33}]$$

Contrairement à l'approche de Drago, cette approche peut s'appliquer à des systèmes amphotères ; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle ce modèle est le plus employé surtout en CGI-DI.

La CGI-DI est une méthode de caractérisation de surface qui comme on vient de le voir dans les chapitres précédents, permet suivant la nature de la molécule sonde injectée de remonter à différents paramètres thermodynamiques comme les composantes dispersive ou spécifique de l'énergie de surface, les enthalpies libres d'adsorption, les enthalpies d'adsorption, les entropies d'adsorption, les indices de morphologie et les constantes d'acidité et de basicité de surface.

Toutefois cette méthode atteint ses limites lorsque le solide est énergétiquement hétérogène ; en effet l'adsorption de très faibles quantités de molécules sondes injectées a tendance à avoir lieu uniquement sur les sites les plus actifs. Nous verrons plus tard dans cette étude comment pallier ces limitations.

Néanmoins la chromatographie gazeuse inverse ne se limite pas à la dilution infinie. Comme nous l'avons déjà exposé, il existe également la chromatographie gazeuse inverse à concentration finie qui se décline en deux méthodes expérimentales, à savoir l'analyse par élution et l'analyse frontale.

A.II.1.3 La Chromatographie Gazeuse Inverse à Concentration Finie (CGI-CF)

En dilution infinie, comme nous venons de le voir, les molécules sondes injectées en très faible quantité ne recouvrent qu'une partie limitée de la surface. Le temps de rétention est une fonction complexe du nombre de sites d'adsorption, de leur énergie d'interaction et de leur rayon de capture. Dans le cas de solide énergétiquement hétérogènes, le cas le plus fréquent, les sites les plus énergétiques vont contribuer majoritairement au phénomène de rétention et donc au temps de rétention. Ce dernier reflétera majoritairement les interactions entre ces sites les plus énergétiques et la sonde.

En concentration finie, les quantités injectées étant plus importantes, tous les sites énergétiques contribueront à l'adsorption des molécules sondes. Toute la surface étant accessible, il est possible en faisant varier le taux de recouvrement de tracer les isothermes d'adsorption d'un grand nombre de molécules organiques. Ainsi, les fonctions de distribution des sites énergétiques de surface du solide étudié pourront ainsi être déduites et l'hétérogénéité énergétique de surface de ce solide quantifiée.

Comment à partir soit d'une injection de soluté (méthode de l'élution du point caractéristique « ECP ») [42] ou à partir d'un front de soluté (méthode de l'analyse frontale) [42], pouvons nous appréhender le tracé de l'isotherme d'adsorption de ce soluté ?

A.II.1.3.1 Détermination d'isotherme d'adsorption à partir d'un chromatogramme

Il est possible d'établir à partir de l'équation bilan massique de la colonne chromatographique, la relation existant entre la quantité adsorbée et la pression relative de l'adsorbable (annexe 3) :

$$n_m^a = \frac{D_c}{m^s RT} \int_0^P t_N dP = \frac{D_c}{m^s} \int_0^c (t_R - t_0) dc \quad [\text{Eq. 34}]$$

avec D_c le débit corrigé en sortie de colonne,
 t_N le temps net de rétention.

La dérivée de l'isotherme est donc proportionnelle au temps net de rétention des molécules sondes. Nous allons décrire dans le paragraphe suivant, les méthodes (l'élution du point caractéristique ECP et l'analyse frontale) que nous avons utilisées en concentration finie pour aboutir aux tracés d'isothermes d'adsorption.

A.II.1.3.2 La concentration finie : l'élution du point caractéristique ECP

A.II.1.3.2.1 Le principe

Cette méthode consiste à injecter quelques microlitres de molécules sondes à l'état liquide afin d'analyser le front diffus du pic chromatographique. Lors de l'injection de quantités croissantes de molécules sondes, nous observons très fréquemment la superposition des fronts diffus comme le montre la figure 11.

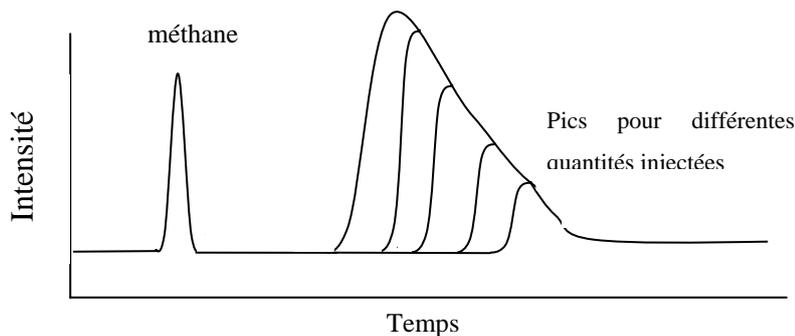


Figure 11 : Forme des fronts des pics chromatographiques suivant les quantités injectées.

Cette caractéristique est propre aux isothermes de type II.

Suivant la forme des fronts des pics chromatographiques, Conder [42] a montré qu'il était possible de remonter aux types d'isothermes d'adsorption.

A.II.1.3.2.2 Détermination de l'isotherme d'adsorption en CGI-CF par l'ECP

Comme le montre l'équation 34, la quantité de molécules adsorbées est reliée au temps de rétention et à la concentration de soluté c .

Or pour un détecteur donné, la concentration de soluté est proportionnelle à la hauteur du pic h' :

$$c = k'' \times h' \quad [\text{Eq. 35}]$$

où k'' est une constante propre au détecteur.

Le volume libre de la colonne V_0 et le volume de rétention V_N sont donnés par les relations suivantes : $V_0 = D_s \times t_0$ et $V_N = D_s \times t_R$

Le terme D_s représente le débit du gaz vecteur à la température de la colonne. Dans notre cas, la mesure étant réalisée avec un débitmètre à bulle de savon au niveau du détecteur à température ambiante, il est nécessaire de corriger ce débit mesuré afin d'accéder au débit réel du gaz traversant la colonne à la température de cette colonne.

$$D_s = D_m \times \frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{amb}})}{P_{\text{atm}}} \times \frac{T_{\text{col}}}{T_{\text{amb}}} \times j \times \frac{\eta(T_{\text{amb}})}{\eta(T_{\text{col}})} \quad [\text{Eq. 36}]$$

Avec j le facteur correctif de compressibilité du gaz vecteur, $P_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{amb}})$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante et D_m le débit mesuré au débitmètre à bulle de savon en cm^3/s .

Le débit D_C se transforme donc en D_s (utilisation du débitmètre à bulle) dans toutes les relations précédemment citées.

En s'appuyant sur les relations 34 et 36, on obtient donc que la quantité adsorbée n_m^a pour un point de l'isotherme s'écrit :

$$n_m^a = \frac{D_s}{m^s} \int_0^c (t_R - t_0) dc = \frac{k'' D_s}{m^s} \int_0^{h'} (t_R - t_0) dh' = \frac{D_s k'' S_p}{m^s} \quad [\text{Eq. 37}]$$

avec $S_p = \int_0^{h''} (t_R - t_0) dh'$ autrement dit égale à la surface ABCE avec $t_R^h < t_R < +\infty$ et t_R^h

le temps de rétention au maximum du pic h'' .

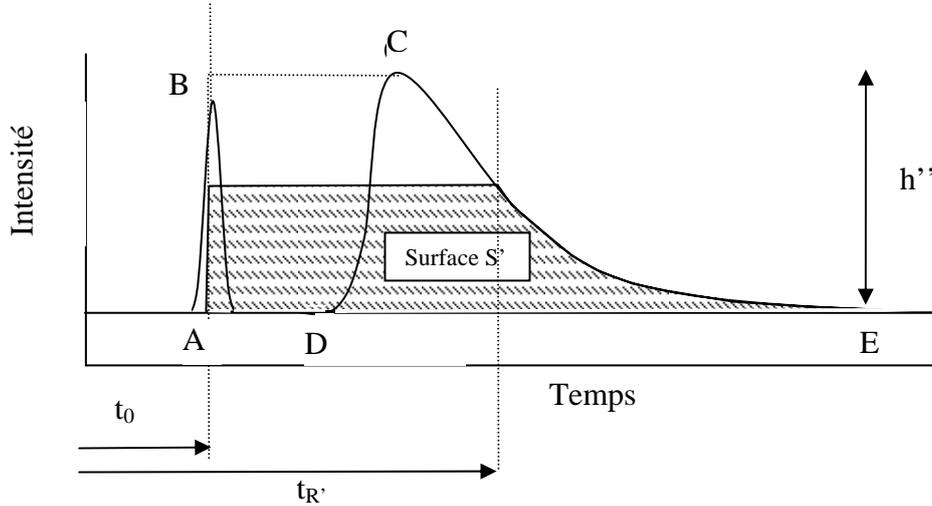


Figure 12 : Principe de la mesure de la surface S' pour un point caractéristique du chromatogramme.

Pour une injection de quantité $q_i = n_1^a$ de soluté, on peut écrire que :

$$q_i = n_1^a = n_m^a \times m^S \quad [\text{Eq. 38}]$$

En supposant que la réponse du détecteur k'' soit proportionnelle à la concentration en molécule sonde, on a en appliquant les équations 37 et 38 :

$$k'' = \frac{n_1^a}{D_S S_{pic}} \quad [\text{Eq. 39}]$$

avec S_{pic} l'aire DCE

A partir de l'équation 37 et l'équation 39, on en déduit que la quantité adsorbée peut s'exprimer par la relation suivante :

$$n_m^a = \frac{q_i \times S_p}{S_{pic} \times m^S} \quad [\text{Eq. 40}]$$

La pression partielle du soluté correspondant à la quantité adsorbée s'écrit :

$$P = \frac{c \times R \times T_{col}}{10^3 M} \quad [\text{Eq. 41}]$$

P en mmHg, T en °K, c en g/cm³, M en mol/g, R=62359 cm³.mmHg.K⁻¹.mol⁻¹

$$\text{avec } c = k''h' = \frac{q_i \times h'}{S_{pic} \times D_s}$$

M la masse molaire du soluté

R la constante des gaz parfait

Cette technique de détermination d'isotherme d'adsorption est facile à mettre en place et extrêmement rapide par rapport aux techniques classiques statiques d'adsorption.

A.II.1.3.3 La concentration finie : l'analyse frontale

A.II.1.3.3.1 Le principe

Parmi les méthodes chromatographiques permettant de déterminer les isothermes d'adsorption, l'analyse frontale est sûrement la plus précise [68].

Elle consiste à envoyer alternativement soit un gaz vecteur pur soit un mélange gaz vecteur/soluté à une concentration fixée et constante de soluté vers la colonne. Dans un premier temps, le passage du gaz vecteur au mélange se traduit par l'apparition d'un front d'adsorption, puis lorsque l'équilibre thermodynamique d'adsorption/désorption des molécules de solutés dans la phase stationnaire est atteint, le signal se stabilise pour finalement former un plateau.

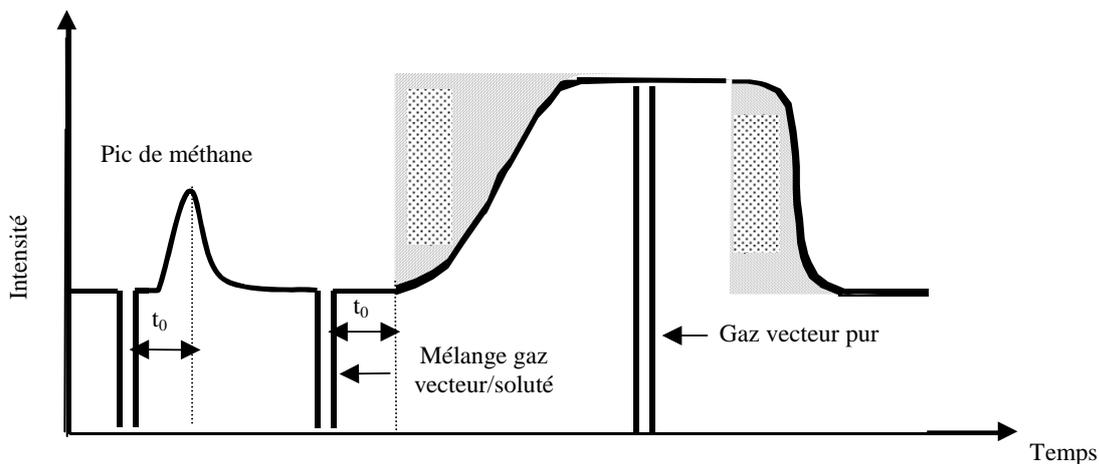


Figure 13 : Chromatogramme en analyse frontale : mesure des aires d'adsorption et de désorption S_{ads} et S_{des} .

Lorsque ce plateau est atteint, on renvoie du gaz vecteur pur. On peut suivre alors un front de désorption qui reflète le départ progressif des molécules adsorbées à la surface du solide contenu dans la colonne. Si toutes les molécules se sont désorbées alors le signal revient à la ligne de base initiale, si toutefois on est dans le cas de la physisorption. Il pourrait y avoir un retour à la ligne de base sans forcément que toutes les molécules soient sorties de la colonne si de la chimisorption se produit.

A.II.1.3.3.2 Détermination d'isotherme d'adsorption par CGI-CF en analyse frontale

Les quantités de molécules adsorbées et désorbées sont proportionnelles respectivement aux aires des fronts d'adsorption S_{ads} et de désorption S_{des} . Comme nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, ces quantités peuvent s'écrire sous la forme :

$$n_{m'}^a = \frac{D_S k'' S_{ads}}{m^S} \text{ avec } k'' = \frac{C_S}{h} \text{ et } C_S \text{ la concentration en soluté en sortie de colonne}$$

À température constante, en posant P_e la pression en entrée de colonne, P_{atm} la pression de sortie de colonne et C_e la concentration d'adsorbat, on peut écrire :

$$C_s = \frac{P_{atm} \times C_e}{P_e} \quad [\text{Eq. 42}]$$

Si on suppose que le gaz vecteur (ici l'hélium) se comporte avec les vapeurs du soluté comme un gaz parfait alors la concentration en entrée de colonne du soluté à la température du four (T_{col}) est donnée par :

$$C_e = \frac{P_{sat}}{R \times T_{col}} \quad [\text{Eq. 43}]$$

avec P_{sat} la pression de vapeur du soluté.

Quant à la pression d'entrée de colonne P_e , elle peut être obtenue à partir de la pression atmosphérique et de la perte de charge ΔP de la colonne :

$$P_e = P_{atm} + \Delta P \quad [\text{Eq. 44}]$$

En tenant compte des équations 43 et 44, l'équation 42 peut s'écrire :

$$C_s = \frac{P_{atm} \times P_{sat}}{RT_{col}} \times \frac{1}{(P_{atm} + \Delta P)} \quad [\text{Eq. 45}]$$

Avec $R = 62,358 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ si les pressions sont exprimées en mm Hg

La relation explicitant la quantité adsorbée en fonction de la surface S_{ads} peut alors s'écrire :

$$n_{m'}^a = \frac{1}{(m^s \times h')} \times S_{ads} \times D_s \times \frac{P_{atm}}{P_{atm} + \Delta P} \times \frac{P_{sat}}{R \times T_{col}} \quad [\text{Eq. 46}]$$

La pression relative du soluté quant à elle, est proportionnelle à la pression de ce dernier dans le saturateur, à la perte de charge de la colonne et à la pression atmosphérique.

$$\frac{P}{P^o} = \frac{P_{sat}}{P^o} \times \frac{P_{atm}}{(P_{atm} + \Delta P)} \quad [\text{Eq. 47}]$$

Connaissant alors le nombre de molécules de soluté adsorbées et la pression relative de ce soluté correspondant, on est alors en mesure de tracer l'isotherme d'adsorption.

Durant cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'interface vapeur d'eau / solide. Pour parvenir à étudier en analyse frontale cette interface, nous avons dû concevoir un système de générateur d'humidité couplé au chromatographe que nous décrirons dans le chapitre suivant.

A.II.1.3.4 Détermination des fonctions de distribution énergétique des sites d'adsorption

A.II.1.3.4.1 L'hétérogénéité énergétique de surface

L'hétérogénéité énergétique de surface d'un solide est une notion très difficilement mesurable qui intervient de manière prépondérante dans le mécanisme de l'adsorption. L'origine de cette hétérogénéité énergétique de surface est très souvent liée à de multiples paramètres. La nature chimique de surface, la densité de groupements fonctionnels peuvent engendrer une hétérogénéité énergétique, mais aussi les défauts de structures ainsi que les molécules polluantes adsorbées à la surface. Autrement dit, la nature hétérogène de la surface des solides est liée au vécu du solide [69] qui débute dès sa fabrication (traitements thermiques, refroidissement, frittage) jusqu'au moment où il est analysé (stockage, échantillonnage...).

Tous ces paramètres qui engendrent l'hétérogénéité sont susceptibles d'influencer la capacité d'interaction du solide avec les molécules sondes. Il est évident que les propriétés superficielles d'un solide sont indirectement dictées par l'hétérogénéité énergétique.

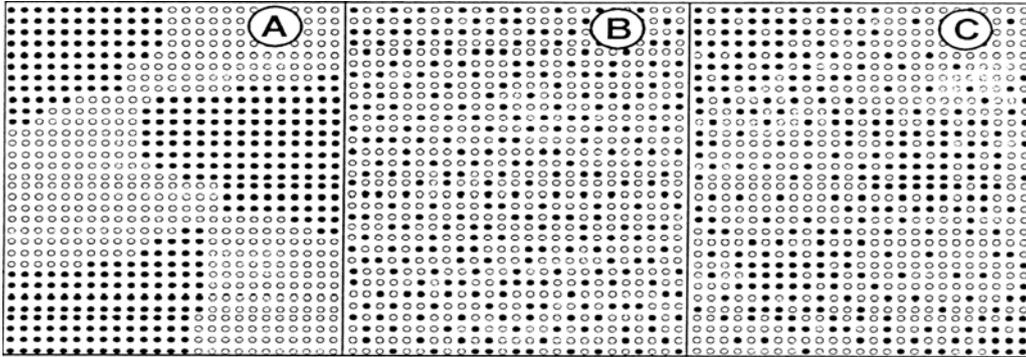


Figure 14 : A modèle patchwork, B modèle aléatoire, modèle intermédiaire [70].

On peut rencontrer dans la littérature, deux modèles topographiques de surfaces hétérogènes qui peuvent représenter assez bien la surface des solides.

Le premier modèle dit du patchwork proposé par Ross et Olivier [70] considère que la surface d'un solide énergétiquement hétérogène est constituée d'un nombre fini de groupements homogènes de dimension finie. Chaque domaine est alors caractérisé par une énergie d'adsorption propre et sa taille est largement supérieure à celle de la molécule sonde. Ce modèle semble bien adapté pour des solides cristallins.

Le second modèle proposé par Hill [71] se base quant à lui sur l'hypothèse que les sites d'adsorption de différentes énergies sont répartis aléatoirement à la surface du solide. La probabilité qu'une molécule s'adsorbe sur un site actif est identique, quelque soit l'endroit où l'on se trouve à la surface. Ce modèle est généralement employé pour des solides amorphes.

Toutefois, il est très probable que les surfaces des solides hétérogènes soient en fait intermédiaires entre les deux modèles proposés.

Comment estimer l'hétérogénéité d'un point de vue microscopique ?

Pour cela, nous pouvons calculer des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption. Ces fonctions de distribution permettent de mesurer le nombre de sites d'adsorption auquel est attribuée une énergie d'adsorption donnée [72-75].

A.II.1.3.4.2 L'énergie des sites d'adsorption ε_c

En négligeant les interactions existant entre deux molécules voisines adsorbées, la pression d'équilibre P'' entre la phase gaz non adsorbée et les molécules adsorbées, dans le cas d'adsorption de type de Langmuir, est donnée par la relation suivante :

$$P'' = (2\pi mKT)^{1/2} \times \frac{k_{-1}}{\sigma'} \times \exp\left(\frac{-\varepsilon_c}{RT}\right) \times \frac{\theta'}{1-\theta'} \quad [\text{Eq. 48}]$$

avec m la masse d'une molécule

K la constante de Boltzmann

θ' isotherme locale

T la température

k_{-1} la constante cinétique de désorption

σ' le coefficient de condensation qui est égale à la fraction du nombre de molécules frappant la surface et possédant l'énergie d'activation nécessaire pour s'adsorber

A.II.1.3.4.3 Isotherme globale et locale

En appliquant le modèle « patchwork », il est alors possible d'estimer que l'isotherme globale est la somme des contributions de chaque isotherme locale correspondant à chacun des domaines énergétiques des sites d'adsorption.

En pondérant chaque isotherme locale, par un terme correspondant au nombre de sites d'adsorption de même énergie pour tous les domaines, nous pouvons écrire que :

$$N(P_m, T) = N_0 \sum_{i=1}^p \theta^i(P_m, T) \chi(i) \quad [\text{Eq. 49}]$$

où $N(P_m, T)$ est l'isotherme d'adsorption mesurée.

N_0 le nombre total de sites d'adsorption.

$\theta^i(P_m, T)$ le taux de recouvrement relatif des sites du i ème domaine (isotherme locale d'adsorption).

$\chi(i)$ le nombre de sites du i ème domaine.

p le nombre de domaines homogènes pour décrire la surface du solide étudié.

D'un point de vue purement physique, les distributions des énergies d'adsorption sont exprimées par une distribution discrète. Vu la densité du spectre d'adsorption, il est toutefois possible d'approximer cette distribution par une fonction continue.

$$N(P_m, T) = N_0 \int_{\varepsilon_C^{mi}}^{\varepsilon_C^{\max}} \theta^i(\varepsilon_C^i, P_m, T) \chi(\varepsilon_C^i) d\varepsilon_C \quad [\text{Eq. 50}]$$

Concernant les isothermes locales, elles sont définies, en règle générale, comme des isothermes de type de Langmuir (adsorption en monocouche) c'est à dire que l'on écrit :

$$\theta^i(P_m, T) = \frac{BP_m}{1 + BP_m} \text{ avec B la constante de Langmuir}$$

Il existe toutefois d'autres isothermes locales comme celles de BET, FFG, Volmer, Hill de Boer ou encore Kiselev qui ne seront pas développées ici.

A partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, il est couramment proposé de prendre comme pression caractéristique de l'isotherme, la pression P_C qui est représentée par le point d'inflexion de la courbe $\theta^i(P_m, T) = f(\log P_m)$. Cette pression correspond à la probabilité que le site soit recouvert à 50%.

A la pression P_C , l'équation 50 peut s'écrire :

$$P_C = (2\pi mKT)^{1/2} \times \frac{k_{-1}}{\sigma'} \times \exp\left(\frac{-\varepsilon_C}{RT}\right) \quad [\text{Eq. 51}]$$

Par conséquent, l'énergie d'adsorption caractéristique à la pression P_C du ième domaine est égale à :

$$\varepsilon_C^i = -RT \ln\left(\frac{P_C^i}{A'}\right) \quad [\text{Eq. 52}]$$

avec A' une constante qui tient compte entre autre des interactions intermoléculaires. Hobson a proposé, en admettant que la seule perte d'énergie cinétique de la molécule provient de l'adsorption, que la constante A' soit proportionnelle à la température et à la masse molaire de la molécule [76].

$$A' = 1,76.10^4 .(MT)^{1/2} \quad [\text{Eq. 53}]$$

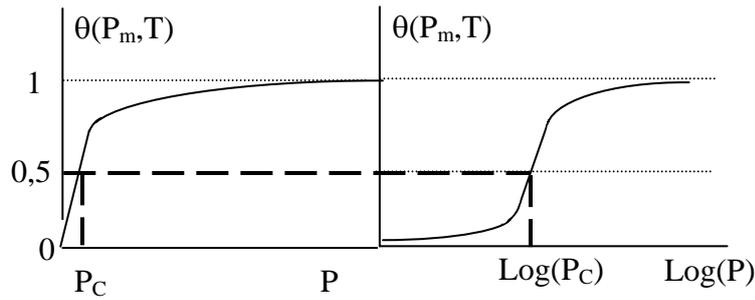


Figure 15 : Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale de Langmuir en fonction de P et du log (P).

D'un point de vue mathématique, la résolution de l'intégrale 52 est une tâche ardue qui admet qu'une seule solution à la condition que les isothermes locales soient modélisées par une fonction escalier.

A.II.1.3.4.4 L'approximation de la Condensation (CA)

Cette approximation [77-79] adoptée par Roginsky (1944) suppose que lorsque la pression mesurée est inférieure à la pression caractéristique, la probabilité d'occupation d'un site est nulle, par contre au dessus de cette pression elle est égale à 1 et à $1/2$ lorsqu'elles sont égales.

$$\theta_{CA}(\varepsilon_C, P_m, T_m) = 0 \quad \text{si } P_m < P_C$$

$$\theta_{CA}(\varepsilon_C, P_m, T_m) = 1/2 \quad \text{si } P_m = P_C$$

$$\theta_{CA}(\varepsilon_C, P_m, T_m) = 1 \quad \text{si } P_m > P_C$$

En d'autres mots, les molécules sondes sont adsorbées quand leur énergie d'adsorption est plus basse que celle du site (ε_C) et nulle dans le cas où elle est supérieure à ε_C .

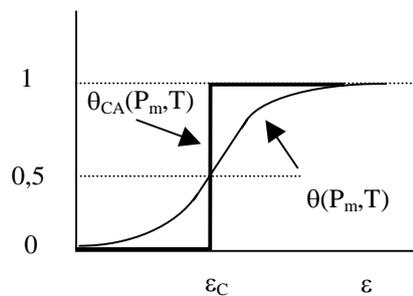


Figure 16 : représentation des fonctions $\theta_{CA}(P_m, T)$ et $\theta(P_m, T)$ en fonction de l'énergie d'adsorption.

L'approximation de la condensation nous amène à écrire :

$$N(P_m, T) = N_0 \int_0^{\varepsilon_C} \theta_{CA}^i(\varepsilon_C^i, P_m, T) \chi_{CA}(\varepsilon_C^i) d\varepsilon_C + N_0 \int_{\varepsilon_C}^{+\infty} \theta_{CA}^i(\varepsilon_C^i, P_m, T) \chi_{CA}(\varepsilon_C^i) d\varepsilon_C = N_0 \int_{\varepsilon_C}^{+\infty} \chi_{CA}(\varepsilon_C^i) d\varepsilon_C$$

[Eq. 54]

En intégrant, et en supposant que le nombre de sites d'énergie infinie est nul, on obtient :

$$N(P_m, T) = -N_0 X_{CA}(\varepsilon_C) \quad \text{[Eq. 55]}$$

avec X_{CA} la primitive de la fonction de distribution

En dérivant, nous pouvons réécrire l'équation 56 :

$$\frac{dN(P_m, T)}{d\varepsilon_C} = -N_0 \chi_{CA}(\varepsilon_C) \quad \text{[Eq. 56]}$$

qui peut également s'exprimer en tenant compte de la pression mesurée :

$$\chi_{CA}(\varepsilon_C) = \frac{P_m}{N_0 RT} \frac{dN(P_m, T)}{dP_m} \quad \text{[Eq. 57]}$$

La fonction de distribution des énergies d'adsorption dans l'approximation de la condensation (FDCA) est donc reliée directement à la dérivée première de l'isotherme.

Pour s'acquitter de la formation de multicouches, opérant à des taux de recouvrement élevés qui sont supposées ne pas exister selon le modèle de Langmuir, il est recommandé d'appliquer une correction qui relie l'équation BET à celle de Langmuir. La fonction de distribution des énergies ne dépend plus de la pression mesurée mais de la pression de la sonde corrigée de l'adsorption multicouches P' [80].

$$\chi_{CA}(\varepsilon_C) = \frac{P'}{N_0 RT} \frac{dN(P', T)}{dP'} \quad \text{[Eq. 58]}$$

A.II.1.3.4.5 Approche différentielle de la correction multicouches

Cette approche [81] est similaire à celle proposée précédemment à la différence près que la correction liée à la formation de multicouches est réalisée sur le terme de la dérivée de l'isotherme.

La dérivée de l'isotherme corrigée de l'adsorption multiple peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial N'}{\partial P'} = (1-x)^3 \frac{\partial N}{\partial P_m} - (1-x)^2 \frac{N}{P_o} \quad \text{[Eq. 59]}$$

$$\text{avec } x = \frac{P_m}{P^0}$$

P^0 la pression de vapeur saturante de la sonde à la température T

N' l'isotherme d'adsorption corrigée

La fonction de distribution des énergies peut finalement s'exprimer :

$$\chi_{CA}(\varepsilon_C) = N_0 \cdot P_m (1-x) \left[(1-x)^3 \frac{\partial N}{\partial P_m} - (1-x)^2 \frac{N}{P_o} \right] \quad [\text{Eq. 60}]$$

Cette approche est la plus appropriée pour de la détermination de la FDCA en CGI-CF car il n'est pas nécessaire d'effectuer des opérations de lissage et de déconvolution.

Il existe toutefois une autre approximation qui décrit la FDCA sous la forme d'une série de Taylor.

A.II.1.3.4.6 L'approximation de Rudzinski et Jagiello

L'approximation de la condensation [74, 80, 82] est valable pour des faibles températures comme le montre la figure 17. Les températures usuellement employées en chromatographie gazeuse inverse sont supérieures à 40°C pouvant atteindre des températures de l'ordre de 350°C.

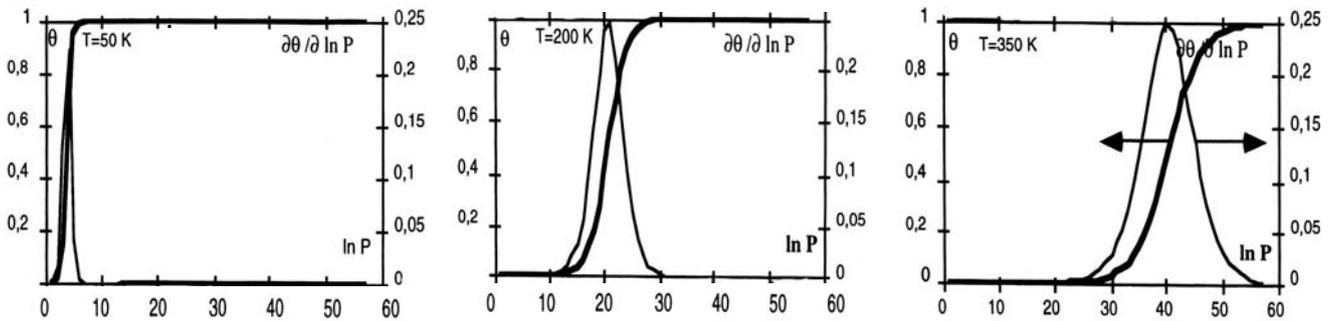


Figure 17 : Evolution de la fonction $\theta(\varepsilon_C, P_m, T)$ en fonction de $\ln(P_m)$ à différentes températures.

A ces températures élevées Rudzinski et Jagiello ont constaté que la dérivé de l'isotherme locale s'annule très rapidement pour des énergies d'adsorption proches de l'énergie caractéristique ε_C du site d'adsorption. En cela, ils ont proposé d'exprimer la fonction de distribution $\chi_{CA}(\varepsilon_C)$ sous la forme de son développement limité autour de ε_C .

$$\chi(\varepsilon_C) = \chi^0(\varepsilon) + (\varepsilon_C - \varepsilon)\chi'(\varepsilon) + \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon)^2}{2!}\chi''(\varepsilon) + \dots + \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon)^n}{n!}\chi^{(n)}(\varepsilon) \quad [\text{Eq. 61}]$$

Après plusieurs simplifications de ce développement limité et à partir des dérivés paires de $\chi_{CA}(\varepsilon_C)$ de la FDCA, il ont abouti à la relation suivante :

$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{2j}(\varepsilon) \quad [\text{Eq. 62}] \quad \text{avec } b_0=1 \text{ et } b_{2j} = (-1)^j \cdot \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$$

Pour appliquer cette relation, Balard a conçu un programme qui permet à la fois de réaliser des dérivations multiples mais aussi de séparer la contribution du signal de celle du bruit de fond. Ce programme est basé sur un lissage de la FDCA par une série de Fourier.

On vient de voir que la chromatographie gazeuse inverse est une technique d'adsorption puissante qui permet suivant les quantités de molécules sondes injectées de calculer les paramètres thermodynamiques classiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption et les fonctions de distribution des sites énergétiques de surface.

A.II.1.4 Etat de l'art sur les travaux d'adsorption de vapeur d'eau en CGI

De nombreuses expériences montrent que l'eau adsorbée joue très souvent un rôle prépondérant sur l'évolution des propriétés physicochimiques de surface. Hancock et Al. [83] ont découvert, par exemple sur des sucres amorphes utilisés très souvent comme excipients qu'à partir de taux d'humidités élevés (>30% HR), les zones amorphes cristallisaient. L'eau agit tel un catalyseur pour la cristallisation en abaissant la barrière énergétique liée à l'accroissement du cristal. Smith et al. [84], à partir de résultats obtenus par CGI-CF en sont arrivés à la même conclusion.

Thielmann et Al. [85] ont montré également, en s'appuyant sur des résultats obtenus en CGI-DI, que la température de transition vitreuse du maltose variait en sens inverse de l'augmentation de l'humidité relative.

Tableau 2 : Evolution des températures de transition vitreuse du maltose en fonction du taux d'humidité relative [85].

Humidité relative (%)	Tg (K)
0	361,6
5	348,6
10	338,8
15	332,5

Beaucoup d'autres auteurs ont mené des études sur des produits agroalimentaires. On peut par exemple citer Riganakos et Al. [86] qui ont étudié par des techniques différentes d'adsorption (gravimétrie, CGI), l'influence du traitement thermique sur des isothermes d'eau sur différentes farines [87-88]. Ils ont montré que la capacité des farines à adsorber de l'eau est relative à leur concentration en amidon (constituant majoritaire et hydrophile de la farine de blé). De plus, ils ont constaté que lorsque la température du traitement thermique augmentait, les farines avaient tendance à moins adsorber d'eau. De tels résultats seraient attribués à des changements structuraux des protéines contenues dans ces farines (dénaturation, pontage) [88-89].

D'autres solides beaucoup plus complexes comme la peau et la pulpe de kaki [90], l'amidon de graine de quinoa [91] ou d'amande [92] ont également fait l'objet de recherches. Il a été ainsi permis par des études d'isotherme d'adsorption d'eau, obtenues par gravimétrie, d'estimer par exemple l'énergie requise pour le séchage afin d'optimiser les procédés alimentaires de séchage.

Dans un autre secteur d'activité, Dorris et Gray [93] se sont intéressés à l'influence de l'humidité sur l'adsorption de n-décane et de mésitylène sur des celluloses de coton, étude basée sur des mesures en CGI-CF. Ils ont ainsi montré qu'à des humidités relatives proches de 70%, la cellulose subit un changement structural traduit par une chute de la surface spécifique. Pour des humidités relatives proches de 85%, les larges pores présents à la surface de la cellulose se remplissent d'eau liquide par condensation capillaire. Cantergiani et Benczedi [94] ont également étudié des cotons en CGI-DI en fonction de l'humidité relative. Ils ont pu montrer que les composantes dispersives de l'énergie de surface évoluaient peu avec l'humidité. Par contre, ils en sont arrivés à la conclusion que la présence d'eau adsorbée influençait fortement les forces d'interaction entre la surface et les adsorbables (ici du undécane et du dimetol).

Tableau 3 : Evolution des ΔH_{ads} et ΔS_{ads} en fonction du taux d'humidité relative de cellulose de coton [94].

Humidité relative	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}
	Undécane		Dimetol	
0%	-33	-11	-70	-112
20%	-54	-84	-71	-119
50%	-56	-92	-81	-148
80%	-56	-91	-78	-147

On peut également citer des auteurs qui se sont intéressés à des solides minéraux comme les argiles ou les noirs de carbone. Saada et al. [95-96] ont démontré l'influence de l'eau adsorbée sur les fonctions de distribution de sites d'adsorption attribués aux sondes injectées à savoir du propan-2-ol et de la pyridine. Avec la molécule de propan-2-ol, ils ont pu en conclure sur de l'illite et de la kaolinite que l'humidité a tendance à masquer les sites de hautes énergies laissant ainsi les sites de moins hautes énergies plus accessibles aux molécules sondes. Par contre, les fonctions de distribution obtenues avec de la pyridine ne changent pas significativement avec l'humidité relative sur l'illite et la kaolinite car selon les auteurs, la pyridine contrairement au propan-2-ol est capable de se substituer à l'eau adsorbée sur les sites acides.

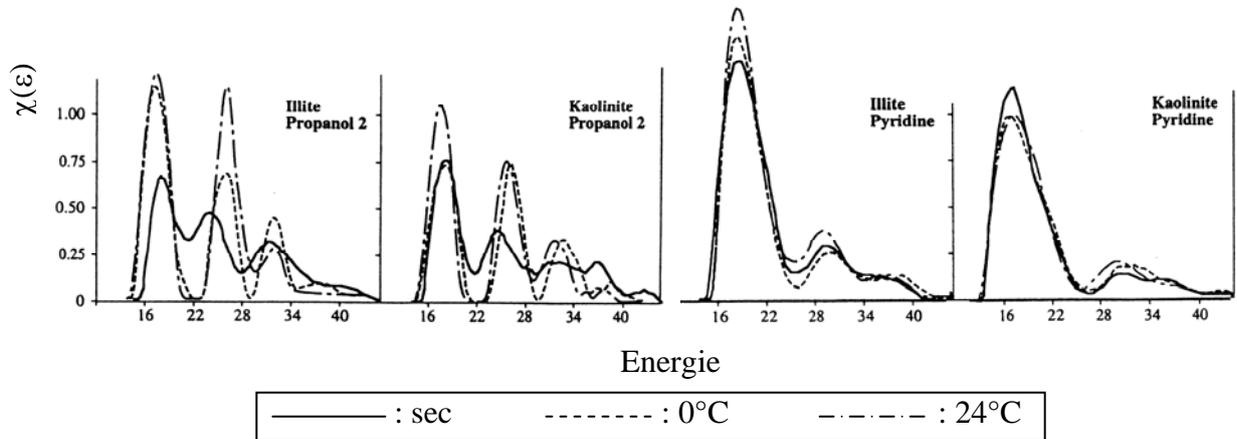


Figure 18 : Fonctions de distribution des sites d'adsorption du propan-2-ol et de la pyridine sur de la kaolinite et illite en fonction de la température de l'eau apporté par le gaz vecteur [95].

Quant aux études réalisées sur des particules de carbone, Chughtai et al. [97] ont montré que l'hydratation des noirs de carbone est améliorée lorsqu'ils ont subit une oxydation ou un vieillissement. De plus ils ont constaté que plus la surface spécifique du noir de carbone est élevée plus ce dernier est hygroscopique.

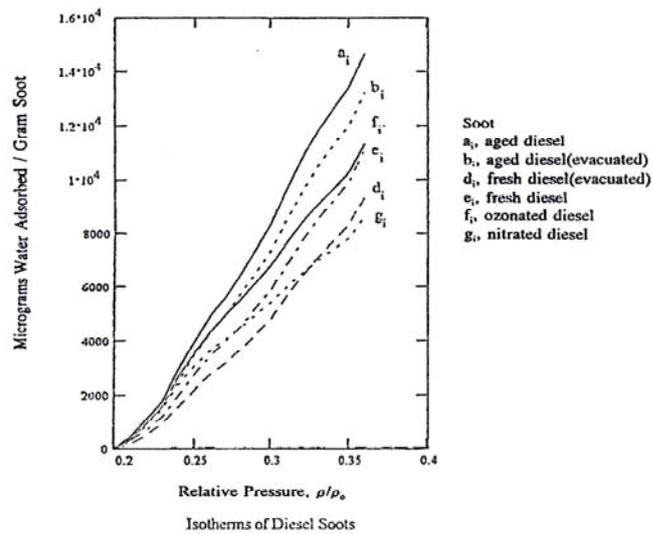


Figure 19 : Isothermes d'adsorption d'eau de différents noirs de carbone [97].

Pour mettre en évidence les possibilités de la chromatographie, nous nous proposerons d'étudier deux types de solides, à savoir de la silice et des billes de verre.

A.III.1 La silice

A.III.1.1 Généralités sur les silices

Le dioxyde de silicium ou silice est l'oxyde le plus répandu dans la nature. Par ses propriétés cristallochimiques, par son importance pétrographique, il s'apparente étroitement aux silicates. Dans la quasi-totalité de ses formes, il apparaît comme le modèle le plus simple des silicates : une charpente tridimensionnelle faite de tétraèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale SiO_2 . Quatre orbitales hybrides sp^3 du silicium recouvrent une orbitale hybride de l'oxygène pour former quatre liaisons σ fortes. La distance entre un atome d'oxygène et un atome de silice est comprise entre 0,161 et 0,164 nm, et entre deux atomes d'oxygène égale à 0,264 nm.

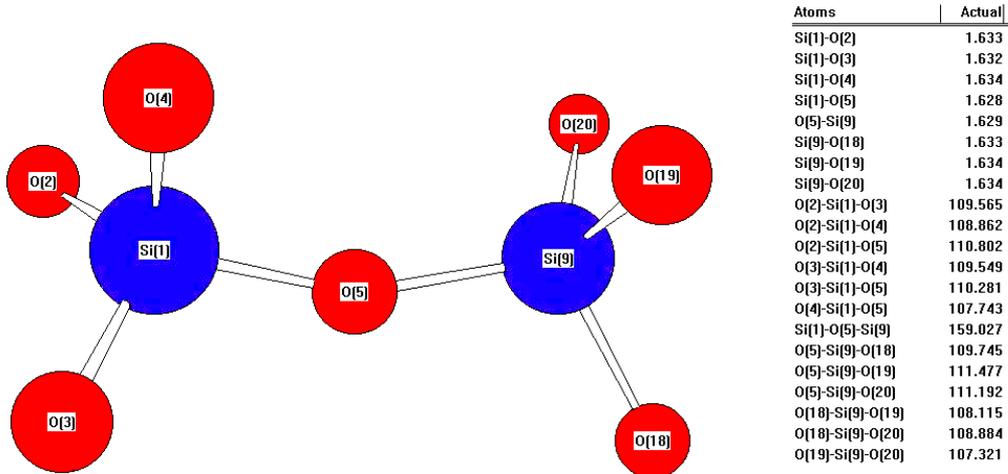


Figure 20 : Représentation de deux tétraèdres d'oxyde de silice avec les longueurs des liaisons et des angles calculés à partir du programme MM2.

On connaît actuellement huit formes cristallisées de silice anhydre : le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la kérafitite, la stishovite, la mélanophlogite, la silice fibreuse W [98].

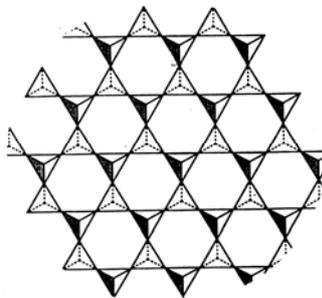


Figure 21 : Configuration tétraédrique de silice cristalline [99].

Les trois principales formes de silice – quartz, tridymite, cristobalite – correspondent chacune à des conditions d'équilibre bien définies. Leurs domaines de stabilité thermodynamique à la pression ordinaire ont été déterminés par C. N. Fenner en 1913 [98]. À la température ordinaire, le quartz est stable et la tridymite et la cristobalite sont métastables.

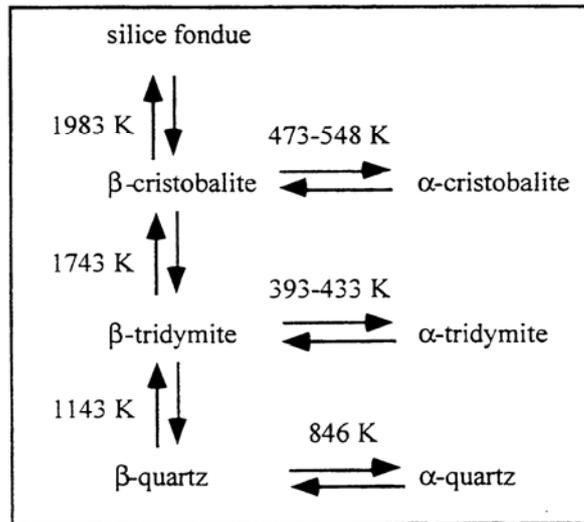


Figure 22 : Les différentes formes de silices naturelles d’après Unger (1979) [100].

À l’état amorphe, l’oxyde de silicium existe sous la forme de verre de silice anhydre et sous celle de silice colloïdale hydratée. La plupart de ces différentes silices, quartz, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite, mélanophlogite, lechatéliérite (verre de silice) et opales, silices hydratées plus ou moins amorphes, sont présentes dans la nature [98]. Le quartz, et ses nombreuses variétés, sont de très loin les espèces les plus importantes ; ils sont, avec les silicates qu’ils accompagnent fréquemment, les minéraux majeurs de beaucoup de roches – en particulier des roches éruptives. Les nombreuses applications industrielles (optique, électronique, production de matériaux réfractaires, santé, ciments ...) de cette famille minérale accroissent encore l’intérêt des études.

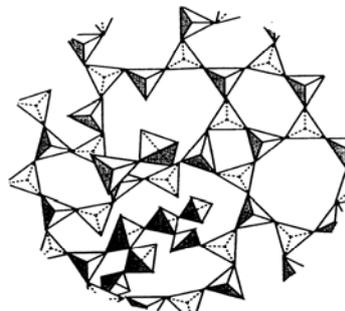


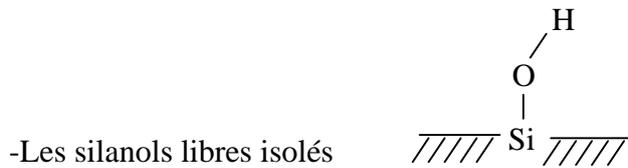
Figure 23 : Configuration tétraédrique de silice amorphe [99].

A.III.1.2 Structure des silices

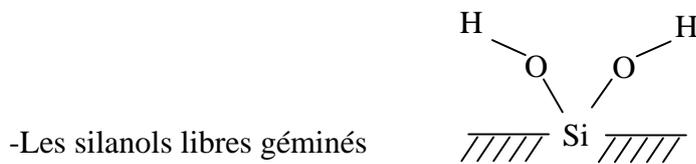
La chimie et la géométrie de la surface des silices jouent un très grand rôle dans les phénomènes d'adsorption, d'adhésion ou de catalyse.

En 1934, Hofmann [102] est le premier à proposer l'existence de groupements silanols (Si-OH) à la surface des silices qui sous certaines conditions peuvent se condenser pour former des ponts siloxanes (Si-O-Si).

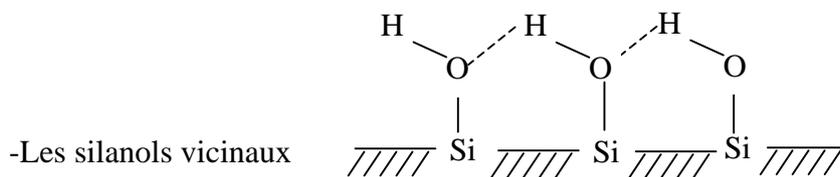
Plusieurs groupements chimiques peuvent coexister à la surface des silices amorphes :



Les silanols isolés sont suffisamment éloignés (> 0,33nm) les uns des autres pour pouvoir admettre qu'ils ne peuvent échanger aucune liaison hydrogène.

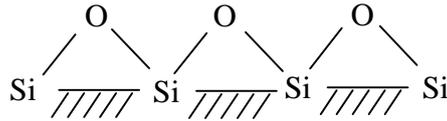


Les silanols libres géminés sont caractérisés par deux groupements hydroxyles portés par le même atome de silicium. Ce type de silanols a été confirmé expérimentalement par des mesures en résonance magnétique nucléaire du silicium.



Chaque silanol a la capacité d'échanger des liaisons hydrogène avec son proche voisin. Cela sous-entend que les distances entre groupements hydroxyles sont assez proches. Les liaisons hydrogène échangées ont pour conséquence de réduire la fréquence d'élongation de la liaison O-H.

-Les siloxanes



Les ponts siloxanes avec des tensions angulaires importantes sont formés à des températures inférieures à 500°C par condensation des groupements hydroxyles. A des températures supérieures à 500°C, ces ponts siloxanes se détendent pour aboutir à des groupements siloxanes très stables [99].

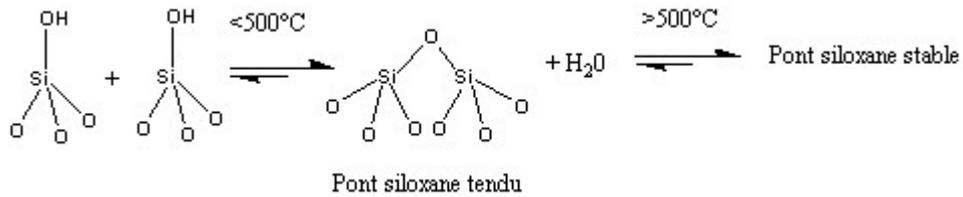
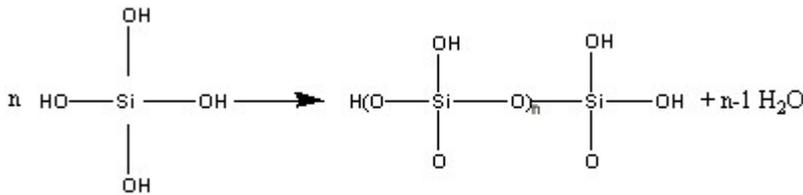
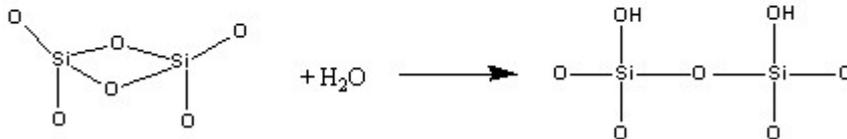


Figure 25 : Différentes configurations de ponts siloxanes.

Les silanols quant à eux, sont formés à la surface des silices durant la synthèse lors de la polymérisation des $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou comme on vient de le voir par réhydroxylation de siloxanes.



Réaction de polymérisation



Réaction de réhydroxylation

Vis à vis de l'eau, les ponts siloxanes tendus sont très réactifs. Ils peuvent en quelques heures suivant les silices et les conditions d'exposition se réhydroxyler pour former des groupements silanols.

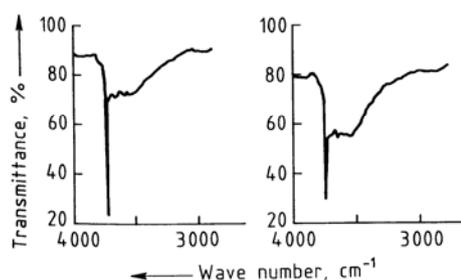


Figure 26 : Spectre infrarouge de silices pyrogéniques ($200\text{m}^2/\text{g}$) après production (1) et après un an de stockage (2) [103].

Par contre, pour les siloxanes stables, la réhydroxylation est beaucoup plus lente. Par exemple pour une silice de $340\text{ m}^2/\text{g}$ calcinée à l'air à 900°C , il faut compter 5 ans à température et humidité ambiante pour une complète réhydroxylation.

Bien que les groupements siloxanes puissent réagir avec l'eau, les groupements silanols sont les principaux sites d'adsorption des molécules d'eau. L'eau peut ainsi s'adsorber à la surface des silices par échange de liaisons hydrogène.

Il est admis qu'à des températures proches de 150°C , la plupart des molécules d'eau physisorbées sont désorbées. A des températures supérieures à 150°C la surface est alors constituée de groupements silanols isolés, géminés, vicinaux et de groupements siloxanes.

Le conditionnement des silices à de trop fortes températures ($>500^\circ\text{C}$) est alors déconseillé sous peine de condenser tous les groupements silanols vicinaux en ponts siloxanes tendus et de former ainsi de l'eau de constitution.

Autrement dit, à des températures de conditionnement proches de 200°C , la concentration en groupements silanol de surface augmente (départ de l'eau physisorbée) puis décroît monotonement lorsque la température ($>200^\circ\text{C}$) augmente (figure 27).

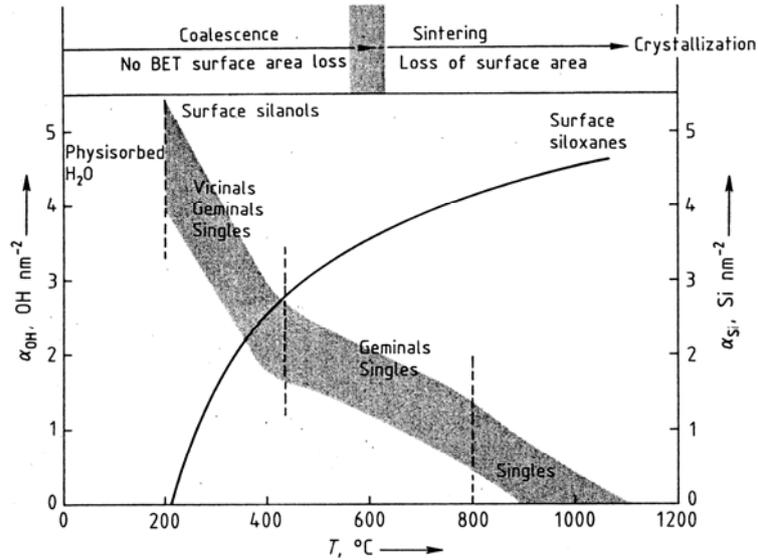


Figure 27 : Effet de la température sur les groupements silanols de surface de silices colloïdales [84].

Zhuralev [104] a proposé un schéma des différentes étapes que doivent subir les silices amorphes totalement hydroxylées lors d'un traitement thermique. Il a démontré qu'à des températures de traitements inférieures à 25°C seules les couches d'eau physisorbées supérieures sont désorbées. La silice est toujours dans son état le plus hydroxylé, contenant tous les types de groupements silanols (libres, géminés, vicinaux).

Pour des températures comprises entre 25 et 190°C, la silice est toujours dans le même état que celui de l'étape à 25°C. Les couches d'eau physisorbée quant à elles se désorbent complètement, pour laisser à une température de 190°C une surface totalement déshydratée. A cette température de traitement, la réaction est encore réversible (par ajout d'eau).

Pour des températures supérieures à 190°C, la surface n'est plus dans son état le plus hydroxylé. Tous les types de groupements silanols sont présents en surface, bien que la concentration des groupements silanols vicinaux diminue. A une température proche de 400°C, tous les groupements vicinaux ont totalement disparu.

Entre 400 et 900°C, le degré d'hydroxylation de la surface continue à chuter et la concentration en groupements siloxanes augmente. A 900°C, Zhuravlev considère que tous les groupements géminés ont disparu ainsi que les groupements silanols présents dans la matrice de la silice. La concentration en groupements siloxanes est toujours en augmentation, et les silanols libres sont encore présents à la surface de la silice.

Enfin à des températures supérieures à 1200°C la silice est complètement déshydroxylée. La surface de la silice n'est plus constituée que de groupements siloxanes.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans cette étude aux gels de silice et aux silices pyrogéniques préparées à haute température. Ces deux solides présentent des caractéristiques bien différentes tant du point de vue de leurs propriétés de surface que de leur capacité à adsorber de l'eau.

A.III.1.3 Les gels de silice

Le développement de ces gels de silice a commencé dès la fin du 19^{ème} siècle par Graham (1861). Aujourd'hui, on estime une production mondiale de gel de silice d'environ 90000 t/an. Ces gels de silice représentés par la formule chimique de la forme $\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ sont des solides amorphes qui se distinguent par une méso ou microporosité et comme on vient de le voir par des surfaces avec un taux de fonctions hydroxyles élevé [105].

A.III.1.3.1 Structure et procédé de fabrication du gel de silice

La structure du gel de silice est un réseau aléatoire de particules de silice polymérisées, de forme sphérique avec des diamètres compris entre 2 et 10 nm. Les propriétés de ces gels de silice sont à relier aux états d'agrégation de ces micelles mais aussi à leur chimie de surface.

La méthode la plus fréquente pour préparer ces gels est basée sur la neutralisation de solutions aqueuses de silicates alcalins avec de l'acide [105].



La neutralisation de ces silicates initie une polymérisation aléatoire de tétraèdres de silice qui aboutit à la formation de micelles de forme sphérique. La solution qui contient ces micelles est connue sous le nom d'hydrosol.

La taille des micelles détermine la surface spécifique du gel de silice. On attribue pour un diamètre de micelle de 2,5 nm une surface spécifique de l'ordre de 1000 m²/g.

La formation du gel de silice a lieu lorsque les liaisons hydrogène entre les micelles et les condensations interparticulaires deviennent significatives. Le taux de gélification dépend alors de plusieurs facteurs comme le pH, la concentration en SiO_2 , la température et l'efficacité du mélange.

La figure 28 suivante expose le procédé typique de synthèse de ces gels de silice :

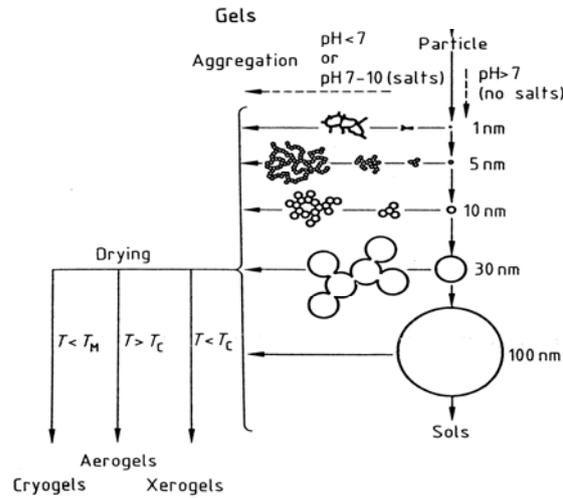


Figure 28 : Formulation des gels de silice [99].

A.III.1.3.2 La chimie de surface

La porosité des gels de silice est une propriété physicochimique très recherchée. Plusieurs études [3] ont montré sur différents gels de silice (G-xérogel, S-xérogel, Aerogel) par l'adsorption de molécules d'azote que le type de porosité est très variable suivant les conditions de gélation, de pH et de température.

Tableau 4 : Les porosités de différents gels de silice.

Type de gel de silice	Porosité	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux cm ³ /g
Aerogel	Macroporeux	800	2,0
G-Xerogel	Mesoporeux	350	1,2
S-Xerogel	Mesoporeux	500	0,6
S-Xerogel	Microporeux	700	0,4

Le gel de silice pur possède des surfaces comme pour toutes les silices recouvertes de groupements silanols. Ces groupements sont ni très acides ni très basiques. Les surfaces hydroxylées sont hydrophiles et ont la capacité à adsorber l'humidité de l'air. Le nombre de groupements silanols pour ces gels de silice par unité de surface est de l'ordre de 5,5 OH/nm².

Des études ont montré que des gels de silice qui ont subi un traitement thermique perdent de l'eau provenant dans un premier temps des mésopores puis des supermicropores, ultramicropores et finalement à haute température de la décomposition des groupements hydroxyles. Cette déshydroxylation apparaît dès lors que les températures atteignent des valeurs comprises entre 200 et 1000°C. Elle se traduit par une perte de la surface spécifique mais aussi par une homogénéisation énergétique de surface. En effet, la déshydroxylation a tendance très souvent à diminuer drastiquement les interactions spécifiques de molécules polaires avec la surface des silices.

Comme le montre la figure 29, les trois isothermes d'eau de silices déshydroxylées à 1000°C possèdent des hystérésis très prononcées. Ces hystérésis reflètent la réhydroxylation de ces gels qui semble se produire à des pressions relatives élevées. Aux faibles humidités, on constate très clairement la faible affinité de l'eau avec la surface, caractéristique de l'hydrophobicité des silices déshydroxylées.

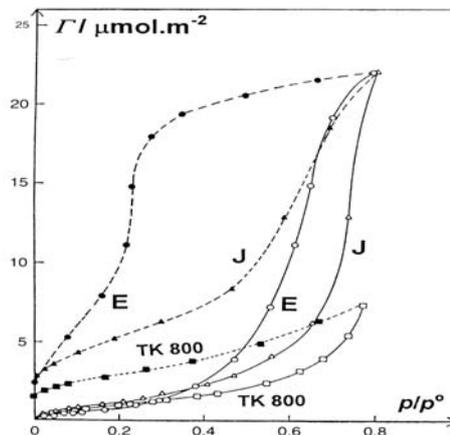


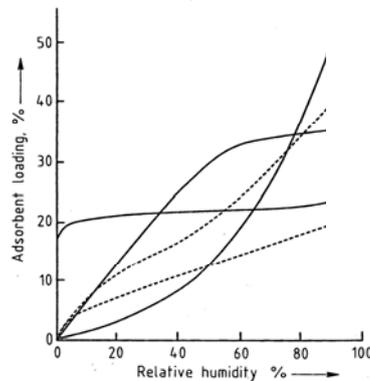
Figure 29 : Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur une silice pyrogénique (TK800) et deux gels de silice (E, J) traités à 1000°C [3].

A.III.1.3.3 Les applications industrielles

Le gel de silice a des applications dans des domaines très variés [106] :

- La première des applications est celle des desséchants. Très tôt, les gels de silice ont été utilisés pour adsorber de l'eau. Comme le montrent les isothermes d'eau de plusieurs matériaux, les gels de silice ont le pouvoir d'adsorber de l'eau sur une très

large gamme d'humidité. Ils sont utilisés pour assécher des gaz, pour conserver à l'abri de l'humidité par exemple des denrées alimentaire ou des médicaments.



- a : Al_2O_3
- b : Zéolithe
- c : Gel de silice de densité moyenne
- d : Al_2O_3 sphérique
- e : Gel de silice de densité intermédiaire

Figure 30 : Isothermes d'eau à température ambiante de plusieurs matériaux [105].

- Ils sont employés en tant qu'adsorbant. Le domaine le plus représentatif est celui de la chromatographie. Ils permettent également de purifier des solutions par l'adsorption de polluants (bière, huile, ...).
- Les industriels du dentifrice l'utilise également pour son coté abrasif.

Enfin, ils sont aussi utilisés en tant que catalyseurs ou encore interviennent dans la composition de peintures.

A.III.1.4 Les silices pyrogéniques

Le terme de silices pyrogéniques se réfère aux silices formées par hydrolyse en phase vapeur du tétrachlorure de silicium SiCl_4 . Apparue à la fin des années 30 [103], au moment où on essayait de développer des nouvelles charges renforçantes (comme le carbone blanc) pour les élastomères, la production de silice pyrogénique s'est fortement développée à la fin du 20^{ème} siècle. En 1991, la production annuelle en silice pyrogénique dans le monde entier a dépassé les 100000 tonnes.

A.III.1.4.1 Procédé de production et structure des silices pyrogéniques

Industriellement, le procédé le plus rentable et le plus efficace en terme de pureté est celui basé sur la combustion du tétrachlorure de silicium dans un mélange d'hydrogène et d'air.

La réaction globale de la formation de ces silices est la suivante :

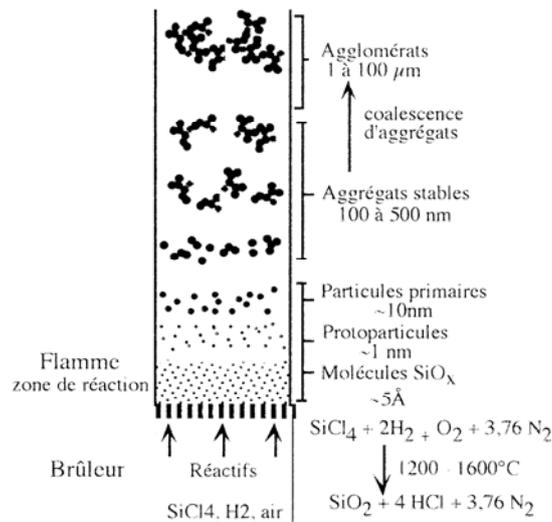


Figure 31 : Schéma du procédé de fabrication des silices pyrogéniques [107].

Dans la zone de réaction où la température peut avoisiner les 2000K, il se formerait des protoparticules de très faible dimension ($\approx 1\text{nm}$). Selon les conditions expérimentales (température ou composition de la flamme), ces protoparticules suite à des mouvements brownien vont coalescer pour former des particules primaires de dimension comprise entre 7 et 40 nm. Ulrich et Riehl [108] ont montré que le diamètre des particules primaires était proportionnel au temps de résidence dans la flamme du brûleur (figure 32).

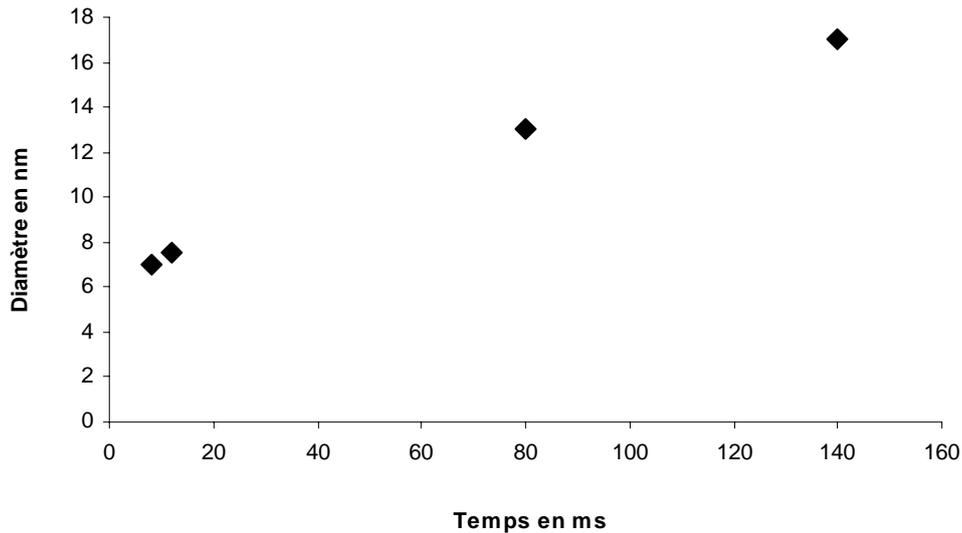


Figure 32 : Evolution du diamètre des particules primaires en fonction du temps de séjour dans la flamme.

Au fur et à mesure que ces particules primaires s'éloignent de la zone de réaction, la température diminuant et la viscosité du milieu réactionnel augmentant, les collisions entre particules primaires sont plus nombreuses. Cela a pour conséquence, dans un premier temps la formation d'agrégats très aérés de dimension pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres.

Dans un second temps, ces agrégats de particules primaires vont à leur tour coalescer pour former des agglomérats d'agrégats d'une centaine de micromètres.

D'autres études ont montré que les surfaces spécifiques de ces silices comprises entre 50 et 400 m²/g sont étroitement liées à la taille des particules primaires : la surface spécifique variant en sens inverse avec le diamètre des particules primaires.

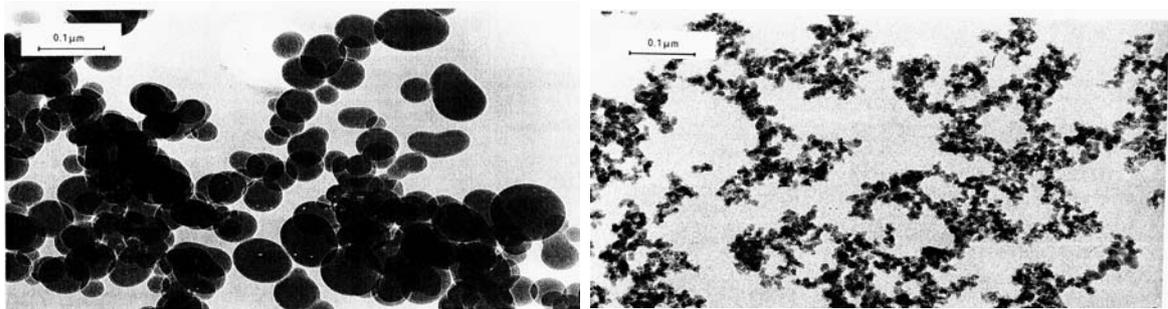


Figure 33 : Clichés pris en Microscopie Electronique à Transmission TEM de silices pyrogéniques respectivement de 50 et 300 m²/g.

Les photographies précédentes montrent des clichés pris par microscopie électronique à transmission de deux silices pyrogéniques l'une constituée de particules primaires de taille de 40 nm (et de surface spécifique de 50 m²/g) et l'autre de 7 nm (et de surface spécifique de 300 m²/g).

Les propriétés d'adsorption de ces silices ne dépendraient pas de la structure des agglomérats d'agrégats ni des agrégats directement mais de la structure de la nanorugosité des particules primaires. Contrairement aux idées reçues [109], les particules primaires ne sont pas forcément planes à l'échelle moléculaire. En effet, des études ont prouvé que suivant la température de la flamme, les protoparticules ont la capacité à coalescer de façon plus ou moins complète. A température élevée, la coalescence est importante ce qui entraîne une faible porosité des particules primaires.

Ces différences de rugosité de surface ont été observées par Balard et Al. [110] en étudiant les fonctions de distribution des sites d'adsorption de différentes silices.

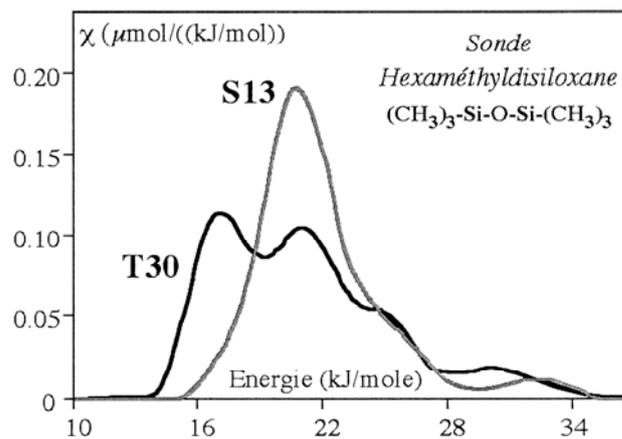


Figure 34 : Fonction de distribution des énergies d'adsorption d'hexaméthylidisiloxane à 63°C sur deux silices pyrogéniques S13 et T30.

La fonction quasi monomodale de distribution des sites d'adsorption sur la silice S13 peut laisser supposer que cette silice de surface spécifique de 130 m²/g est très homogène superficiellement et que par conséquent elle est plane à l'échelle moléculaire. Contrairement à la S13, la T30 est une silice pyrogénique énergétiquement hétérogène qui doit traduire une certaine rugosité de surface.

En ce qui concerne la chimie de surface, les silices pyrogéniques comme toutes les silices sont essentiellement constituées de groupements silanols et siloxanes. La densité de groupements silanols par unité de surface est de l'ordre de 2,5 à 3,5 SiOH /nm² soit légèrement plus faible que celle des gels de silice. Toutefois certains auteurs estiment le

nombre de OH variant de 4,6 à 5 /nm² ce qui peut paraître élevé sachant que les silices pyrogéniques sont synthétisées à des températures voisines de 2000 K.

Des études ont montré que les silices pyrogéniques sont caractérisées par des isothermes d'adsorption d'azote ou d'argon de type II lorsqu'elles sortent de la production.

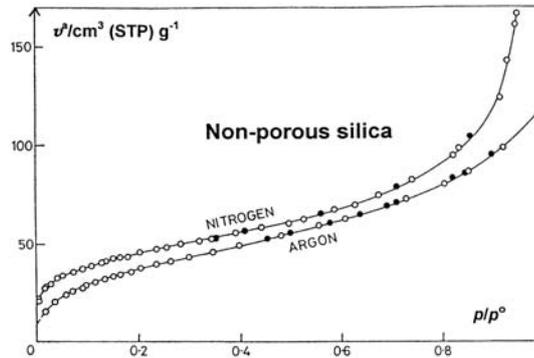


Figure 35 : Isothermes d'azote et d'argon sur des silices non poreuses [3].

En effet, ces silices ont tendance à évoluer au cours du vieillissement en gagnant de la surface spécifique. Baker et Sing [111] ont évalué ce gain de l'ordre de 6 m²/g sur une période de huit ans. Ils expliquent cette variation de surface par la création de mésopores interparticulaires.

D'autres études ont également démontré l'influence du traitement thermique sur les capacités d'adsorption de ces silices.

Comme pour les gels de silice, un traitement thermique se traduit par une disparition des groupements silanols entraînant une réduction importante de la capacité à adsorber de l'eau. Il est admis que l'eau a très peu d'affinité avec les groupements silanols isolés. D'ailleurs, après une déshydroxylation, les spectres infrarouges montrent la présence de bandes relatives aux ponts siloxanes et aux silanols isolés à la surface de ces silices hydrophobes.

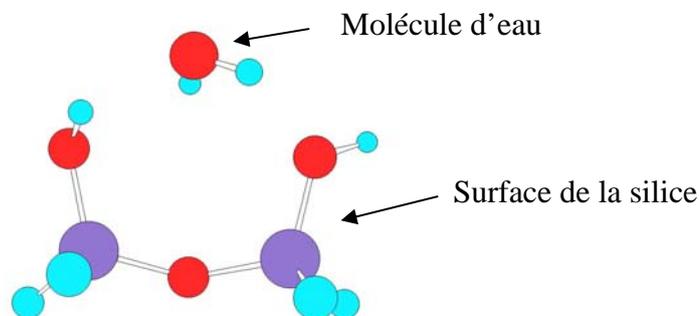


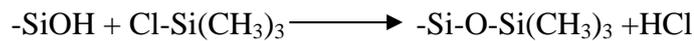
Figure 36 : Configuration de la molécule d'eau adsorbée sur deux groupements silanols calculée par le programme MM2.

Les silices pyrogéniques sont hydrophiles or le caractère hydrophobe est recherché pour certaines applications comme dans le domaine de la reprographie, des matériaux dentaires et des semi-conducteurs.

En 1956, Kohlschuetter est le premier à avoir modifié le caractère hydrophile de silices par greffage de groupements à caractère hydrophobe.

A.III.1.5 Silanisation de silices pyrogéniques

En 1962, l'Aérosil R972, silice pyrogénique hydrophobe, a été commercialisé. Cette silice qui a ouvert une niche commerciale très importante, a été obtenue par voie de synthèse à partir du diméthylchlorosilane. On peut également employer le triméthylchlorosilane (TMS) pour conférer à la silice un caractère hydrophobe. De part sa monofonctionnalité, on exclut alors toute réaction secondaire de polycondensation (un chlorosilane réagissant avec un seul groupement silanol) :



Comme l'a montré Zang [101], la silanisation de la silice pyrogénique S13 se fait bien sur les groupements silanols et non sur des groupements siloxanes.

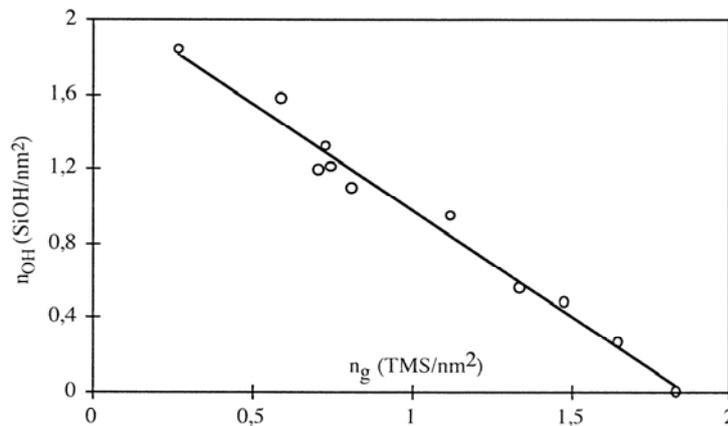


Figure 37 : Evolution du taux de greffage n_g en fonction du nombre de silanols par nm^2 sur la silice silanisée S13.

Cette silanisation peut se faire aussi bien en phase liquide (très souvent dans de l'eau ou un mélange eau /éthanol) qu'en phase vapeur avec de l'ammoniac comme catalyseur.

D'autres greffons hydrophobes comme des alkoxyalkylsilanes, des polydiméthylsiloxanes ou encore des groupements organofonctionnels (amino ou méthoxy) sont également employés pour modifier le caractère hydrophile de ces silices.

Dans le cas où des dérivés méthoxysilanes sont utilisés, la silanisation se fait uniquement en phase liquide. Pour contrôler la silanisation, on étudie très souvent l'évolution du pourcentage de carbone à la surface de la silice par analyse élémentaire.

La figure qui suit est un exemple d'étude réalisée sur de la silice « Vacogel » en fonction du taux de greffage de groupements TMS.

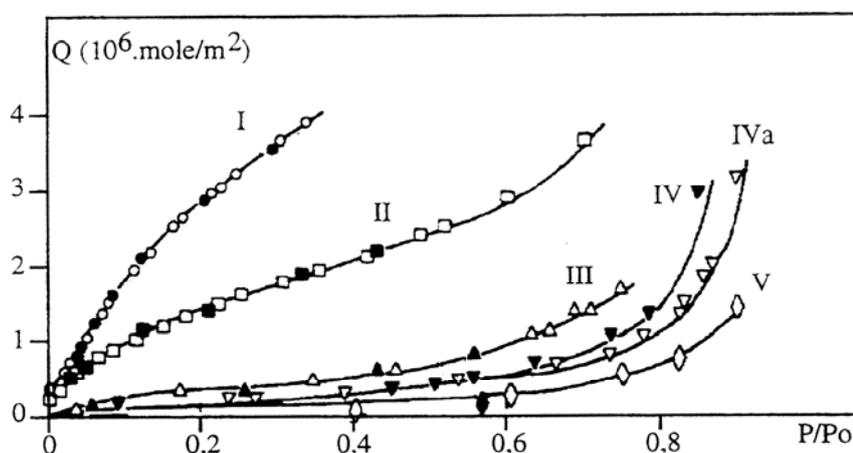


Figure 38 : Adsorption de vapeur de benzène à la surface d'une silice pyrogénique Aérosil non modifiée (I), et pour des taux de recouvrements par le TMS égaux à 60% (II), 80% (III), 90% (IVa,IV) et 100% (V) d'après Kiselev (1963) [107].

A partir d'études comme celle-ci, de nombreux chercheurs ont essayé d'estimer l'aire du groupe TMS à partir des groupements hydroxyles résiduels. Suivant les auteurs et suivant les démarches entreprises (rayon de Van der Waals, considération structurale, surface spécifique) les groupements TMS ont une surface qui doit être comprise entre 0,29 et 0,55 nm^2 .

Différentes études [107] ont également été menées pour examiner l'influence du degré de recouvrement de la surface par des groupes TMS sur les propriétés adsorbantes de silices. Comme le montre la figure 38, le taux de recouvrement par les groupes TMS a des conséquences directes sur les quantités adsorbées de molécules sondes (ici le benzène) mais aussi sur la forme de l'isotherme.

A.III.1.5.1 Les applications industrielles des silices pyrogéniques

Les propriétés physicochimiques des silices pyrogéniques leur permettent d'être employées dans de nombreux secteurs d'activité [106] :

- La première application de ces silices est celle de charges renforçantes. Elles sont utilisées en grande quantité en tant que charge active pour les plastiques siliconés. Elles permettent ainsi de modifier le caractère hydrophile/hydrophobe de ces caoutchoucs, leur dureté ou encore les forces de tension ou de déchirement.
- Elles sont également employées très largement en tant qu'agent de thixotropie permettant ainsi de maîtriser les propriétés rhéologiques de liquides comme les résines, les peintures ou les encres.
- Elles peuvent également jouer le rôle d'agent dispersant en réduisant ainsi les réagglomérations de particules en solution (pigments, poudres d'extincteurs, enduits...).

Cette liste est loin d'être exhaustive. Les silices pyrogéniques sont employées dans bien d'autres applications comme la catalyse, l'abrasion, le polissage, le verre, l'isolation thermique,...

A.III.1.5.2 Caractérisation de la silice par CGI

La silice de part son grand nombre d'applications industrielles a fait l'objet de nombreuses études et notamment en CGI.

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^D varie suivant la nature de la silice mais aussi suivant la température d'analyse. Selon Zang et al. [101], les variations de γ_s^D entre les silices pyrogéniques et précipitées seraient liées à des différences de morphologie de surface et à la disposition des groupements silanols et non à la concentration en OH par nanomètre carré.

Le tableau 5 montre l'évolution du γ_s^D en fonction de la nature de la silice et de la température d'analyse.

Tableau 5 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface de différentes silices.

Silice	Type de silice	γ_s^D (mJ/m ²)			Réf
		Température d'analyse 60°C	Température d'analyse 80°C	Température d'analyse 150°C	
A130	Pyrogénique	62,5 ⁹⁶	40 ⁹⁷ ; 56,1 ⁹⁶ ; 72	33,7 ⁹⁶	113-115
A200	Pyrogénique	70 ⁹⁹			116
S13	Pyrogénique			40 ⁵⁰	65
Silice Rhône Poulenc	Précipitée	81,9 ⁹⁶	73,7 ⁹⁶	45 ⁹⁶	113
XOB75	Précipitée		80 ¹⁰⁰ ; 55 ⁹⁷		117, 114
XOB175 200 m ² /g	Précipitée	65 ⁹⁹			116
RP1	Gel silice	70 ⁹⁹			116
FDR	Colloïde	38 ⁹⁹			116

On constate que le γ_s^D pour une silice et une température données varie significativement. Pour expliquer de telles différences, il faut s'intéresser à l'influence du traitement thermique sur les propriétés de surface. En effet, il est de règle de conditionner les solides avant chaque analyse. Or, la température de conditionnement peut en tout état de cause influencer la composante dispersive de l'énergie de surface.

Différents travaux [115,118] ont permis d'étudier l'évolution du γ_s^D en fonction du traitement thermique. Ligner et al. [116,119] se sont intéressés plus particulièrement à différentes silices amorphes et cristallines. Pour les silices amorphes, ils ont montré que la courbe décrivant l'évolution du γ_s^D en fonction de la température du traitement passe par un maximum compris entre 450 et 600°C suivant la nature de la silice (figure 39).

L'augmentation dans un premier temps du γ_s^D est attribuée à une restructuration de la surface, due au départ de l'eau physisorbée mais aussi à la condensation de groupements silanols formant selon Brinker et al. [120] des ponts siloxanes à trois liaisons SiOSi tendues et donc très polarisables. Dans un second temps, on attribue la diminution du γ_s^D à la formation non plus de groupements siloxanes à trois mais à quatre liaisons SiOSi beaucoup plus stables et beaucoup moins polarisables.

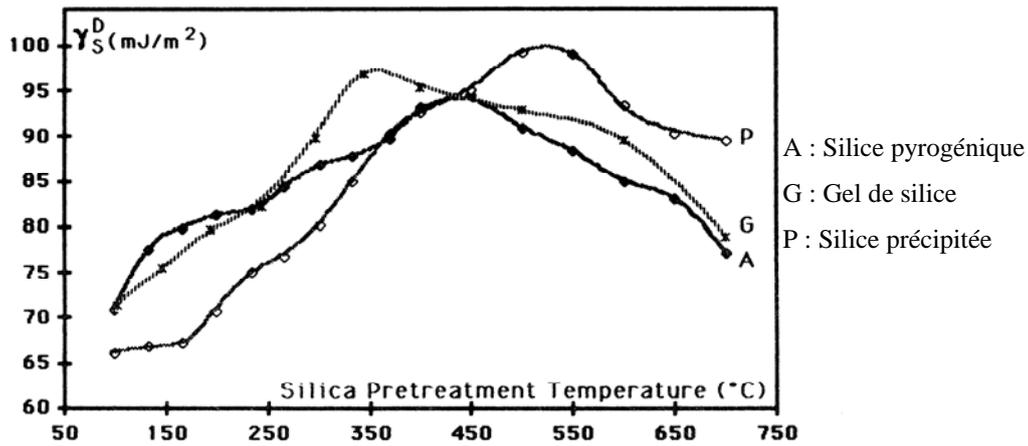


Figure 39 : Variation du γ_s^D en fonction du traitement thermique.

En ce qui concerne les silices cristallines, Ligner et al. [116] ont observé un comportement tout autre. Le γ_s^D a tendance, dans un premier temps à diminuer pour ensuite vers 200 $^{\circ}\text{C}$ ou 300 $^{\circ}\text{C}$ à augmenter suivant les silices. L'augmentation est octroyée à l'amorphisation de la silice.

En parallèle ces mêmes auteurs ont également étudié les propriétés acido-basiques de ces silices en fonction de la température du traitement [119]. Ils en sont également arrivés à la conclusion pour les silices amorphes que la diminution des interactions spécifiques entre la surface et le chloroforme est allouée à la disparition progressive des groupements silanols.

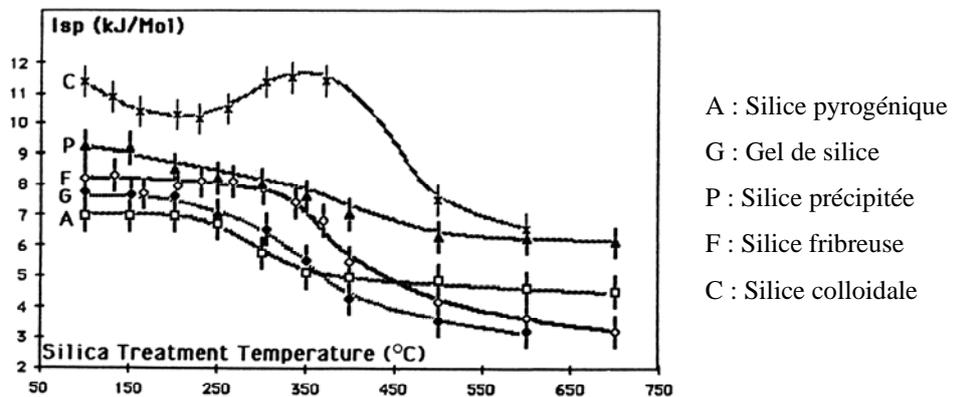


Figure 40 : Variation des I_{sp} en fonction du traitement thermique.

Brendlé et al. [73] ont calculé également les indices de morphologie I_M (χ_T) sur de la silice amorphe A130 à différentes températures d'analyse. Ils ont obtenu des indice faibles (>5%) ce qui prouve bien que cette silice est plane à l'échelle moléculaire.

D'autres études en CGI-DI ont permis de suivre l'évolution des propriétés de surface lors de greffages ou d'imprégnation de molécules de différentes natures chimiques comme les alkyles [113,121,122], PMMA [123,124], PEG [125-126], PEO [127,128], perfluorosilane [129], alcool [130-132]...

Du point de vue des interactions spécifiques, le greffage de chaînes alkyles a par exemple tendance à diminuer ces forces d'interaction et plus particulièrement avec les silices pyrogéniques qui sembleraient incapables d'échanger des interactions spécifiques après ce traitement. En effet, Kessaissia et al. [121] ont démontré que la silice pyrogénique XOB075 non modifiée adsorbait plus d'eau que celle greffée avec des chaînes alkyles.

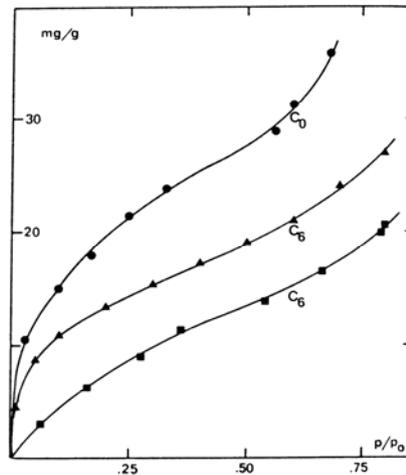


Figure 41 : Isothermes d'adsorption d'eau sur trois silices. C₀ silice XOB075, C₆ silice silanisée (▪ :compactée,▲ : poudre).

Khalfi et al. [65] ont quant à eux étudié des silices pyrogéniques chimiquement modifiées avec du dimethyldichlorosilane (DMS) et du triméthylchlorosilane (TMS). Ils ont pu montrer que la silanisation par du TMS ou DMS a tendance à diminuer le γ_S^D par rapport à celui de la silice non silanisée.

Tableau 6 : Variation du γ_s^D en fonction de trois températures d'analyse et de l'agent silanisant.

$\gamma_s^D(\text{mJ/m}^2)$			
Température °C	S13	S13TMS	S13DMS
150	40	29	28
170	35	26	18
185	27	23	14

De plus ils se sont également intéressés à l'évolution des propriétés acido-basiques de ces silices traitées. Ils ont pu montrer que les caractères acide et basique de la surface des silices silanisées avec le TMS diminuent. L'acidité de surface diminue en présence de groupement DMS à l'opposé du caractère basique qui augmente. Ils attribuent cette augmentation à la dissolution de ces sondes acides à l'intérieur des couches de DMS.

En fonction du taux de recouvrement par le TMS de la surface de la silice S13, Khalfi [107] a également montré que la capacité d'interaction d'oligomères de PDMS (PolyDiMethyldichloroSilane) diminuait de façon non linéaire.

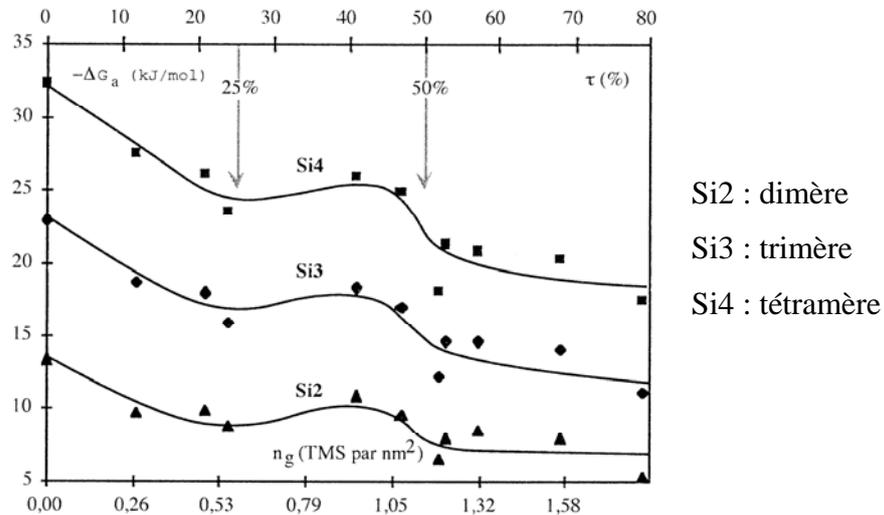


Figure 42 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption de sondes oligomères linéaires du PDMS en fonction du taux de recouvrement pour la silice S13.

Les deux changements de pente à 25% et à 50% correspondent à des inversions de population des sites majoritaires. Pour un taux de recouvrement inférieur à 25%, tous les sites sont accessibles à la molécule sonde. Entre 25 et 50% de recouvrement les sites majoritaires d'adsorption sont masqués par les molécules de TMS mais aussi par la gêne stérique qui

incombe aux molécules de TMS greffées. A partir de 50% de taux de recouvrement, les molécules sondes n'ont plus qu'accès à des sites résiduels non silanisés qui disparaissent progressivement en fonction de l'augmentation du taux de recouvrement.

Il semblerait également que le greffage atténuerait l'hétérogénéité de la surface des silices amorphes.

Jagiello et al. [89] ont étudié en effet en CGI-CF des gels de silice pour certains modifiés chimiquement par des groupements alkyles. Ils ont pu montrer que les fonctions de distribution bimodales des silices non modifiées ont tendance à évoluer vers des nouvelles fonctions qui restent toutefois bimodales lorsque l'on greffe de longues chaînes alkyles à la surface de gels de silice. De plus le nombre de sites actifs tend également à diminuer au cours de la silanisation.

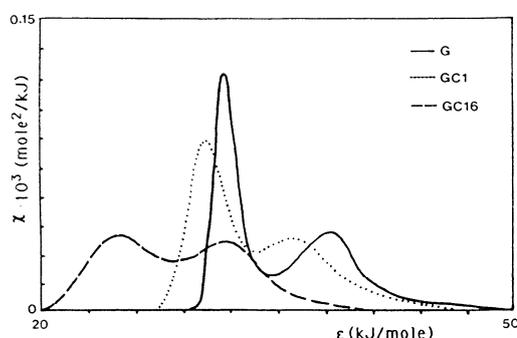


Figure 43 : Comparaison des fonctions de distribution des énergies d'adsorption de l'hexane sur un gel de silice G et deux gels de silice modifiés par des chaînes d'alkyles GC1 et GC16 [89].

Dans cette même étude, ils ont également exposé les fonctions de distribution de différentes silices (cristalline, gel de silice, pyrogénique). Ces fonctions de distribution des énergies d'adsorption d'octane semble démontrer qu'elles sont également bimodales. Toutefois, la surface de la silice cristalline paraît plus énergétique que la silice pyrogénique, elle même plus énergétique que le gel de silice. Ils ont également étudié l'évolution des fonctions de distribution en fonction du traitement thermique. Ils ont pu mettre en évidence que la polymodalité ne change pas au cour du traitement thermique mais par contre que le nombre de sites d'adsorption chute, en accord avec la disparition des groupements silanols.

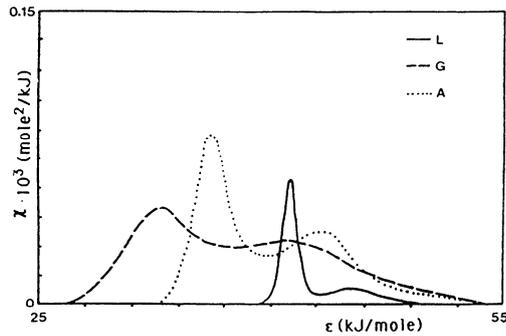


Figure 44: Variation des fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption de l'octane sur un gel de silice G, une silice cristalline L et une silice pyrogénique A.

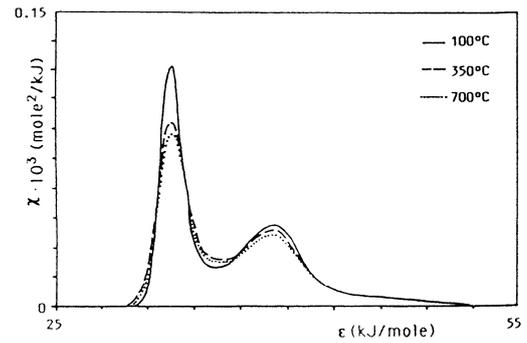


Figure 45: Variation des fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption de l'hexane sur un gel de silice G en fonction du traitement thermique.

Papirer et al. [133] ont également étudié les fonctions de distribution de silice rugueuse (silice T30) pyrogénique en utilisant une sonde très encombrée l'hexaméthylsiloxane. Ils ont mis alors en évidence que la fonction de distribution de cette silice vis à vis de cette sonde se compose alors de 4 pics (32, 30, 21, 17 kJ/mol) représentatifs. Les deux pics les plus énergétiques de l'adsorption de la molécule sonde ont été attribués à des jonctions interparticules primaires et inter-agrégats. Le troisième pic serait caractéristique des silices amorphes planes à l'échelle moléculaire, quant au quatrième il témoignerait des interactions entre l'entrée des micropores et la sonde stériquement encombrée.

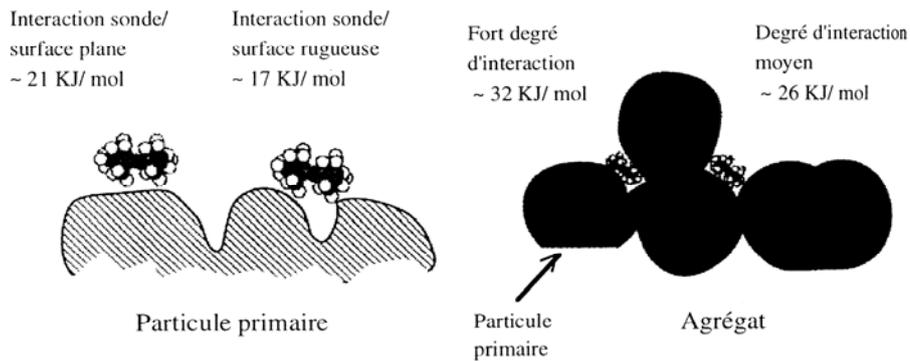


Figure 46 : Représentation schématique des différents types de sites d'adsorption présents à la surface d'une silice rugueuse pour la sonde hexaméthylsiloxane [110].

Khalfi [107] en est arrivé à la même conclusion lors de l'étude de silices amorphes S13 et T30. Il a également observé que la fonction de distribution des énergies d'adsorption en fonction du taux de recouvrement en TMS ne modifie pas la polymodalité des fonctions, ce qui est en conformité avec l'observation faite par Jagiello [89].

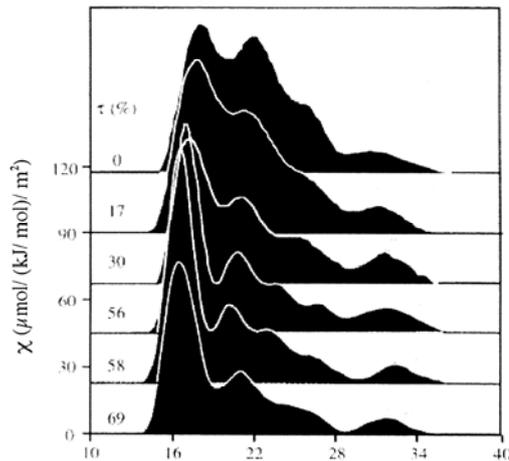


Figure 47 : Fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption de l'hexaméthylsiloxane sur la silice rugueuse pour différents taux de recouvrement en TMS à 63°C [110].

A.III.2 Le verre

Le verre est un matériau connu par l'homme depuis des milliers d'années puisque l'obsidienne, verre naturel, était utilisé pour la fabrication d'armes et d'outils par les hommes préhistoriques [134].

Il est de plus vraisemblable que les Mésopotamiens, environ 4500 AJ connaissaient déjà l'art de la fabrication du verre en faisant fondre du sable avec des matières alcalines dérivées de cendres végétales.

Les premiers verres ainsi obtenus étaient des verres d'oxydes (essentiellement du SiO_2) qui se rapprochaient par leur composition de ceux obtenus actuellement par les industries verrières. A l'opposé des verres industriels, il existe aujourd'hui des verres dits spéciaux qui sont voués à des applications spécifiques appartenant à la haute technologie (optique, télécommunication, stockage de matières radioactives...). Ces verres ont pour appellation verre sans oxyde car ils sont soit composés de fluorures, de sulfures ou de séléniures de métaux.

A.III.2.1 Définition du verre

Qu'est-ce que le verre ? Bien des réponses sont possibles :

- L'utilisateur va définir le verre comme étant un matériau fragile, coupant et transparent utilisé pour la fabrication d'objets de la vie courante.

- Le scientifique quant à lui va avoir quelques difficultés à définir avec précision ce matériau. Les verres sont en tout état de cause des solides à l'état non cristallin.

L'état vitreux est observé lorsque les molécules de la matière sont toutes identiques avec une distribution désordonnée. C'est le cas du verre où chaque molécule de silice est identique (tétraèdre) mais où l'organisation des unes par rapport aux autres est inexistante. Cette fausse désorganisation se situe entre celle des solides (cristallisée) et celle des liquides (amorphe). Cet état est celui des solides amorphes caractérisés par la distribution désordonnée des molécules qui conservent néanmoins des distances fixes entre elles. D'un point de vue énergétique, le verre n'est finalement pas si éloigné du cristal.

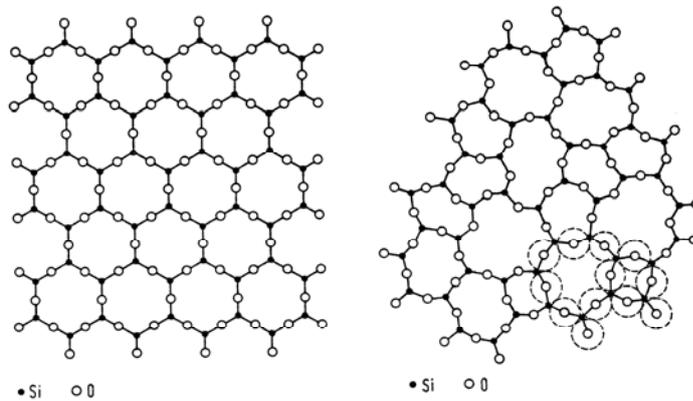


Figure 48 : Représentation schématique plane de la structure d'un composé cristallin et de la forme vitreuse [134].

A.III.2.2 Formation d'un état non cristallin

Pour aboutir à un état non cristallin suivant l'état physique du solide à vitrifier, on compte trois grandes méthodes susceptibles d'aboutir à des résultats concluants :

A.III.2.2.1 Vitrification d'une phase liquide

Cette technique consiste à conserver l'état non cristallin du solide vitrifiable lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Pour cela un simple abaissement de la température ($T < T_F$) permet d'obtenir un solide dans un état proche de celui d'un liquide figé, on parle alors de liquide surfondu.

A.III.2.2.2 Vitriification d'une phase gazeuse

Très similaire à celle décrite précédemment, cette méthode consiste à condenser une phase gazeuse de réactif ou du solide vitrifiable sur un support refroidit afin de réduire la mobilité des atomes.

A.III.2.2.3 Vitriification d'une phase solide

Cette technique consiste non plus à conserver un état désordonnée de la matière mais à détruire un état cristallin par une action extérieure qui peut être mécanique (broyage...) ou chimique (radiation...).

A.III.2.3 La composition du verre

Certains éléments comme le silicium et le bore peuvent former un verre par leur seule combinaison avec de l'oxygène et par élévation à une très haute température. Ces oxydes sont appelés formateurs car ils forment le squelette du verre. On les combine avec d'autres éléments dit modificateurs qui sont :

- Les fondants qui abaissent la température de fusion.
- Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant.

A.III.2.3.1 Les oxydes formateurs ou vitrifiants

On dénombre trois grandes classes de vitrifiants :

- La silice SiO_2 : c'est le composant principal du verre qui représente 70% de la masse. En augmentant sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est de 1730°C .
- L'anhydride borique B_2O_3 : cet oxyde diminue le coefficient de dilatation et rend plus résistant le verre à l'eau. Il est utilisé pour la création d'objets de laboratoire comme pour les verres thermorésistants.
- L'anhydride phosphorique P_2O_5 qui est un oxyde très utilisé dans le domaine de l'optique.

Il existe également d'autres oxydes comme le Al_2O_3 , TeO_2 , WO_3 qui sont utilisés uniquement en tant que formateurs lorsqu'on les mélange à d'autres formateurs plus classiques.

A.III.2.3.2 Les oxydes modificateurs

Ces oxydes modificateurs classés en deux familles, les fondants et les stabilisants, permettent de faire varier les propriétés physico-chimiques des verres.

Les fondants permettent d'abaisser la température de fusion des verres. Par exemple, un point de fusion d'un verre de silice de 1730°C peut être abaissé par l'ajout de fondants à une température de 1400°C.

Parmi ces fondants, il existe trois grandes classes d'oxydes alcalins utilisés :

- L'oxyde de sodium (Na_2O) : il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques. Il est plus employé pour le verre industriel que pour le verre soufflé.
- L'oxyde de potassium (K_2O) : de même que l'oxyde de sodium, il diminue la température de fusion et augmente l'éclat du verre par contre il diminue sa résistance chimique.
- L'oxyde de magnésium (MgO) : il abaisse en plus de la température de fusion la résistance aux agents chimiques.

Les stabilisants permettent d'augmenter la résistance mécanique du verre, sa brillance et de diminuer sa solubilité. Ce sont des oxydes alcalino-terreux qui peuvent se décomposer en quatre classes :

- Les oxydes de calcium (CaO) : ils augmentent la résistance chimique du verre, sa brillance et diminuent sa solubilité.
- Les oxydes de zinc (ZnO) : ils augmentent l'éclat du verre et son élasticité.
- Les oxydes de fer (Fe_2O_3) : ils ont tendance à colorer le verre d'une couleur verdâtre.
- Les oxydes de plomb (PbO) : ils augmentent la brillance et ont tendance à conférer au verre une couleur jaunâtre.

A.III.2.4 Les différents types de verre

Il existe deux grandes catégories de verre : les verres d'oxydes et les verres sans oxyde.

A.III.2.4.1 Les verres d'oxydes

Ces derniers sont les plus fréquents et les plus représentatifs des verres. 95% du tonnage des verres industriels sont des verres d'oxydes [134,135]. Parmi ces verres, on rencontre le plus souvent :

- Le verre de silice : Il contient plus de 96% de silice et est très employé grâce à sa grande pureté (transparence optique) et pour sa résistance aux températures élevées, à la corrosion et aux chocs thermiques. On l'utilise pour la fabrication de tubes de lampe à halogène, des éléments d'optique et des miroirs de télescope.
- Les verres sodocalciques : C'est le plus commun des verres. Il est constitué en général de Silice (72%), de soude (13%) et de chaux (5%). Il a une bonne stabilité chimique, mais il est sensible aux chocs thermiques. Il est utilisé pour la fabrication des verres plats et creux, des ampoules électriques et en bouteille.
- Les verres au plomb : En règle générale, ils contiennent de la silice (62%), de l'oxyde de plomb (21%) et de la potasse (7%). On l'appelle cristal si la teneur en oxyde de plomb est supérieure à 24 %. Il sert en gobeletterie et en verrerie d'art, pour les téléviseurs et en électronique. Le cristal est limpide, très sonore, très résistant à la dévitrification. En élevant la teneur en plomb (60%), on obtient un verre dense utilisé pour la protection des rayons X. Le moyen très simple pour vérifier si le verre contient du plomb est de vérifier s'il noircit lorsqu'on le chauffe au chalumeau.
- Les verres borosilicates : Ils sont composés de silice (80%), d'anhydride borique (13%), de soude (4%) et d'alumine (3%). Le plus connu est le Pyrex (1915) qui possède une bonne résistance aux chocs thermiques. On en fait des ustensiles de laboratoire et de cuisine (résistance à la chaleur et aux agents chimiques). Il sert aussi pour l'isolation (fibres de verre) et le stockage de déchets radioactifs.
- Les vitrocéramiques : Ils sont formés de silice (75%), d'alumine (15%), de sel de titane (5%) et d'oxyde de lithium (3%). C'est un dérivé du verre dont la fabrication est basée sur le principe de dévitrification. Ils servent notamment pour la fabrication de plaques de cuisson.

A.III.2.4.2 Les verres sans oxydes

A l'opposé des verres d'oxydes, les verres spécifiques sans oxydes [135] sont voués à des applications appartenant à la haute technologie impliquée par exemple dans la télécommunication, les lasers, le stockage de produits radioactifs.

Nous pouvons citer comme exemple les verres d'halogénures (BeF_4), de chalcogénures (As_2S_3 , $\text{Si}_{35}\text{As}_{25}\text{Te}_{40}$) ou des verres métalliques.

A.III.2.5 La structure atomique des verres

La plupart des verres commerciaux contiennent de nombreux constituants parmi lesquels la silice SiO_2 représente le principal. Cet oxyde a été décrit dans le chapitre précédent. Le verre présentant la composition la plus simple est le verre de silice pur. Comme nous venons de le présenter, l'usage d'oxydes non formateurs induit des modifications du réseau en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons.

Dans les verres de silice pure, tous les ions O^{2-} sont liés à deux ions Si^{4+} . Comme les ions O^{2-} sont liés à deux ions Si^{4+} , on les a appelés des oxygènes pontants. L'ajout de Na_2O comme fondant par exemple, induit une rupture de liaisons SiOSi . Les deux ions Si^{4+} n'ont plus de liaison directe entre eux. La formation de la paire SiO^{2-} est compensée par la présence de la paire de cations Na^+ assurant ainsi l'électroneutralité de l'ensemble. Toutefois, on ne devrait pas considérer les éléments structuraux comme des ions car il n'y a pas de liaison ionique pure dans la structure SiO_2 .

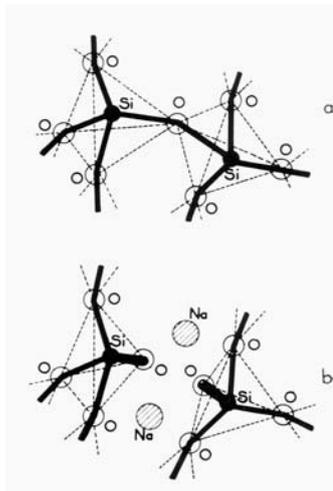


Figure 49 : Rupture d'un pont SiOSi par l'oxyde modificateur Na_2O . a : réseau intact, b : formation de paires d'oxygènes non pontants réseau [135].

Ce mécanisme de rupture de ponts a conduit à définir l'oxygène relié à seulement un silicium comme un oxygène non pontant. Dans le verre sodocalcique, les oxygènes non pontants sont caractérisés en photoémission par un déplacement chimique vers les basses énergies de liaison du niveau 1s de l'oxygène qui est provoqué par l'accroissement de densité électronique dû aux ions modificateurs de réseau.

La formule chimique d'un verre d'oxyde est donc de la forme A_mB_nO . Les nombres m et n ne sont généralement pas des nombres entiers et les atomes A et B représentent les atomes respectivement des modificateurs et des formateurs.

Pour un réseau formé à partir de tétraèdres et si au moins trois sommets sont partagés alors ceci implique que le nombre n est compris entre 0,33 et 0,5.

Garofalini et al. [137] ont simulé numériquement la surface de la silice vitreuse. Ils ont pu montrer que cette surface est constituée de groupes de n tétraèdres ($n = 3,4,5,6$ ou plus) associés les uns aux autres pour former des anneaux (figure 48).

Les tensions superficielles des verres sont très variables suivant la composition chimique du verre. Ces tensions sont d'autant plus faibles que les atomes de surface sont polarisables.

On pourrait alors s'attendre avec le silicium que les tensions soient élevées, or la formation d'anions (O^{2-}) joue également un rôle déterminant. En effet, la surface des verres de silice pure, par exemple semblerait être plus riche en ions O^{2-} provenant des tétraèdres qu'en Si^{4+} .

Cette concentration en anions très polarisables diminue fortement les tensions superficielles. Pour les verres binaires, la présence des cations produit une augmentation des tensions superficielles à l'exception du K^+ et Pb^{2+} qui ont une polarisabilité élevée [134].

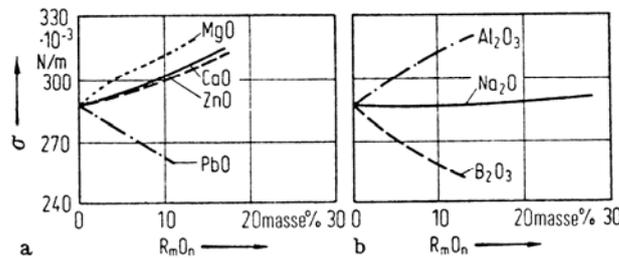


Figure 50 : Variation de la tension superficielle à 1400°C d'une fonte Na_2OSiO_2 pour des remplacements d'une masse de SiO_2 par une même masse d'un autre oxyde.

A.III.2.6 Le procédé de fabrication des billes de verre

Les billes de verre [136] passent inaperçues au milieu des autres formes de verre. La fabrication industrielle est relativement récente (1940 : Peltier Glass). C'est dans les années soixante que le marché a réellement explosé suite à la découverte de leur pouvoir réfléchissant.

Les deux grands procédés industriellement employés par les trois groupes mondiaux de fabrication de billes de verre (Potters, Sovitec et Mac Dermid) sont basés sur deux principes :

- Pulvérisation d'une solution liquide pour former des gouttes. Ce procédé de fabrication est limité par la gélification de certains composants du verre qui ne permet pas la pulvérisation.
- Sphérisation de particules de verre sous l'action de dégagements gazeux des produits de combustion.

Les applications de ces billes de verre sont diverses et nombreuses. Le secteur qui représente sans conteste la plus grosse part du marché est celui du marquage routier. Ces billes de verre qui réfléchissent fortement la lumière sont employées dans la fabrication des peintures. Elles sont également très utilisées pour des opérations de nettoyage et de traitement de surfaces.

Elles sont utilisées également en tant que charges renforçantes dans l'industrie des plastiques. La neutralité et la taille des microbilles intéressent également la médecine pour le traitement du cancer (injection de billes de verre irradiées). On pourrait également citer des secteurs d'application comme le bâtiment (isolation), explosif (contrôle de la détonation), calibration (des microscopes, filtres), électronique...

Toutefois, la grande partie de la production du verre se cantonne à la réalisation de fibres de verre que je ne développerai pas dans ce mémoire.

A.III.2.7 Interface du verre

La surface d'un verre est le résultat de l'interaction avec l'environnement. Les verres se montrent à première vue très résistants aux attaques du milieu ambiant. Cette constatation

est des plus erronées. Les vitesses de réaction avec des agents agressifs vis à vis du verre comme l'eau sont si lentes qu'on a tendance à les sous estimer par erreur.

Les réactions de l'eau avec le verre affectent particulièrement, par exemple la durabilité du verre sodocalcique. Ces réactions ont pour conséquence la modification de la structure des couches superficielles par la diffusion d'ions, la dissolution du matériau par rupture du réseau et la formation de produits de réactions entre l'eau et les éléments du verre.

Le verre comme on l'a exposé précédemment est constitué en un réseau SiO dans lequel des ions modificateurs sont insérés. Ces ions modificateurs ont la possibilité de migrer d'un vide à un autre, voir même de s'extirper du réseau. Lorsque le verre se trouve en présence d'eau, les ions H⁺ de l'eau peuvent remplacer ces ions modificateurs du réseau. Il y a alors un échange d'ions entre le verre et l'eau. Le verre durant ces réactions s'appauvrit en ions alcalins (lixiviation) et l'eau devient alcaline. Le profil de concentration superficielle des éléments alcalins et alcalinoterreux présente, par exemple durant un vieillissement, une déplétion sur des profondeurs variables suivant la composition du verre [138]. Wassick et al. [139] ont pu montrer que la présence d'alumine avait tendance à limiter la transformation de la couche hydratée qui facilite la diffusion.

La réaction d'échange d'ions sodium avec l'eau peut s'écrire :



Pour des temps de contact très longs avec le verre, l'eau a la capacité de rompre des liaisons du réseau entraînant une dissolution partielle du verre. Landford et al. [140] ont en effet montré sur des plaques de verre que cette dissolution devenait prépondérante sur l'échange ionique pour des temps d'hydratation de plus de 400 h.

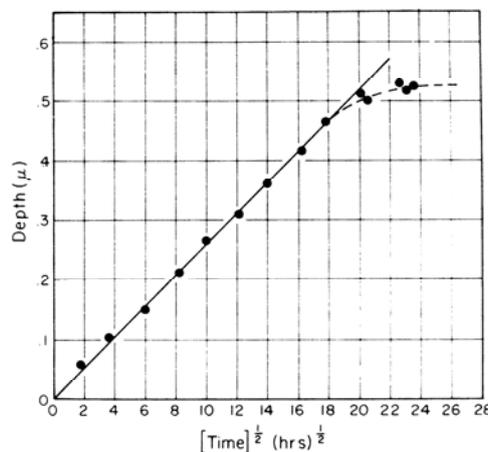


Figure 51 : Variation de l'épaisseur de la couche hydratée en fonction de la racine carré du temps d'hydratation.

Trens et al. [5] ont également prouvé la formation de carbonates qui résultent de la réaction entre les ions sodium, les hydroxyles et le gaz carbonique atmosphérique.

Zisman [141] quant à lui a étudié par mesures d'angle de contact de liquides apolaires, l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction de l'humidité de l'air. Pour des verres sodocalciques, il a montré que cette composante diminuait sensiblement, passant de 46 à 30 mJ/m² quand l'humidité relative varie de 1 à 95%. Il en a déduit également que la valeur de la composante dispersive du verre serait alors égale à 75 mJ/m² si toutes les couches d'eau adsorbées (chimisorbée et physisorbée) étaient désorbées.

Nishioka [142] s'est également intéressé à l'influence de l'humidité sur différents verres en étudiant la quantité d'eau désorbée en fonction d'une montée en température. Il a pu conclure que suivant la nature du verre, le nombre de molécules d'eau adsorbées variait mais aussi que suivant les verres, il existait plusieurs états de l'eau. Autour de 40 °C il a obtenu un pic qui selon lui correspondrait à la désorption de l'eau faiblement adsorbée sur la surface externe du verre. Il observe également d'autres pics suivant les verres autour de 150°C, 320°C, 400°C et 480°C.

Dans le cas des verres silicates, Hench [135] a distingué cinq types de surfaces existant suivant les verres au contact de solutions :

-Le type 1 comprend les verres où seule une couche mince est hydratée. La composition de la surface est sensiblement identique à celle du verre en masse.

-Le type 2 possède une couche protectrice due à l'élimination des ions alcalins (bonne durabilité chimique).

-Le type 3 correspond à la formation d'une double couche protectrice lorsque le verre contient de l'Al₂O₃ ou du P₂O₅.

-Le type 4 propre au verre riche en ions alcalins possède une couche superficielle pas assez riche en silice pour protéger le verre contre la dissolution.

-Le type 5 correspond à une dissolution uniforme avec des pertes équivalentes en alcalins et en silice.

Comme on vient de le voir, la surface joue un rôle prépondérant sur les propriétés physicochimiques du verre. L'étude de la surface a toujours été considérée comme primordiale bien que techniquement difficilement abordable. Des exemples cités dans ce chapitre ont montré que les techniques spectroscopiques sont assez bien adaptées à l'étude de

la composition chimique des couches de surfaces de profondeur de 10 à 105 Å, selon la technique. La chromatographie gazeuse inverse peut également apporter des renseignements sur les propriétés de surface de verre.

A.III.2.8 La chromatographie gazeuse inverse et le verre

On est assez surpris de voir l'importance des propriétés de surface du verre et le peu d'études réalisées en CGI. Les quelques études qui ont fait l'objet de publications, traitent de l'influence d'une modification chimique en surface par greffage sur les propriétés physico-chimiques de surface.

Papirer et al. [143-147] ont étudié en CGI-CF et en CGI-DI des fibres de verre. Ils ont pu montrer que suivant la nature du traitement chimique de surface, les volumes spécifiques de rétention de molécules apolaires évoluent significativement. Ainsi avec des greffons de types aminosilanes, les volumes de rétention de molécules d'alcanes semblent augmenter. En d'autre terme, les fibres de verre silanisées avec des groupements aminosilanes ont la capacité à interagir plus fortement avec des molécules apolaires, traduisant ainsi une composante dispersive d'énergie de surface plus élevée. Dutschk et al. [148] ont également obtenu des résultats semblables. On peut toutefois citer les travaux de Saint Flour et al. [146] qui indiquent alors qu'il n'y a pas de différence en terme d'énergie dispersive de surface entre des fibres de verre silanisées et non silanisées.

Tsutsumi et al. [149] ont étudié également des fibres de verre modifiées chimiquement avec différents agents de silanisation. Les composantes dispersives des énergies de surface de ces fibres de verre varient conformément aux études précédemment citées suivant la nature chimique du greffon. Suivant ces auteurs, les différences pourraient provenir finalement de la variation de la valeur de l'aire d'adsorption du groupement méthylène qui évoluerait suivant la nature chimique des greffons et suivant leur orientation à la surface des fibres.

Tiburcio et al. [150] se sont plus particulièrement intéressés aux billes de verre. Ils ont également constaté comme sur les fibres de verre, que les billes de verre traitées avec des groupements aminosilanes conduisent à des temps nets de rétention pour des molécules apolaires plus élevés que ceux des billes de verre non traitées.

Tableau 7 : Temps nets de rétention de molécules apolaires sur des billes de verre non traitées et silanisées [150].

Billes de verre non traitées				Billes de verre traitées			
t_N (min)							
Sondes apolaires							
T(°C)	n- pentane	n-heptane	n-octane	T(°C)	n- pentane	n-heptane	n-octane
40	0,23 ± 0,03	1,59 ± 0,02		40	0,23 ± 0,04	1,94 ± 0,04	6,05 ± 0,16
45	0,18 ± 0,01	1,33 ± 0,03	3,29 ± 0,05	45	0,09	1,49 ± 0,03	4,13 ± 0,06
50	0,15 ± 0,01	1,01 ± 0,02	2,36 ± 0,08	50	0	1,17 ± 0,01	3,26 ± 0,05
55		0,76 ± 0,06	1,62 ± 0,04	55		0,91 ± 0,01	2,68 ± 0,01
60	0,11 ± 0,01	0,54 ± 0,03	1,20 ± 0,04	60	0	0,84 ± 0,01	1,99 ± 0,02
65		0,47 ± 0,02	0,60 ± 0,01	65		0,57 ± 0,02	1,53 ± 0,04
70		0,32 ± 0,02	0,70 ± 0,01	70			1,18 ± 0,04
80		0,30 ± 0,01	0,50 ± 0,01	80			0,85 ± 0,01
90			0,27 ± 0,01	90			
100			0,28 ± 0,01	100			

L'évolution du caractère acide ou basique de la surface de fibre de verre a également été étudié. Comme le montre très bien la publication de Dutschk et al.[148], les résultats sont extrêmement variables suivant les études. Il est alors très difficile de pouvoir comparer les résultats.

Tableau 8 : Paramètres d'acidité et de basicité de surface de fibres de verre [148].

	Composition	K_A	K_B	Modèle employé pour ΔH_{sp}
Fibre non traitée		5,40	7,00	Saint Flour Papirer
		0,34	0,43	Schultz
		0,13	1,54	Braun and Guillet
		0,18	1,28	Papirer
Fibre traitée(γ -APS)	0,1 wt %	1,90	7,20	Saint Flour Papirer
	Pas information	0,50	1,04	Schultz
	0,3 wt %	0,15	0,93	Braun and Guillet
	0,3 wt %	0,16	0,27	Papirer

Il semble toutefois admis que les fibres de verre non traitées ont un caractère plus acide que basique [146,147].

Certaines études semblent d'accord pour affirmer que le caractère basique de la surface augmente avec la silanisation (aminosilanes) [146].

En ce qui concerne le caractère acide, il semble que la silanisation avec des aminosilanes diminue le caractère acide de la surface [146]. Toutefois, Tsutsumi et al. [149] ont également démontré qu'avec certains agents silanisant (comme le VTS-E), le caractère basique de la surface diminuait tandis que celui acide augmentait par rapport aux fibres de verre non silanisées.

Tiburcio et al. [150] ont aussi étudié l'évolution acido-basique de surface sur des billes de verre traitées chimiquement avec des groupements aminopropylsilanes. Comme pour les fibres de verre, les billes de verre traitées sont moins acides et plus basiques que celles non modifiées.

Papirer s'est également intéressé à l'influence de différents autres traitements (traitement thermique, eau, acide...) [144]. Concernant le traitement thermique, il a pu montrer que la composante dispersive de l'énergie de surface mais aussi l'indice spécifique d'adsorption de sondes acides ou basiques de fibres de verre passent par un minimum pour un traitement thermique vers 80°C. Il a également étudié en CGI-CF, les isothermes d'adsorption de décane et de benzène sur des fibres de verre. Il a pu ainsi montrer que la chaleur isostérique d'adsorption du décane est proportionnelle au taux de recouvrement, ce qui signifie que la surface de ces fibres est énergétiquement hétérogène.

Bakaev et al. [151] ont également étudié l'influence du traitement thermique sur les sites énergétiques de fibres de verre silanisées.

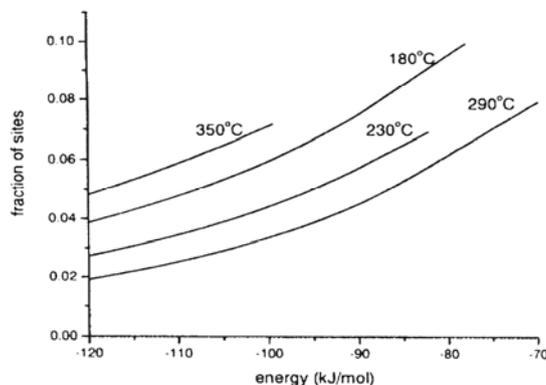


Figure 52 : Influence du traitement thermique sur les énergies des sites d'adsorption de butanol sur des fibres de verre silanisées [151].

Ils ont démontré qu'à une température proche de 290°C, l'énergie des sites d'adsorption du butanol diminue drastiquement. Cette diminution serait due à la disparition des groupements silanols résiduels de la silanisation. L'augmentation des énergies d'adsorption à des températures supérieures à 290°C est attribuée aux ruptures des liaisons existantes entre les groupements greffés et la surfaces des fibres de verre (chimisorption).

Matériels et Méthodes

La précision et la reproduction des résultats nécessitent d'établir des protocoles expérimentaux adaptés à chaque appareil d'analyse. Pour se faire, nous avons suivi pour chaque technique d'adsorption utilisée, à savoir la manométrie, la gravimétrie et la chromatographie gazeuse inverse, une démarche scientifique bien définie.

Dans ce chapitre, en plus des protocoles expérimentaux de ces trois techniques, nous décrirons également les principales caractéristiques des solides étudiés.

B.I La manométrie (ASAP 2010 Micromeretics)

L'appareil qui a été utilisé durant cette étude est l'ASAP 2010 commercialisé par la société Micromeretics qui permet d'obtenir des isothermes complètes d'adsorption-désorption. Durant les différentes études menées et suivant les solides étudiés, nous avons utilisé l'azote et le krypton à 77 K comme molécules d'adsorbable. Pour les différentes mesures, les échantillons d'environ 0,1 g ont été dégazés pendant 24h à 50°C sous 10^{-4} torr. Cette technique basée sur des mesures de pression permet d'estimer la quantité d'adsorbable adsorbé à la surface de l'adsorbant et ainsi de tracer les isothermes d'adsorption.

Le protocole expérimental adopté peut se décomposer en deux étapes :

- dans un premier temps, la pression du gaz adsorbable introduite dans le doseur est mesurée. Connaissant le volume de ce doseur qui est une caractéristique de l'appareil, il est possible de calculer la quantité de molécules de gaz qui va donc être envoyée vers la cellule contenant l'adsorbant.

- dans un second temps avant d'envoyer cette quantité de gaz vers l'adsorbant, nous devons estimer le volume mort du montage, c'est à dire le volume attribué au gaz non adsorbé lorsque la cellule d'adsorption contient l'adsorbant. Pour étalonner ce volume, nous détendons en envoyant vers la cellule d'adsorption contenant l'adsorbant, une quantité d'un gaz susceptible de ne pas s'adsorber (hélium). Dans le cas où l'adsorbant est microporeux, on sait que l'hélium s'adsorbe dans les micropores ; il est alors recommandé dans ce cas précis d'étalonner le volume mort de la cellule d'adsorption sans adsorbant et de recalculer le volume mort effectif en soustrayant le volume de l'adsorbant déterminé à partir de sa masse volumique [3]. Le volume mort connu, il ne reste alors plus qu'à envoyer des quantités croissantes de gaz adsorbable vers la cellule d'adsorption afin de mesurer la pression d'équilibre et d'en déduire les quantités de molécules adsorbées. C'est une méthode dite

discontinue car nous opérons en envoyant successivement des quantités d'adsorbable croissantes.

Il existe également la procédure dite continue qui consiste à envoyer de façon continue l'adsorbable vers la cellule d'adsorption. Cela sous-entend toutefois, que le débit de l'adsorbable soit relativement faible afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption soit à tout instant atteint. Cette approche qui est plus récente permet d'obtenir des isothermes d'adsorption avec une très grande résolution [3-171].

B.II La gravimétrie (DVS de Surface Measurement System)

L'appareil que nous avons utilisé (Dynamic Vapor System : DVS) est commercialisé par la société Surface Measurement System. Il permet de travailler à des températures comprises entre 25°C et 45°C, et est adapté pour la détermination des isothermes d'eau. En effet, cet appareil est constitué d'un système de mélange de flux d'un gaz sec (azote) et de flux de vapeur d'eau saturée dans les proportions souhaitées. Ces deux flux sont régulés par des fluxmètres de précision. Il est également possible avec cet appareil d'utiliser des adsorbables organiques. Les différentes analyses menées en gravimétrie ont été réalisées à des températures comprises entre 35 et 40°C, les masses de produits ne dépassant pas 0,2 g. Les consignes de temps et de variation de masse qui permettent de contrôler l'équilibre thermodynamique d'adsorption de l'adsorbable à la surface de l'échantillon ont été prises égales à 10min et à 0,000001g.

Le protocole expérimental que nous avons établi, peut se décliner en deux étapes :

- dans un premier temps, avant l'introduction de l'adsorbant dans le creuset d'analyse, il est recommandé de lui faire subir un conditionnement sous courant d'hélium pendant 12 heures à des températures pouvant dépasser les 150°C suivant sa nature chimique. Ce dégazage permet d'éliminer les molécules indésirables qui polluent la surface de l'adsorbant. Cette phase de dégazage assure une meilleure reproductibilité des résultats.

- dans un second temps, après avoir étalonné la balance, on place dans un creuset une quantité d'adsorbant préalablement pesée.

La balance placée à la température souhaitée, on envoie de façon discontinue de l'adsorbable à différentes pressions tout en attendant entre chaque envoi l'équilibre thermodynamique d'adsorption. Cet équilibre d'adsorption est contrôlé soit par un système de directement par la balance qui estime l'équilibre lorsqu'il y a une stabilisation de la prise en

masse. Il existe également la méthode continue qui consiste à mesurer la prise en masse en fonction de la pression de l'adsorbable qui varie de façon continue. De même que dans le cas précisé pour la manométrie, le débit qui impose la variation de pression doit être faible afin d'assurer un bon équilibre d'adsorption.

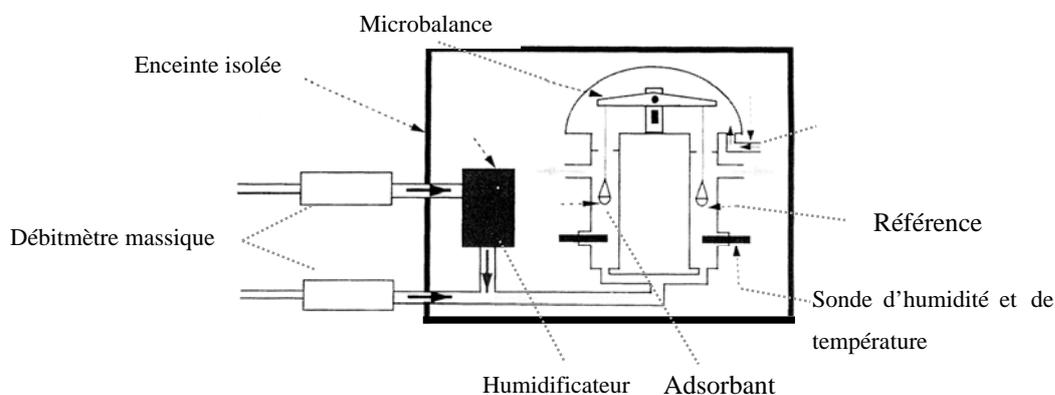


Figure 53 : Principe de la DVS [152].

Les analyses réalisées en gravimétrie seront notées avec le sigle DVS sur les graphes (du nom de l'appareillage).

B.III La chromatographie gazeuse inverse

Comme nous avons pu le montrer, la chromatographie gazeuse inverse peut se décliner en trois sous techniques, la dilution infinie et l'élution au plateau et l'analyse frontale avec pour chacune d'entre elles, un mode opératoire propre que nous allons décrire.

B.III.1 En Dilution Infinie et Concentration Finie (élution au plateau)

➤ Appareillage et préparation des colonnes

Pour la CGI-DI et la CGI-CF (élution au plateau), les chromatographes employés (Hewlett Packard 6890) sont équipés d'un détecteur à ionisation de flamme. Ils sont reliés à un micro-ordinateur équipé du logiciel RecordView 2 qui permet l'acquisition des pics chromatographiques. Le gaz vecteur choisi est l'hélium et son débit suivant les expériences, est compris entre 15 mL/min et 35 mL/min. Les injecteurs et détecteurs sont à des températures de 200°C. La température du four a varié de 35 à 80°C suivant le type d'analyses et des solides. Les pressions sont mesurées à l'aide d'un manomètre électronique

(Léo2) et les débits avec un débitmètre à bulle de savon. Les colonnes utilisées pour les billes de verre sont en acier inoxydable de 1/4 de pouce de diamètre et de 20 à 30 cm de long alors que pour les silices pyrogéniques, nous avons employé des colonnes de 10 cm de long avec un diamètre de 1/8 de pouce. On adapte la longueur de la colonne selon la surface spécifique du solide, de manière à avoir au plus 3 m² de surface dans la colonne ainsi qu'une perte de charge ne dépassant pas les 1 bar. Les masses introduites à l'intérieure des colonnes de silice pyrogénique sont comprises entre 0,01 et 0,03 g pour les silices et entre 10 et 12 g pour les billes de verre par colonne en fonction de la nature de l'échantillon. Les colonnes sont ensuite bouchées aux deux extrémités par du coton de verre et sont conditionnées sous courant d'hélium à 180°C pendant une nuit pour les silices et à 250°C pour les billes de verre.

➤ Choix des molécules sondes

Nous avons employé des alcanes linéaires (du n-hexane au n-dodécane) pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface.

Tableau 9 : Caractéristiques principales des sondes employées.

Sondes	Masse molaire (g/mol)	Densité (mL/g)	Point d'ébullition (°C)	Moment dipolaire (D)	Chaleur de liquéfaction à 25°C (kJ/mol)
n-Hexane (C6)	86,18	0,659	69,0	0,00	13,1
n-Heptane (C7)	100,21	0,684	98,4	0,00	36,6
n-Octane (C8)	114,23	0,703	125,7	0,00	41,5
n-Nonane (C9)	128,26	0,718	150,8	0,00	45,5
n-Décane (C10)	142,29	0,730	174,1	0,00	51,4
n-Undécane (C11)	156,31	0,740	196,0	0,00	22,2
n-Dodécane (C12)	170,33	0,750	216,0	0,00	36,8
Cyclopentane	70,13	0,751	50,0	0,00	0,6
Cyclohexane	84,16	0,779	80,7	0,00	2,7
Cyclooctane	112,21	0,834	151,0	0,00	2,4
2,5 Dimethylhexane	114,23	0,694	108,0	0,00	9,3
Chloroforme	119,38	1,446	61,7	1,01	32,9
Ethanol	46,07	0,789	78,0	1,69	4,9
1,2 Dichloroéthane	98,96	1,256	83,0	1,83	8,8
Tétrahydrofurane	72,11	0,889	66,0	1,75	8,4

La détermination de l'indice de morphologie a été obtenue par l'injection de molécules de cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane et de 2,5-diméthylhexane. Pour évaluer les interactions spécifiques de la surface, nous avons utilisé des sondes polaires telles que le chloroforme (sonde acide), l'éthanol et le dichloroéthane (sondes amphotères) et le tétrahydrofurane (sonde basique). Toutes ces sondes proviennent de la société Aldrich et présentent une pureté supérieure à 98%. Les différentes caractéristiques des sondes sont données dans le tableau 9.

➤ Protocole

En dilution infinie, la quantité de molécules sondes injectées doit être suffisamment faible de manière à se situer dans le domaine linéaire de l'isotherme d'adsorption aux très faibles pressions relatives (loi de Henry).

Pour des solides de fortes surfaces spécifiques, la dilution infinie est très simple à mettre en place. Les conditions de dilution infinie sont respectées tant que la variation de la quantité de sonde injectée n'influe pas sur son temps de rétention. L'utilisation d'une seringue d'une dizaine de microlitres permet sans aucune difficulté d'obtenir des injections permettant de se situer dans le domaine linéaire de la loi de Henry correspondant à la dilution infinie à condition de prélever la sonde en phase gazeuse.

Il en va tout autrement dans le cas de solides de très faibles surfaces spécifiques. Pour ces solides, il est très difficile de réaliser des mesures en dilution infinie, une infime quantité de molécule sonde suffisant à recouvrir la surface du solide, une très faible variation du volume injecté de molécules sondes peut suffire à s'éloigner du domaine linéaire décrit par la loi de Henry.

Ainsi, nous avons constaté expérimentalement dans le cas des billes de verre de très faible surface spécifique que malgré la très faible quantité de sonde injectée, celle-ci influe sur le temps de rétention. Lors de l'augmentation de la quantité de sonde injectée, le temps de rétention diminue progressivement pour atteindre un plateau (cf. figure 11). Au fur et à mesure de l'augmentation de sonde injectée, celle-ci recouvre très rapidement la surface du solide et n'interagit plus avec la surface du solide mais avec une couche de sonde. Le temps de rétention se stabilise une fois la surface du solide recouverte entièrement par la sonde.

Pour ces solides de très faibles surfaces spécifiques, nous avons donc mis en place un protocole expérimental particulier. A savoir que nous nous sommes imposés une hauteur de pic arbitraire pour chaque molécule sonde. Dans un premier temps, nous avons vérifié à partir d'un certains nombres d'injections de molécules sondes que la hauteur des pics chromatographiques variait linéairement en fonction de l'aire de ces pics, elles mêmes proportionnelles au volume injecté (annexe 13). Afin de comparer des temps de rétention correspondant à une même quantité de sonde injectée, nous avons fixé une hauteur de pic comme référence pour le relevé des temps de rétention. Les résultats ainsi obtenus en dilution infinie sont des données relatives à une hauteur de pic. Les valeurs intrinsèques de ces résultats n'ont de sens qu'à partir du moment où l'on compare l'évolution de ces valeurs sous l'influence d'une seule variable (température de traitement, humidité, traitement chimique...).

Au contraire de la dilution infinie, sur des solides de faible surface spécifique la méthode de l'élution au plateau est relativement simple à mettre en place. Dans cette technique, la sonde est injectée à l'état liquide puis vaporisée dans l'injecteur. L'utilisation de seringue de type Hamilton de volumes d'injection compris entre 10 et 0,1 μ L a permis de balayer une gamme de volume d'injection permettant d'estimer la quantité nécessaire pour aboutir à un taux de recouvrement proche de 100%. Toutefois il faut rappeler qu'en CF élution au plateau, pour que les chromatogrammes soient exploitables, certaines conditions sont requises :

- La quantité de sonde injectée ne doit pas contribuer à la perte de charge de la colonne.
- La vaporisation des molécules sondes injectées ne doit pas perturber le débit du gaz vecteur.
- Les pressions relatives calculées doivent se situer dans la tranche correspondant à la monocouche, soit entre 0,1 et 0,3.

Pour répondre à ces exigences, nous avons la possibilité de jouer sur la température du four, la longueur de la colonne, la quantité de sondes injectées et la nature chimique de la molécule sonde. Dans notre cas, la température du four a varié de 35 à 80°C.

B.III.2 En Analyse frontale

Contrairement à la dilution infinie, l'analyse frontale est une technique certes plus délicate à mettre en place que la dilution infinie (puisqu'elle nécessite de coupler le chromatographe à un montage véhiculant en alternance les molécules sondes) mais comme on

pourra le voir dans le chapitre D permet d'obtenir des résultats exploitables sur des solides de très faibles surfaces spécifiques.

B.III.2.1 L'appareillage

Le montage qui a été conçu et fabriqué pour parvenir à tracer les isothermes d'adsorption d'eau en analyse frontale se compose principalement de deux modules : un chromatographe et un générateur d'humidité.

➤ Le chromatographe

Le premier module est un chromatographe de type « Hewlett Packard 5890 » équipé d'un catharomètre. Le catharomètre, moins sensible que le détecteur à ionisation de flamme, est cependant capable de détecter des molécules d'eau (au contraire du détecteur à ionisation de flamme).

➤ Le générateur d'humidité

Le générateur que nous avons conçu est basé sur le principe du générateur à mélange plus précis pour atteindre de faibles taux d'humidité relative.

La figure 54 représente schématiquement le générateur d'humidité conçu. Il comprend deux débitmètres massiques (Brooks 5850), un saturateur encore appelé bulleur, une chambre de circulation, un détecteur de pression (Léo2), une sonde capacitive (Delta Ohm 2008TC) et une électronique associée, à cette sonde et aux débitmètres massiques.

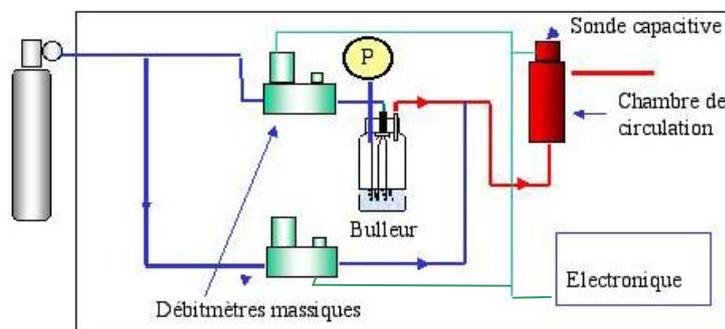


Figure 54 : Le générateur d'humidité.

Le principe de ce générateur est très simple. Il consiste à mélanger deux gaz, l'un saturé en humidité et l'autre sec. Une partie du gaz sec qui arrive à l'entrée du générateur va

passer à travers un saturateur d'humidité lui permettant de se charger en vapeur d'eau. Ce saturateur d'humidité fabriqué par l'équipe du Professeur Richon de l'Ecole des Mines de Paris est constitué d'un récipient cylindrique en verre de 4 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur rempli d'eau déminéralisée dans laquelle est plongée une dizaine de capillaires. Ces capillaires de diamètre inférieur au millimètre permettent de maximiser la surface de contact du gaz avec l'eau par formation de microbulles. Le chapeau métallique qui coiffe le récipient de verre est équipé également d'une prise de pression.

Pour une consigne d'humidité donnée au boîtier électronique, un signal commande à la fois le débitmètre de la ligne de gaz sec ainsi que celui qui contrôle le débit qui est acheminé vers le saturateur afin que le mélange de gaz dans la chambre de circulation atteigne l'humidité souhaitée. La sonde capacitive qui mesure en direct la température du gaz ainsi que l'humidité relative dans la chambre de circulation permet de réguler automatiquement le taux d'humidité du gaz en sortie du générateur. Nous pouvons ainsi faire varier le pourcentage d'humidité relative en sortie de générateur de 1 à plus de 90 %.

➤ Le montage complet

Après présentation des deux principaux éléments de l'appareillage, nous allons décrire plus précisément le montage entre le chromatographe et le générateur d'humidité.

Le couplage du chromatographe et du générateur d'humidité doit répondre à un certain nombre de contraintes :

- La possibilité d'envoyer alternativement le gaz vecteur sec ou humide vers la colonne chromatographique. Une vanne à gaz 4 voies (Valco) permet de répondre à cette fonction.
- Le maintien de l'équilibre thermodynamique de saturation à l'intérieur du bulleur du générateur quelle que soit la configuration du montage (configuration gaz sec ou gaz humide). Une fuite en continue doit être assurée après le générateur.

Il faut s'affranchir des variations de ligne de base lors de la commutation de la vanne à gaz, avant l'arrivée des molécules d'eau au détecteur.

Autrement dit, les deux lignes (gaz sec et gaz humide) doivent présenter les mêmes pertes de charge. Pour ce faire, deux vannes micrométriques (vanne micromite Hook) à pointeau sont installées (figure 55) pour simuler la perte de charge du générateur d'humidité (vanne 1) et celle de la colonne chromatographique (vanne 2). Dans la configuration du montage de la figure 55, le gaz sec issu de la bouteille est divisé en deux courants de gaz, l'un

envoyé vers la fuite après avoir traversé le générateur d'humidité et l'autre vers la colonne chromatographique. Dans cette configuration, la colonne est alimentée en gaz sec. Dans la configuration gaz humide (figure 56), le courant de gaz sec est évacué vers la fuite, quant au gaz sorti du générateur, il alimente maintenant la colonne.

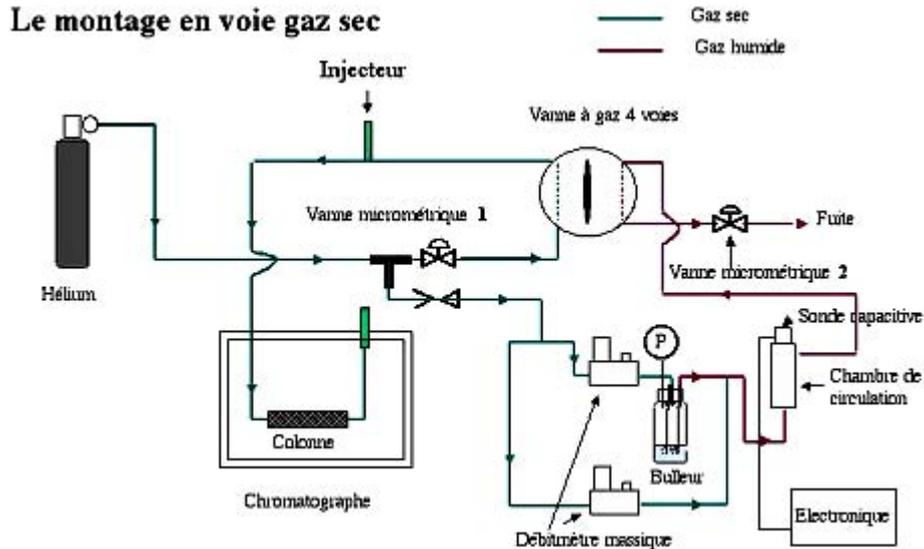


Figure 55 : Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz sec.

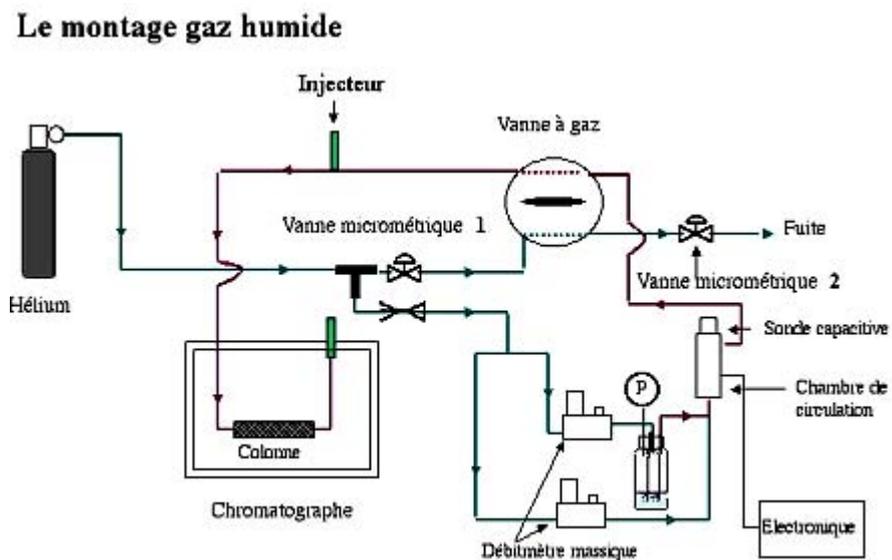


Figure 56 : Montage du générateur d'humidité couplé au chromatographe en configuration gaz humide.

➤ Calcul de l'humidité du gaz vecteur traversant la colonne

Le taux d'humidité relative en sortie d'un générateur d'humidité à mélange est donné par le rapport du débit de gaz humide sur la somme des deux débits, débit gaz sec et débit gaz humide (annexe 4) .

$$hr = \frac{P_v}{P_{vsat}} = \frac{Y_3}{Y_1} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}$$

avec \dot{m}_1 le débit de gaz humide

\dot{m}_2 le débit de gaz sec

Y_3 l'humidité absolue en sortie du générateur

Y_1 l'humidité absolue dans le saturateur

P_{vsat} la pression de vapeur saturante de l'eau

P_v la pression partielle de l'eau

En ce qui concerne notre montage, le générateur d'humidité est branché en série sur la ligne du gaz vecteur du chromatographe. Le calcul du pourcentage de l'humidité relative dépendant de la température, il convient de tenir compte de la température du four du chromatographe.

Pour mieux appréhender le montage complet, il peut se résumer à un saturateur à une température T_{sat} en série avec un chromatographe dont le four est à la température T_{col} supérieure à T_{sat} (figure 57).



Figure 57 : Schéma du montage complet (chromatographe et générateur d'humidité).

Le pourcentage d'humidité relative dans la colonne est donné par la relation suivante :

$$\% HR = \frac{P_{v(T_{sat})}}{P_{vsat(T_{col})}} \times 100 = \frac{Y_3}{Y_4} \times 100 \quad [\text{Eq. 63}]$$

Avec $Y_4 = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{He}}} = \frac{P_{\text{vapsat}}(T_{\text{col}}) \times r_{\text{He}}}{r_{\text{eau}} (P_{\text{col}} - P_{\text{vapsat}}(T_{\text{col}}))}$: l'humidité absolue à l'intérieur de la colonne

Si on considère que la pression dans la colonne est égale à celle qui règne dans le bulleur alors le pourcentage d'humidité relative à l'intérieur de la colonne chromatographique est donnée par la relation suivante :

$$\% HR = \frac{\dot{m}_1}{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)} \times \frac{P_{\text{vsat}}(T_{\text{sat}})}{(P_{\text{sat}} - P_{\text{vsat}}(T_{\text{sat}}))} \times \frac{(P_{\text{sat}} - P_{\text{vsat}}(T_{\text{col}}))}{P_{\text{vsat}}(T_{\text{col}})} \times 100 \quad [\text{Eq. 64}]$$

avec P_{sat} la pression dans le bulleur est égale à la pression en entrée de colonne

Maintenant que nous venons de voir le calcul du pourcentage d'humidité relative dans le gaz vecteur au niveau de la colonne, passons à la phase de validation du montage.

B.III.2.2 Etalonnage et validation du générateur d'humidité couplé au chromatographe

➤ La droite d'étalonnage du montage

Dans un premier temps, pour s'assurer de la validité de notre montage, nous avons effectué quelques tests qui consistent par exemple à suivre, dans la configuration de l'analyse frontale, la hauteur du plateau en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur passant à travers une colonne vide. Nous avons obtenu une droite qui démontre bien la proportionnalité entre l'humidité relative du gaz vecteur traversant la colonne et la hauteur du signal chromatographique (figure 58).

Cette proportionnalité confirme le bon fonctionnement du générateur d'humidité sans toutefois garantir la valeur réelle de l'humidité relative dans la colonne. Le seul moyen de vérifier cette valeur serait d'installer une chambre de mesure équipée d'une sonde d'humidité à la sortie de la colonne. Cependant on peut constater que les imperfections du montage ainsi que les incertitudes de mesures sont négligeables vu la faible valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage (0,1383mV).

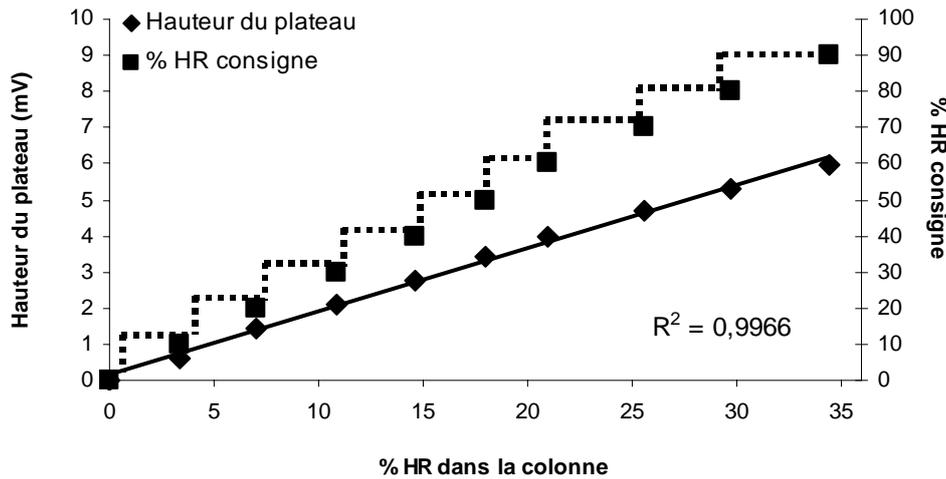


Figure 58 : Evolution de la hauteur des plateaux en fonction de l'humidité relative à 35°C.

Nous avons également tracé sur la figure 58, les différents paliers d'humidité donnés en consigne au générateur d'humidité à une température de colonne de 35°C. A titre d'exemple, pour une valeur d'humidité relative de consigne égale à 80%, on note que l'humidité relative calculée en sortie de colonne est sensiblement égale à 29% à la température du four de 35°C.

Le bon fonctionnement de ce montage a été vérifié en comparant les isothermes d'adsorption de l'eau d'un solide hygroscopique (gel de silice), qui présente une surface spécifique élevée (440m²/g à l'azote) obtenues par gravimétrie et par analyse frontale.

- Comparaison des résultats obtenus en gravimétrie et en analyse frontale sur une silice Si60

Nous avons entrepris de comparer les isothermes d'adsorption de l'eau sur un gel de silice Si60 déterminées par gravimétrie (DVS) et par analyse frontale. Les mesures ont été menées à une température de 30°C et pour une gamme d'humidité ne dépassant pas les 60% HR, suffisante pour atteindre la monocouche et ainsi estimer la surface spécifique.

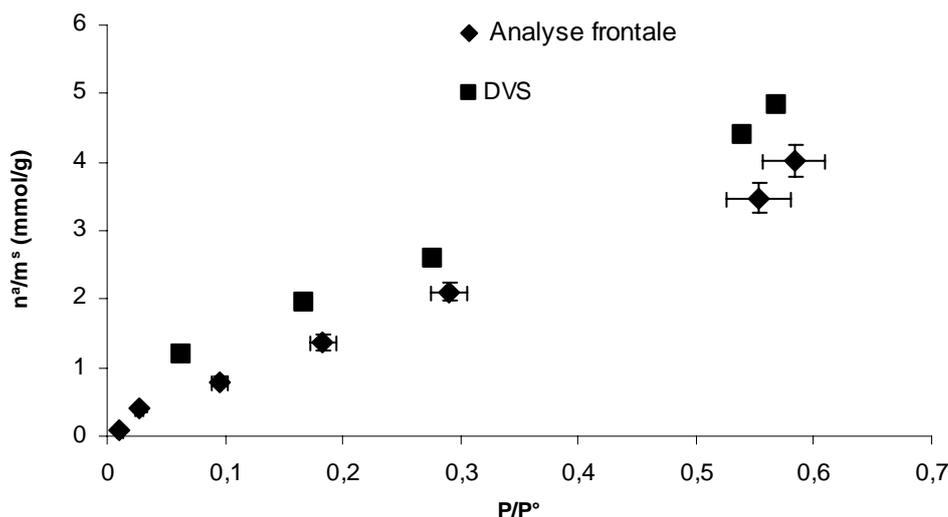


Figure 59 : Isothermes d'adsorption d'eau sur du gel de silice Si60 en gravimétrie et en analyse frontale.

Comme nous pouvons le constater, nous obtenons deux isothermes de type II. Toutefois, nous remarquons que les quantités d'eau adsorbées sont légèrement plus élevées pour une analyse en gravimétrie qu'en analyse frontale. Pour expliquer ces différences, il se pourrait que l'équilibre d'adsorption en analyse frontale n'était pas atteint lorsque nous avons reconverti la vanne à gaz quatre voies pour envoyer à nouveau du gaz vecteur sec vers la colonne. Nous avons en effet pu remarquer qu'il existait très souvent une dérive de la hauteur des plateaux visibles sur des laps de temps très longs (>10min). Par la suite, nous avons donc laissé plus de temps entre deux commutations de la vanne quatre voies.

Si nous comparons maintenant les valeurs de la surface spécifique, de la monocouche et de la constante BET calculées en utilisant le modèle BET à partir des deux isothermes d'adsorption (tableau 10), nous remarquons que les surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur (ainsi que les valeurs de la monocouche). En ce qui concerne les constantes BET, celle calculée à partir de l'isotherme obtenue en gravimétrie est plus élevée que celle déterminée à partir de l'isotherme de l'analyse frontale. Ces différences peuvent s'expliquer par les faibles variations de la pente de la partie linéaire de la transformée BET. On note également que ces constantes BET sont relativement faibles, ce qui reflète de faibles interactions entre les molécules d'eau et la surface de la silice.

Tableau 10: Comparaison des résultats obtenus en analyse frontale et en gravimétrie sur le gel de silice Si60.

Gel de silice Si60	Surface spécifique (m²/g)	Monocouche (mmol/g)	Constante BET
Analyse frontale	147,5	2,4	4,0
Gravimétrie	135,3	2,2	14,5

Nous venons de vérifier la validité de la méthode (couplage chromatographe générateur d'humidité) en comparant les isothermes d'adsorption d'eau déterminées par analyse frontale et par gravimétrie (DVS). Nous avons également pu établir une courbe d'étalonnage afin de vérifier le bon fonctionnement du générateur d'humidité.

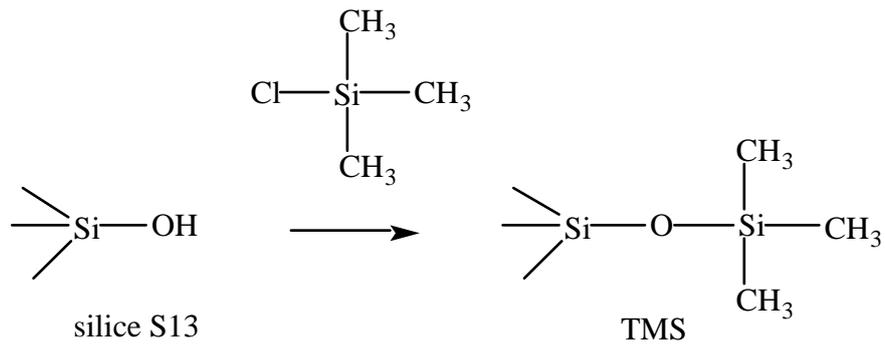
Nous disposons par conséquent d'un outil fiable, validé et prêt à être utilisé dans le cadre d'études de l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface de silices modifiées chimiquement par des groupements hydrophobes. Notons également à ce niveau de l'étude que la surface spécifique mesurée à l'eau (gravimétrie et analyse frontale) est bien inférieure à celle mesurée par l'adsorption d'azote (440m²/g). Cette différence fera l'objet de l'étude menée dans le chapitre C.

B.IV Les solides

Nous avons opté pour travailler avec deux types de solides bien différents en terme de surface spécifique : des silices pyrogéniques et des billes de verre.

➤ **Caractéristique des silices pyrogéniques**

Pour cette étude, nous avons retenu une silice pyrogénique de la société « Wacker-Chemie » : la silice S13. Cette silice a également été modifiée au laboratoire de l'École de Chimie de Mulhouse par des groupements silanes (TMS) hydrophobes à différents taux de recouvrement pour donner des silices appelées TMS_x, où x représente le taux de OH libres.



Les différentes caractéristiques de ces silices sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques des silices pyrogéniques.

Silice	S_{BET} Azote 77K° (m ² /g)	n_g (TMS/nm ²)	τ (%)	S_{libre} (m ² /g)	n_{OH} (SiOH/nm ²)	Granulométrie D[4,3] (µm)
S13	126,6	0,00	0	126,6	1,83	184,4
TMS90	139,4	0,27	12	122,7	1,65	77,4
TMS44	125,1	1,09	47	66,3	0,81	28,0
TMS32	135,9	1,58	68	43,5	0,59	24,2

Le paramètre n_g qui correspond au taux de greffage moléculaire est calculé à partir de

la relation suivante :
$$n_g = \frac{6,023 \times 10^{23} \times \% C}{12 \times n_c \times (S_{SP} \times 10^{18}) \times 100}$$

Avec :

%C le pourcentage de carbone déterminé par analyse élémentaire,

n_c le nombre de groupements méthyle par greffon (égal à 3 pour le TMS),

S_{SP} la surface spécifique de la silice S13.

Le paramètre τ reflète le taux de recouvrement de la surface en pourcentage. Il est donné par

la relation suivante :
$$\tau = s_g \times n_g \times 100$$

avec s_g la surface occupée par un greffon prise égale à 0,43nm² pour un groupement TMS.

La surface libre peut être déduite de la relation suivante : $S_{libre} = S_{SP} \times (1 - \tau)$. Enfin, la concentration moléculaire de groupements silanol résiduels est calculé à partir du pourcentage

de groupements OH, déterminé par dosage acido-basique suivant la relation qui suit :

$$n_{OH} = n^{\circ}_{OH} \times \%OH$$

avec n°_{OH} la densité superficielle en groupements silanol pour la silice S13 qui est égale à 1,83 OH/nm².

➤ Caractéristiques des billes de verre

Afin de contrôler la forme géométrique des solides, nous avons également décidé d'utiliser des particules sphériques, à savoir des billes de verre. D'autre part, ces solides présentent de très faibles surfaces spécifiques constituant une limite pour de nombreuses méthodes d'analyse, l'étude de tels solides nous permettra d'examiner les limites de la CGI. Ces billes de verre de type sodocalcique proviennent de la société « Sovitec ». Le diamètre moyen en volume des billes non traitées (4590NT), mesuré par granulométrie laser (Granulometer Laser Masterziser 2000, Malvern) en voie liquide est de 97μm.

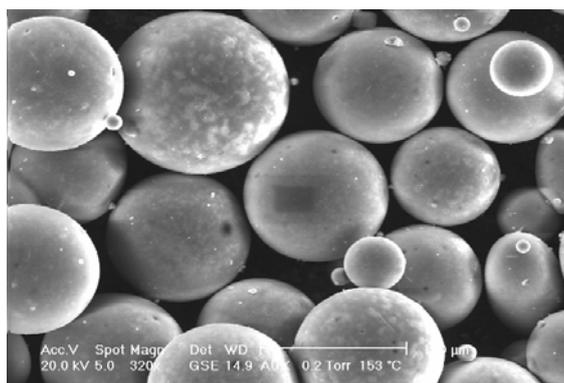


Figure 60 : Billes de verre 4590NT

La surface spécifique de ces billes de verre a été déterminée par adsorption de krypton à 77K à l'aide d'un appareil de chez «Micromeritics» : l'ASAP2010. La surface spécifique trouvée pour ces billes de verre est de l'ordre de 0,1 m²/g.

Cette faible surface spécifique inférieure à 1 m²/g rend ces solides difficilement analysables. Les techniques classiques, telles que la spectroscopie, atteignent leur limite de sensibilité pour de tels solides [142]. Nous montrerons ainsi que la CGI permet de pallier cette limitation.

La température de fusion de ces billes est de l'ordre de 1200°C et le point de ramollissement est situé au environ de 720°C.

La composition chimique du verre de ces billes exprimée en pourcentage massique est donnée dans le tableau 12.

Tableau 12 : Composition chimique des billes de verre en pourcentage massique.

% massique	Si	Ca	Na	Mg	Fe	K	Al
Billes de verre	64,80	16,41	13,89	2,66	1,67	0,30	0,28

Nous avons eu recours également à l'utilisation de billes de verre traitées à l'acide sulfochromique dont les surfaces spécifiques sont inférieures à celles des billes de verre non traitées (détermination par adsorption de krypton). Le diamètre moyen en volume des billes traitées (4590Sulfo), mesuré par granulométrie laser (Granulometer Laser Masterziser 2000, Malvern) est de 98 μ m.

Le protocole que nous avons suivi pour nettoyer les billes de verre est celui décrit par Zybill [153]. Les billes sont placées pendant 1 nuit sous agitation dans une solution d'acide sulfochromique, puis sont rincées abondamment avec de l'eau distillée et enfin sont séchées à 100°C dans une étuve.

Intéressons nous maintenant à l'étude menée sur l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques en CGI ainsi que les propriétés physico-chimiques de surface en fonction de l'humidité relative.

*Etude de l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques
en CGI*

C.I Etude de l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface de silices pyrogéniques

Après avoir testé l'influence de l'humidité sur de la silice Si60 au cours de l'étude de la validation du couplage générateur d'humidité-chromatographe, nous nous proposons d'étudier des silices pyrogéniques.

Nous comparerons les surfaces spécifiques mesurées à l'eau avec celles mesurées à l'azote. Rappelons que lors de la validation du couplage générateur d'humidité-chromatographe, nous avons mis en évidence que la surface spécifique obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption d'eau sur un gel de silice Si60 était sous-estimée vis à vis de celle déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'azote. En effet, l'adsorption d'azote à 77K conduit à une surface spécifique de 439 m²/g alors que l'adsorption d'eau à 35°C aboutit des surfaces spécifiques de 147,5 m²/g et 135,3 m²/g respectivement par analyse frontale et par gravimétrie.

Dans la littérature, des travaux ont montré que l'adsorption de molécules d'eau sur les silices est régie par la concentration en silanols. Nous nous proposons alors d'utiliser le saturateur couplé au chromatographe pour suivre l'évolution de l'hydrophilie de surface de ces solides et l'influence du taux de recouvrement de la surface par des groupements hydrophobes sur la capacité d'adsorption de molécules d'eau. Pour cela, nous avons choisi d'étudier des silices pyrogéniques mésoporeuses, modifiées en surface par des groupements triméthylsilanes (TMS), dont le caractère hydrophobe est contrôlé par la concentration en agent silanisant.

C.I.1 Etude de l'hydrophilie de surface

Les isothermes d'adsorption d'eau sont souvent utilisées pour étudier les interactions de la vapeur d'eau avec différents types de solides. Nous avons étudié ici en CGI par analyse frontale et en gravimétrie les isothermes d'adsorption d'eau de silices pyrogéniques modifiées en surface avec différents taux de greffage en groupements hydrophobes triméthylsilyle (TMS). Les appellations de ces silices sont : S13 (silice non greffée), TMS90, TMS44, TMS 32 (rappelons que le chiffre suivant le sigle TMS représente le taux de silanols libres.

La gravimétrie a montré ses limites d'utilisation dans le cas des silices TMS44 et TMS32. Il semblerait que la limite de la sensibilité de la balance soit atteinte pour les deux silices dont le caractère hydrophobe de surface est très marqué. Seules les isothermes des silices S13 et TMS90 ont pu être tracées à partir de mesures gravimétriques.

A l'inverse de la gravimétrie, l'analyse frontale a montré une grande sensibilité. En effet, nous avons été capables de tracer à partir de mesures chromatographiques, les isothermes d'adsorption de ces quatre silices.

Nous avons pu comparer pour les deux silices les plus hydrophiles à savoir la S13 et la TMS 90, les isothermes d'adsorption de l'eau obtenues en gravimétrie et en analyse frontale. Les figures 61 et 62 présentent ces isothermes d'adsorption d'eau en fonction de la technique employée. Comme on peut le noter, les quantités adsorbées en gravimétrie sont bien inférieures à celles mesurées en analyse frontale.

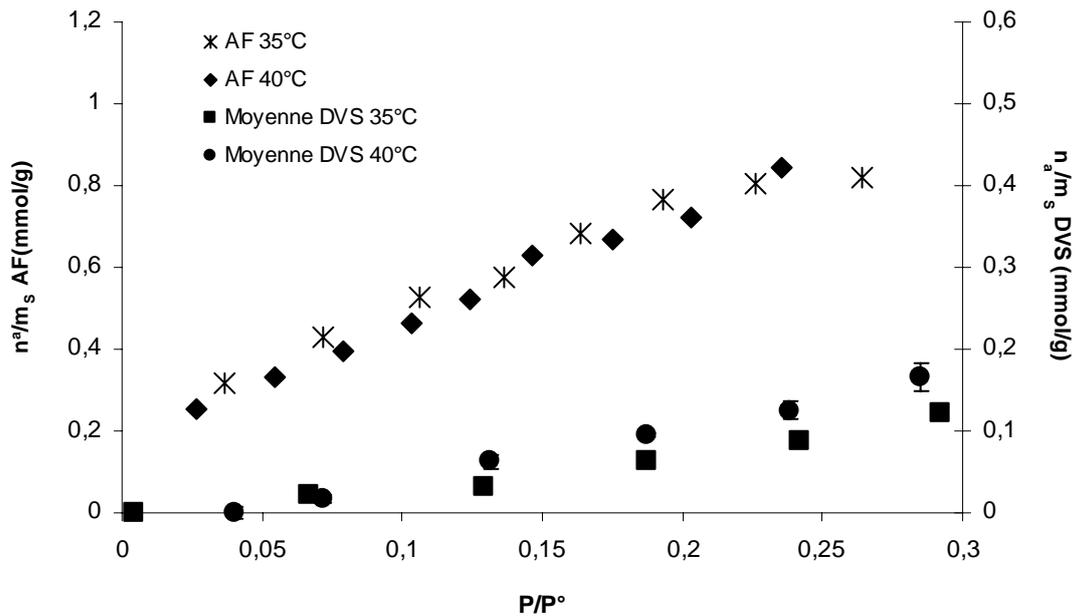


Figure 61 : Isothermes d'adsorption d'eau sur la silice S13 à 35°C et 40°C obtenues en analyse frontale (AF) et gravimétrie (DVS).

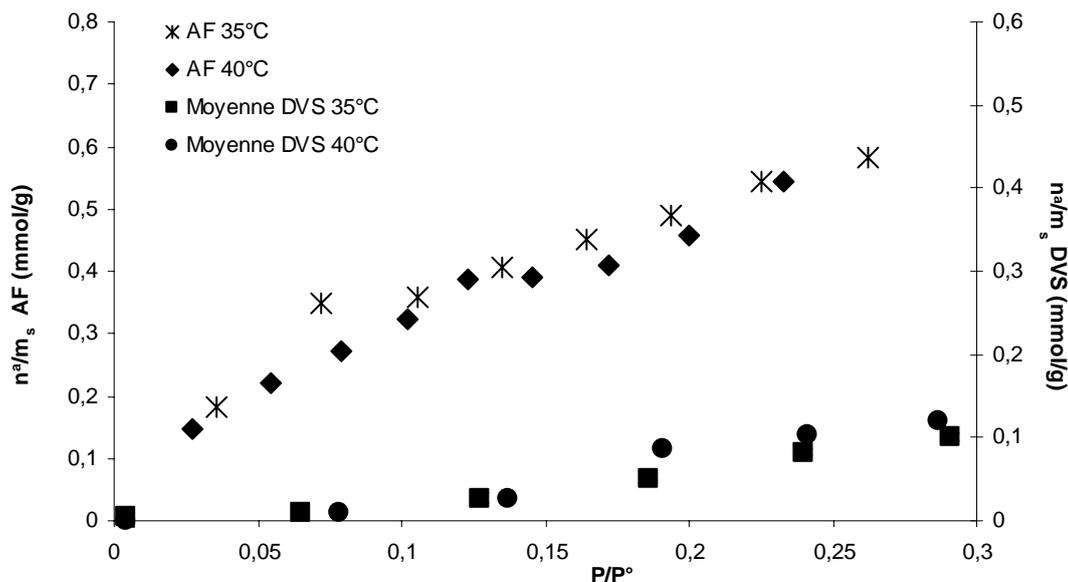


Figure 62 : Isothermes d'adsorption d'eau sur la silice TMS90 à 35°C et 40°C obtenues en analyse frontale (AF) et gravimétrie (DVS).

Rappelons que pour les deux méthodes, l'échantillon est conditionné une nuit à 180°C, le conditionnement ne pouvant être alors à l'origine de l'écart des mesures en gravimétrie et analyse frontale. Il est plus vraisemblable qu'un phénomène de diffusion des molécules d'eau soit à l'origine de ces différences. En gravimétrie, l'échantillon à analyser est placé dans une coupelle, située dans une enceinte sous humidité contrôlée. En analyse frontale, le solide étudié est placé à l'intérieur d'une colonne traversée par un flux de gaz vecteur, enrichi en humidité à un taux contrôlé. Dans le cas de la chromatographie, le flux de gaz vecteur au travers du solide permet un meilleur contact et donc un bon échange solide-humidité alors qu'avec l'appareil DVS, seule la surface de la poudre présente dans le porte-échantillon est en proche contact avec cette humidité. Qui plus est, si la surface du solide a peu d'affinité avec l'eau, il est alors fort probable que les quantités d'eau adsorbées soient limitées aux couches supérieures de solide expliquant ainsi les différences observées.

Il nous a été difficile de vérifier si cette limitation de la diffusion de l'eau au sein du lit de poudre dans l'expérience de gravimétrie est à l'origine de l'écart constaté avec l'analyse frontale car cela aurait nécessité des durées d'analyses beaucoup trop longues. En effet, en gravimétrie, la durée du palier est gérée par une consigne de variation de masse Δm donnée à l'appareil ; c'est-à-dire que la valeur du taux d'humidité passe de τ_1 à τ_2 ($>\tau_1$) lorsque la variation de masse de l'échantillon à τ_1 reste inférieure à Δm pendant un temps t . La consigne

Δm donnée à l'appareil lors de l'étude de ces silices pyrogéniques était très faible impliquant des analyses déjà très longues (les expériences menées sur ces silices durent une semaine).

L'analyse frontale apparaît donc plus performante que la gravimétrie puisqu'elle permet des mesures sur ce type de solides en des temps plus raisonnables, environ 8 heures.

Les figures 63 et 64 présentent les isothermes d'adsorption d'eau sur les quatre silices pyrogéniques étudiées à 35 et 40°C obtenues à partir de l'analyse frontale .

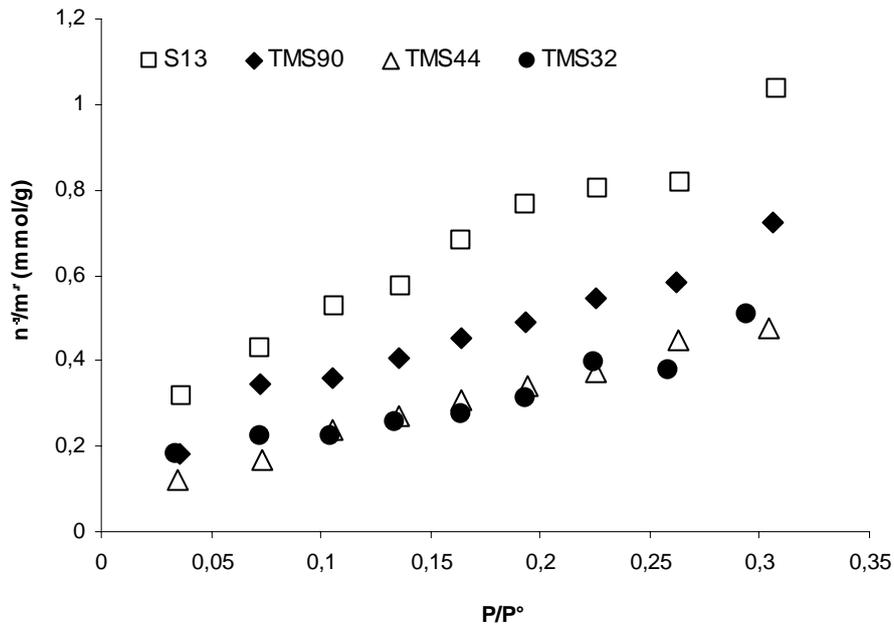


Figure 63 : Isothermes d'adsorption d'eau sur quatre silices pyrogéniques à 35°C par analyse frontale.

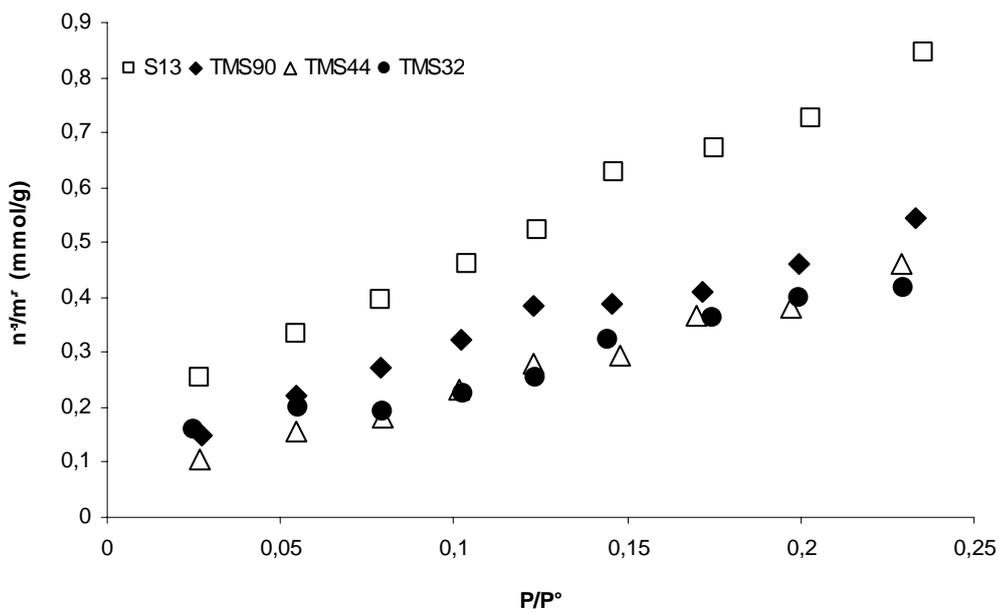


Figure 64 : Isothermes d'adsorption d'eau sur quatre silices pyrogéniques à 40°C par analyse frontale.

On constate à partir de ces isothermes que plus le taux de greffage en TMS est élevé, plus la capacité de ces silices à adsorber de l'eau diminue. Autrement dit, ces isothermes mettent en évidence que la silice non modifiée S13 est celle qui a le caractère le plus hydrophile. Les trois autres silices greffées avec du TMS présentent des isothermes en dessous de celle de la S13. L'analyse frontale confirme bien que l'hydrophobicité de ces silices augmente avec le taux de recouvrement de la surface en agent silanisant. Toutefois, on constate qu'à partir d'un taux de recouvrement proche de 47 % (cas de la silice TMS44), la capacité des silices à adsorber de l'eau atteint un plafond. En effet, les isothermes d'adsorption d'eau de la silice TMS32 et de la silice TMS44 sont sensiblement identiques. Fuji et al. [154] ont également observé le même comportement à un taux de recouvrement proche de 40% vis à vis de l'eau avec une silice aérosil 200 modifiée par du TMS.

On peut donc en conclure que la gêne stérique engendrée par les groupements TMS conduit à une limite dans l'adsorption de l'eau à un taux de greffage compris entre 40 et 50 %.

A partir de ces isothermes, nous avons appliqué le modèle BET afin de déterminer les différentes constantes comme la surface spécifique, la valeur de la constante BET ainsi que celle de la monocouche. Le tableau 13 regroupe ces données. Nous avons également rapporté dans ce tableau les surfaces spécifiques obtenues par adsorption d'azote ainsi que le rapport $S_{sp}(\text{eau})/S_{sp}(\text{azote})$ et le taux de recouvrement τ (%) de la surface par les groupements de TMS.

Tableau 13 : Propriétés d'adsorption des silices S13 et TMS 90, 44 et 32.

Silice	τ (%)	$S_{SP} N_2$ (m^2/g)	$S_{SP} \text{ eau}$ (m^2/g)	C_{BET} H_2O	Monocouche ($mmol/g$)	P/P° monocouche	$S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote})$
S13	0	126,6	45,9	13,7	0,811	0,21	0,36
TMS90	12	139,4	31,4	12,9	0,627	0,21	0,23
TMS44	47	125,1	23,6	11,4	0,383	0,22	0,19
TMS32	68	135,9	22,0	11,2	0,322	0,23	0,16

Les valeurs des surfaces spécifiques affichées à l'eau dans ce tableau sont les valeurs moyennes des surfaces spécifiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'eau à 35°C et à 40°C. D'après le tableau 13, on note que, comme pour le gel de silice Si60, la silice S13 non greffée et les silices TMS greffées présentent des surfaces à l'eau très nettement inférieures à celles mesurées à l'azote.

On peut supposer alors que l'eau n'accède pas à toute la surface mais uniquement à la partie hydrophile. Qui plus est, si l'on compare les surfaces spécifiques mesurées à l'eau des 4 silices, la silanisation conduit à une chute de la surface, celle-ci s'expliquant par la disparition des silanols lors de la silanisation, les silanols étant les sites d'adsorption des molécules d'eau. Quant aux constantes BET de ces silices vis à vis de l'eau, elles sont faibles et décroissent avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface par les TMS. Ces faibles valeurs montrent que l'eau a peu d'affinité avec la surface de ces silices. Cette affinité est d'autant plus faible que le taux de greffage de TMS, autrement dit que le caractère hydrophobe est élevé.

Si on définit la notion d'hydrophilie d'une silice comme la quantité d'eau physisorbée par gramme de solide et si on admet que les molécules d'eau sont capables de s'adsorber uniquement sur des sites hydrophiles, alors le rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote})$ est lié à l'hydrophilie de la surface de ces silices. Le rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote}) \times 100$ peut être alors considéré comme le pourcentage du caractère hydrophile de la surface.

La figure 65 montre en effet que le rapport des surfaces à l'eau et à l'azote est dépendant de la densité surfacique de silanols de la silice. Sur cette figure, nous avons ajouté des données relatives à d'autres silices citées dans la thèse de Carteret [155].

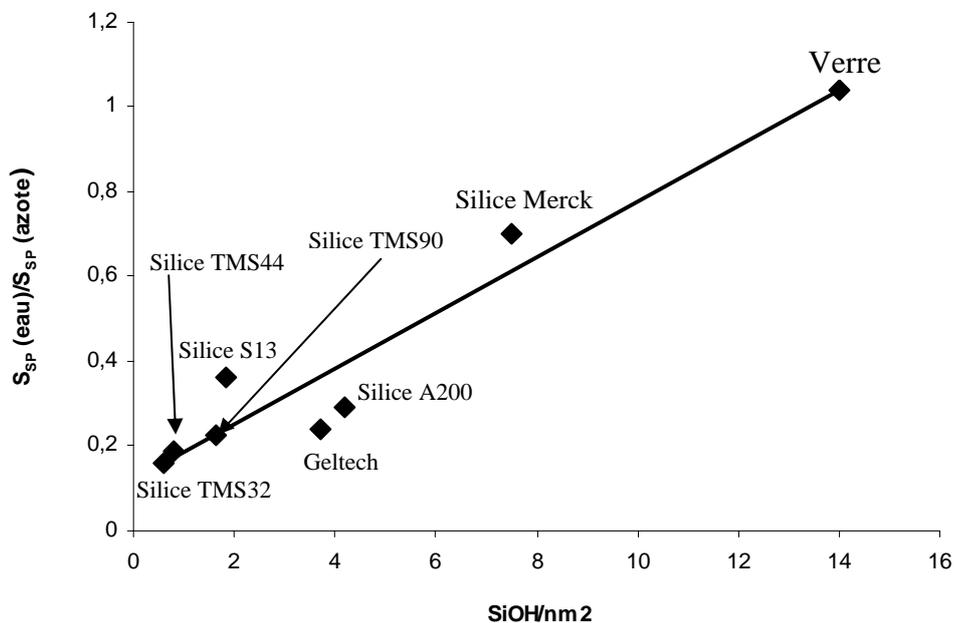


Figure 65 : Influence de la densité surfacique en silanol sur le rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote})$.

Ainsi, le rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote}) \times 100$ conduit à une estimation de l'hydrophilie pour la silice S13 de 36 %. La TMS 90 présentant un taux de recouvrement de 12% et le

greffage des groupements hydrophobes se produisant sur les silanols alors le pourcentage de sites hydrophiles restant devient égal 24 %. Ce pourcentage est sensiblement égal à celui du rapport des surfaces spécifiques (23 %) mesuré sur cette même silice. La faible différence de valeurs du pourcentage d'hydrophilie calculé à partir du rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote}) \times 100$ et celui déduit du taux de greffage démontre que l'eau s'adsorbe sur les sites impliqués lors du greffage des groupements TMS, à savoir les silanols.

On devrait alors obtenir des isothermes d'adsorption d'eau confondues au delà de 36% de recouvrement de la surface. Cette hypothèse semble se vérifier avec les isothermes d'adsorption d'eau des silices TMS 32 (taux de recouvrement de 68 %) et TMS 44 (taux de recouvrement de 47 %).

Le rapport des surfaces spécifiques n'est toutefois jamais égal à zéro. Cela pourrait s'expliquer soit par l'existence de phénomènes de diffusion des molécules d'eau à travers la couche de TMS, soit d'adsorption de molécules d'eau sur des sites spécifiques de la chaîne de TMS (même s'ils sont moins actifs que les sites silanols). L'évolution, même faible, de la constante BET lors du greffage tend à démontrer que l'on a bien un phénomène de diffusion des molécules d'eau à travers les TMS comme l'a montré Nakamura [156] sur des silices Wacogel C200 modifiées par du TMS.

Pour étudier cette diffusion, nous avons tracé le nombre de molécules d'eau nécessaire pour former la monocouche par nm^2 , déduit des isothermes d'adsorption d'eau, en fonction du nombre n_g de groupements TMS/ nm^2 pour nos quatre silices.

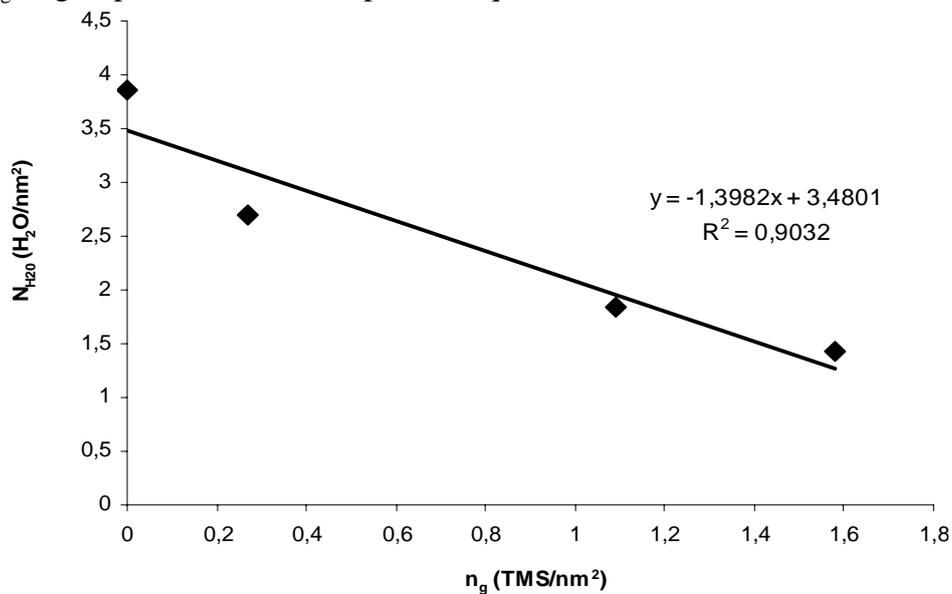


Figure 66 : Relation entre le nombre de molécules d'eau à la monocouche (N_{H_2O}), et celui de molécules de TMS (n_g) sur les quatre silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32.

Comme l'a montré Nakamura [156], le nombre de molécules d'eau à la monocouche N_{H_2O} par nm^2 peut s'écrire : $N_{H_2O} = (n_{OH} / n) - (m + 1)n_g / n$ [Eq. 65]

Avec $n = N_{H_2O}^{OH} / N_{H_2O}$ où $N_{H_2O}^{OH}$ est le nombre de sites susceptible d'adsorber des molécules d'eau par nm^2 .

Et $m = N_{OH}^{OH} / n_g$ où N_{OH}^{OH} est le nombre de silanols libres recouvert par du TMS par nm^2 .

L'exploitation de l'équation de la droite présentée sur la figure 66 permet de calculer les valeurs de m et n à partir de la relation 65. On obtient pour m et n des valeurs respectivement égales à -0,265 et 0,526.

La valeur théorique de la constante m pour la silice S13 sans molécule d'eau adsorbée est donnée par la relation : $m = (n_{OH} \times s_g) - 1$, soit $m = -0,213$. La valeur de la constante m déterminée à partir de la droite de la figure 66 est légèrement plus faible que celle obtenue à partir de la valeur théorique. Cette sous-estimation de la valeur de m, à partir de l'équation 65 a déjà été observée et interprétée par Nakamura comme la diffusion d'un certain nombre de molécules d'eau à travers les groupements TMS. Quant à la valeur de n (environ 0,5), elle montre qu'environ deux molécules d'eau s'adsorbent sur un groupement silanol.

Nous venons de suivre l'évolution de l'hydrophilie de surface de silices en fonction de leur taux de recouvrement par des groupements hydrophobes de TMS en étudiant les isothermes d'adsorption d'eau déterminées par analyse frontale. Le rapport $S_{SP}(\text{eau})/S_{SP}(\text{azote})$ a permis de calculer le pourcentage du caractère hydrophile de la surface de la silice S13 (égal à 36%) et de suivre l'évolution du caractère hydrophobe de la surface en fonction du greffage par les TMS. A partir des silices examinées, TMS90, TMS44 et TMS32, avec des taux de recouvrement respectivement de 12%, 47% et 68%, on observe bien une superposition des isothermes d'adsorption à partir de 47%. Des silices avec des taux de greffages intermédiaires entre 12 et 47% auraient probablement permis d'observer la stabilisation dès 36%.

On a montré également qu'un certain nombre de molécules d'eau est capable de diffuser à travers les groupements de TMS pour interagir avec les silanols libres (sous la couche de TMS).

Après avoir eu recours à l'analyse frontale, nous allons analyser le comportement de ces silices vis à vis des molécules d'eau en étudiant leurs propriétés de surface en dilution infinie et en concentration finie.

C.I.2 Etude par la chromatographie en dilution infinie des silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur

L'hydrophilie de la surface évolue fortement en fonction du taux de recouvrement de la surface par les groupements TMS. Examinons maintenant le comportement de ces silices en dilution infinie. Les figures 67 et 68 présentent l'évolution des enthalpies libres d'adsorption de molécules apolaires (hexane et heptane) sur les quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur mesurées à 35°C.

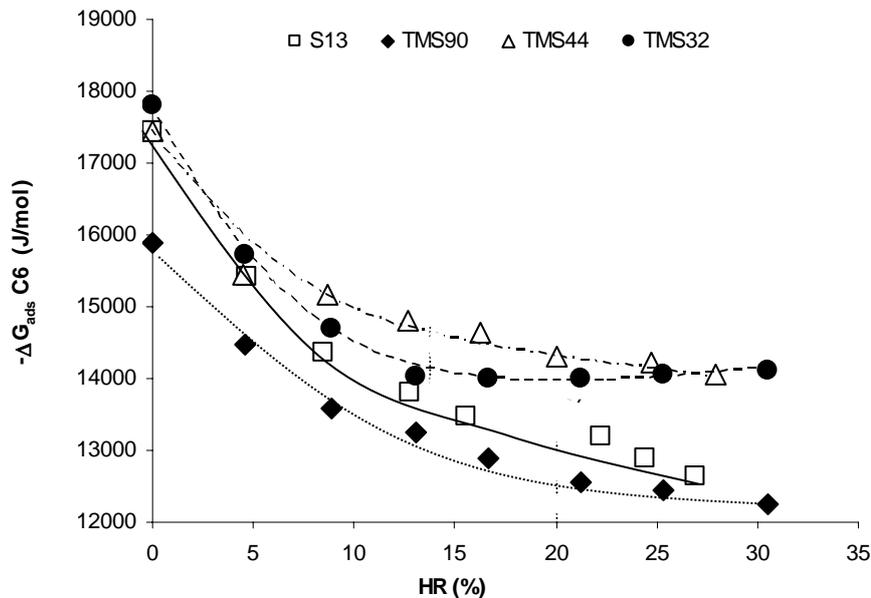


Figure 67 : Evolution des enthalpies libres d'adsorption de l'hexane (C6) sur quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

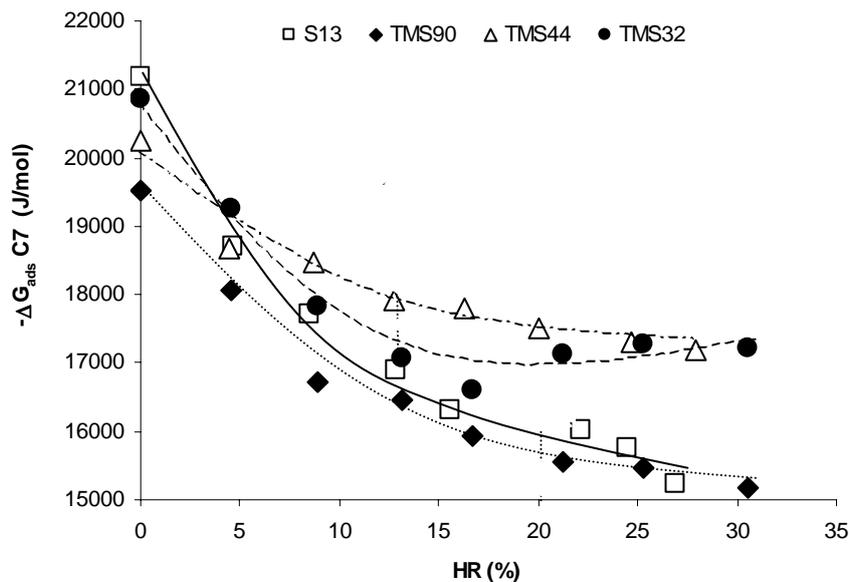


Figure 68 : Evolution des enthalpies libres d'adsorption de l'heptane (C7) sur quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Comme on peut le constater, nous observons pour les quatre silices une diminution des enthalpies libres d'adsorption de ces molécules apolaires lorsque l'humidité relative augmente. Au-delà d'un taux d'humidité variant suivant la silice étudiée, nous observons un changement de régime de décroissance. Ces changements apparaissent pour des valeurs d'humidité compris entre 10% et 20%.

Les changements de régime pourrait s'expliquer par l'homogénéisation énergétique des surfaces de ces silices due au recouvrement progressif de la surface par les molécules d'eau. Si nous attribuons ces débuts de plateau au recouvrement total de la surface accessible aux molécules d'eau, nous constatons que plus les silices ont un caractère hydrophobe fort (taux de greffage élevé), plus le pourcentage d'humidité nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface hydrophile est faible.

Comparons ces taux d'humidités correspondant au début des plateaux avec ceux correspondant à la monocouche calculé à partir du modèle BET appliqué aux isothermes d'adsorption d'eau obtenues en AF (tableau14).

Tableau 14 : Comparaison des valeurs de monocouche déterminées à partir du modèle BET et à partir des ΔG_{ads} obtenus en DI.

Silice	P/P° à monocouche BET	P/P° monocouche DI
S13	0,21	>0,30
TMS90	0,21	0,20
TMS44	0,22	0,13
TMS32	0,23	0,13

On remarque que les pourcentages d'humidité conduisant à la stabilisation des ΔG_{ads} en dilution infinie sont légèrement différents de ceux correspondant à la monocouche déterminée à partir du modèle BET. Seule la silice TMS90 montre une bonne concordance entre les deux méthodes. L'invariance des pourcentages d'humidité relatifs à la monocouche calculés à partir du modèle BET suivant les silices est surprenante.

On peut alors s'interroger sur la validité de l'application du modèle BET sur les silices hydrophobes avec l'eau comme adsorbable. On peut se demander si le recouvrement progressif de la surface par l'eau se fait réellement par formation de multicouches ou plutôt par association des molécules d'eau sous la forme de clusters. Dans cette éventualité de formation de clusters, il n'est alors pas surprenant que les valeurs de l'hypothétique monocouche calculées à partir du modèle BET soient supérieures à celles obtenues expérimentalement par dilution infinie dans les cas des silices les plus hydrophobes (TMS44 et TMS32). On peut penser que la dilution infinie donne des valeurs de monocouche plus proches de la réalité. Toutefois il est important de ne pas oublier que seuls les sites hydrophiles sont susceptibles d'adsorber de l'eau. Par conséquent, les sites hydrophobes qui ont la capacité d'interagir avec les sondes apolaires contribuent à fausser également la valeur de la monocouche calculée en DI.

Autrement dit, parler de la monocouche d'eau sur des solides en partie hydrophobes n'a pas réellement de sens aussi bien en analyse frontale qu'en dilution infinie.

Malgré tout, la dilution infinie permet toutefois de confirmer qu'au-delà d'un certain taux de recouvrement en TMS (47%), nous observons bien une stabilisation du caractère hydrophobe que nous attribuons au recouvrement des sites hydrophiles.

Les enthalpies libres d'adsorption nous ont permis de suivre l'évolution de l'hydrophilie de la surface de quatre silices et de noter là encore qu'au delà d'un taux de greffage en TMS, les propriétés de surface de ces silices n'évoluent plus avec l'humidité.

Nous allons maintenant nous intéresser aux indices de morphologie en vue de suivre l'évolution de la rugosité de la surface en fonction de l'humidité. Les figures 69 à 72 présentent les indices de morphologie obtenus à partir de trois molécules, deux cycliques (cyclopentane et cyclohexane) et une ramifiée (2,5-diméthylhexane).

Comme nous pouvons le remarquer, les indices de morphologie évoluent sensiblement tous de la même façon ; à savoir que lorsque l'humidité relative augmente, l' $IM\chi_T$ diminue et se stabilise. Cette diminution d'indice qui traduit une diminution de la rugosité de surface indique donc que les molécules d'eau ont tendance à « lisser » la surface. Toutefois, la silice TMS32 semble se comporter différemment des trois autres. En effet, on constate que les débuts des stabilisations des indices $IM\chi_T$ sont observés au environ de 13% HR pour la silice TMS32, tandis que pour les trois autres les stabilisations semblent être atteintes pour des humidités relatives comprises 5% HR et 9% HR suivant la nature de la sonde.

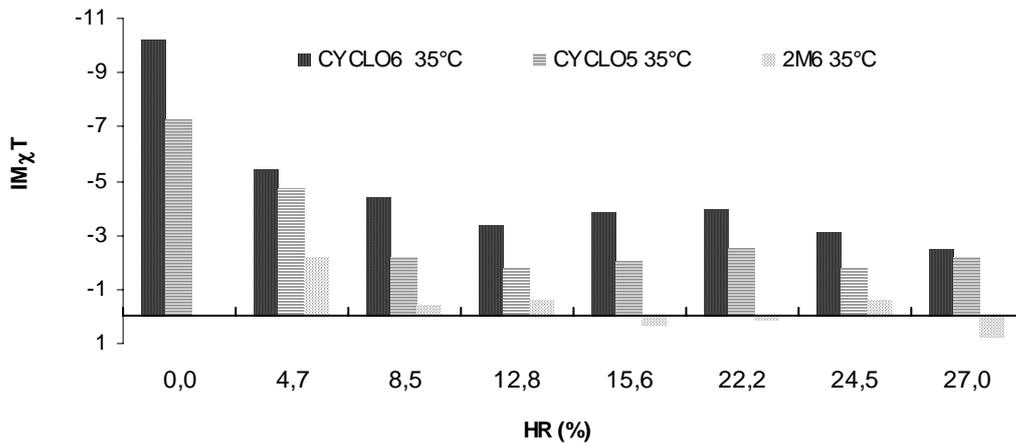


Figure 69 : Evolution des indices de morphologie sur la silice S13 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

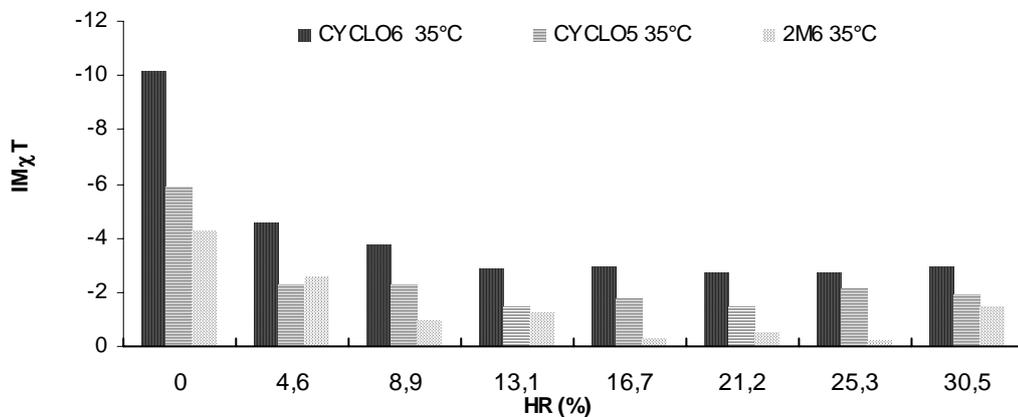


Figure 70 : Evolution des indices de morphologie sur la silice TMS90 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

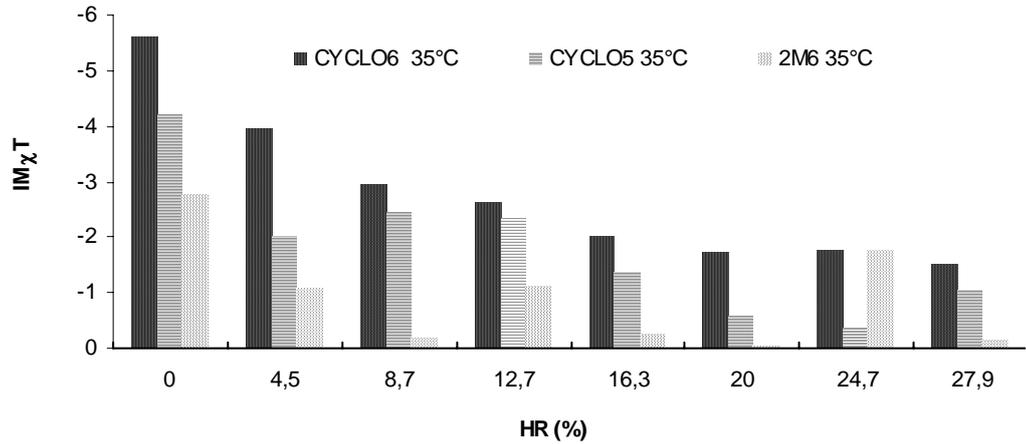


Figure 71 : Evolution des indices de morphologie sur la silice TMS44 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

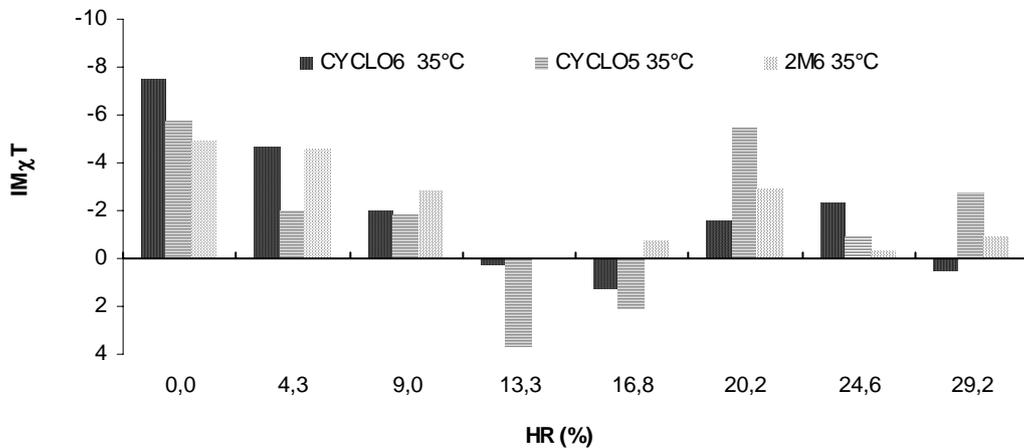


Figure 72 : Evolution des indices de morphologie sur la silice TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Pour comprendre pourquoi la silice TMS32 se comporte différemment des trois autres, nous avons comparé les volumes poreux de ces quatre silices calculés à partir du modèle BJH sur les isothermes d'adsorption d'azote.

Tableau 15 : Valeurs des volumes poreux calculé à partir du modèle BJH suivant la silice.

Silice	Volume poreux (cm ³ /g)
S13	0,6947
TMS90	0,7518
TMS44	0,7098
TMS32	0,9521

Comme le montre le tableau 15, la silice TMS32 est celle qui présente le plus grand volume poreux. Ce volume poreux maximum coïncide avec les observations faites sur les

indices de morphologie. On peut alors penser que la diminution des indices de morphologie observée reflète le remplissage des mésopores par les molécules d'eau. La silice TMS32 avec son volume poreux le plus élevé nécessite alors une quantité d'eau supérieure à celle des trois autres afin de remplir les mésopores.

Une autre façon de suivre le recouvrement de la surface par les molécules d'eau est de comparer les enthalpies libres spécifiques d'adsorption de molécules polaires. Nous pouvons alors accéder à des informations relatives aux propriétés acidobasiques des surfaces de ces silices.

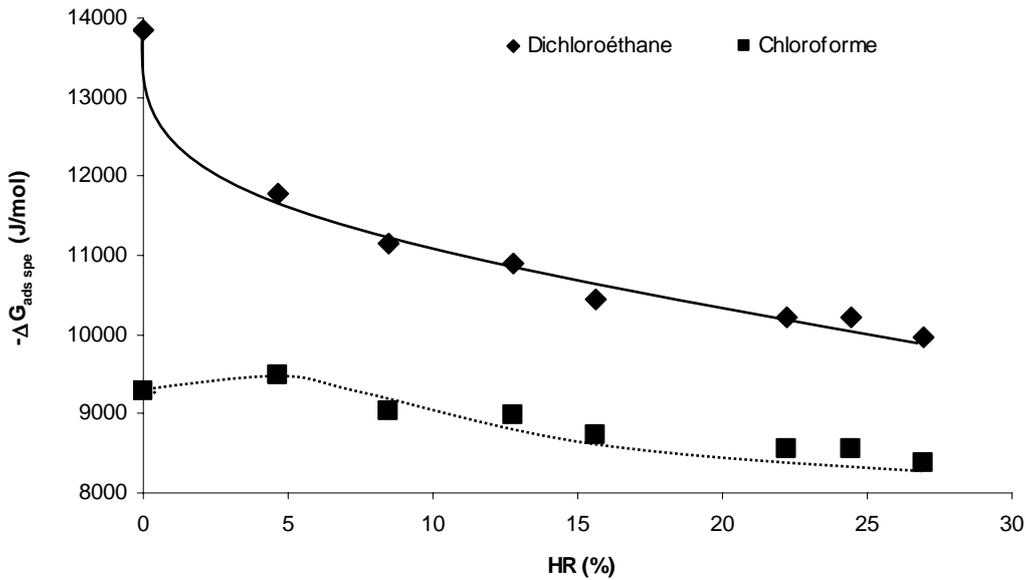


Figure 73 : Evolution des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du dichloroéthane et du chloroforme sur la silice S13 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur à 35°C.

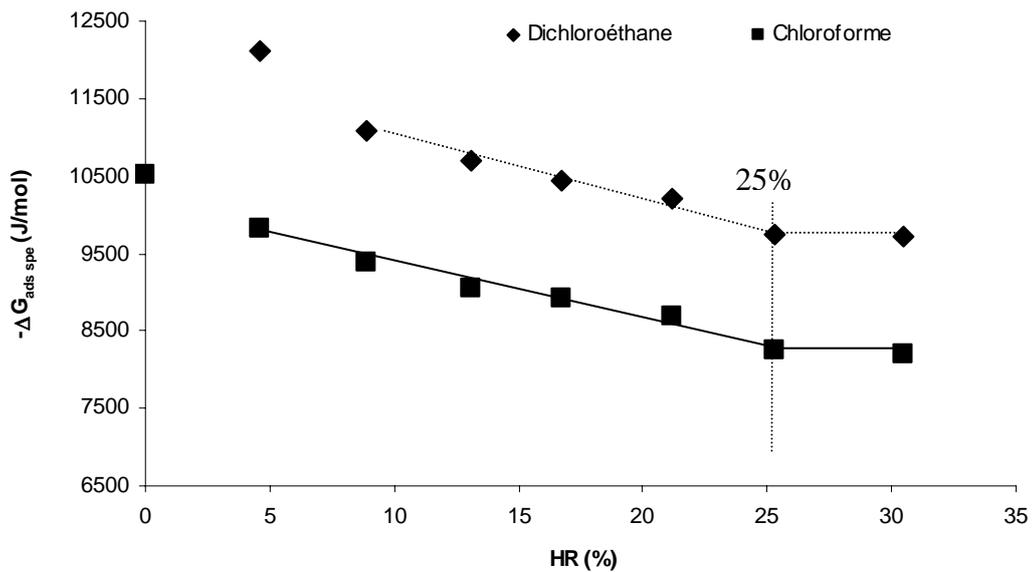


Figure 74 : Evolution des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du dichloroéthane et du chloroforme sur la silice TMS90 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

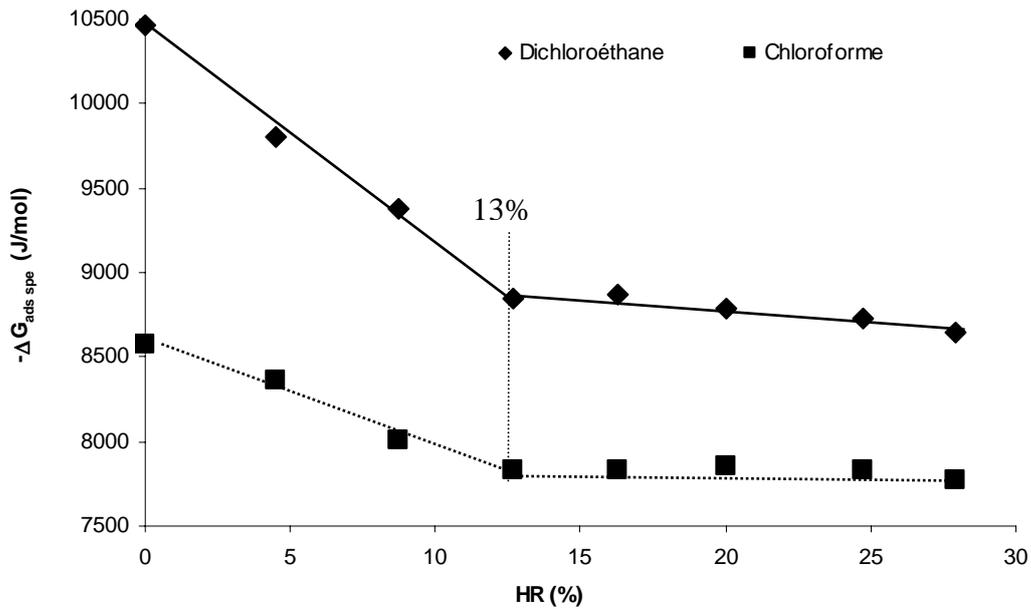


Figure 75 : Evolution des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du dichloroéthane et du chloroforme sur la silice TMS44 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

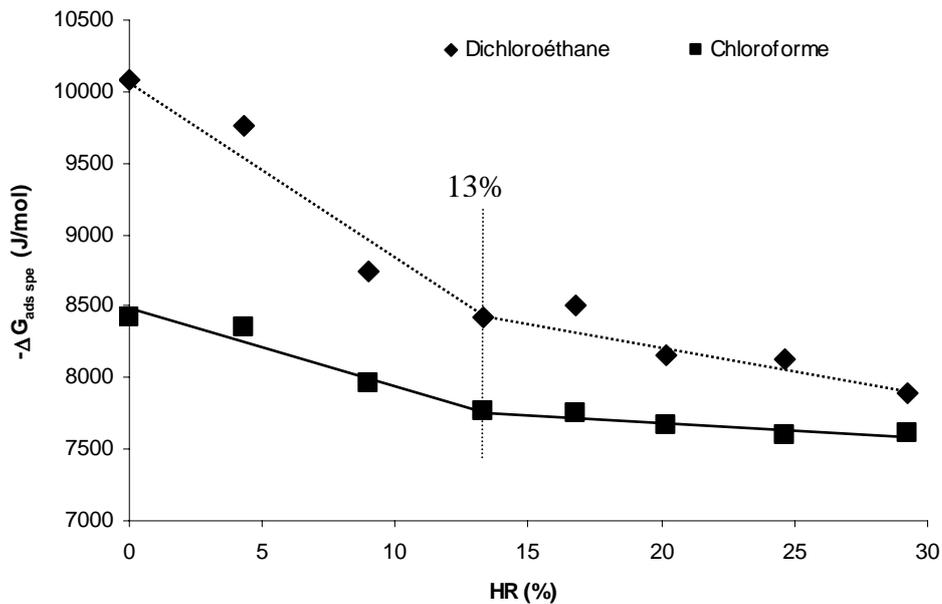


Figure 76 : Evolution des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du dichloroéthane et du chloroforme sur la silice TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Les figures 73 à 76 représentent les évolutions en fonction de l'humidité des enthalpies libres spécifiques de molécules polaires acides (dichloroéthane et du chloroforme) respectivement sur la silice S13, TMS90, TMS44 et TMS32 obtenues à 35°C. Nous avons également tenté d'utiliser des sondes basiques. Les temps de rétention de ces molécules

basiques étant très longs (>10min), nous avons pu en conclure que les surfaces de ces quatre silices sont très acides (forte présence de groupements silanols).

Comme nous pouvons le noter, les enthalpies libres spécifiques d'adsorption des molécules polaires semblent se comporter de la même manière que les enthalpies libres d'adsorption des molécules apolaires. A savoir, dès les premières humidités relatives, les enthalpies libres décroissent pour finalement se stabiliser à des humidités relatives plus élevées. De plus, les débuts des plateaux observés avec les molécules apolaires coïncident avec ceux des molécules polaires à savoir vers 13% HR pour les silices TMS44 et TMS32, vers 25% HR pour la silice TMS90 (à rapprocher du 20% des alcanes) et au delà de 25% pour la silice S13 non modifiée.

Des différences, outre celles relatives aux débuts des plateaux, existent toutefois entre les silices. On remarque par exemple que l'adsorption du chloroforme (molécule qui interagit avec les silanols malgré son caractère acide) sur la silice S13 ne paraît pas être influencée par les faibles humidités relatives comprises entre 0 et 5 %. Ce comportement n'est pas observé pour les trois autres silices.

Dans le cas de la silice S13, à un taux d'humidité relative inférieur à 5%, la probabilité que la molécule de chloroforme rencontre un groupement silanol masqué par l'eau est très faible vu la forte concentration en silanols. Il faut donc atteindre un taux d'humidité critique pour que l'adsorption du chloroforme soit affectée. Pour les autres silices, le taux de silanols libres étant plus faible, la probabilité que le chloroforme rencontre un site masqué par une molécule d'eau est significative dès les plus faibles taux d'humidité.

Nous venons de suivre l'évolution des propriétés de surface en dilution infinie sur nos quatre silices. Le résultat le plus remarquable dans cette étude est que nous avons estimé expérimentalement la valeur de l'humidité à laquelle il semblerait que la surface accessible aux molécules d'eau soit recouverte en totalité. Nous avons pu remarquer que ce pourcentage d'humidité décroît avec le taux de recouvrement en TMS. Il est supérieur à 30% pour la silice S13, compris entre 20 et 25% pour la TMS90 et de 13% pour les TMS44 et TMS32. Les silices les plus hydrophobes (TMS44 et TMS32) semblent présenter la même surface à l'eau. Cela confirme les résultats de l'analyse frontale à savoir la superposition des isothermes d'adsorption d'eau pour les silices TMS44 et TMS32. Pour poursuivre l'étude de ces solides, nous avons examiné par la technique de concentration finie, les fonctions de distribution de molécules polaire et apolaire mais aussi les isothermes d'adsorption de ces mêmes molécules en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur.

C.I.3 Etude en chromatographie à concentration finie des silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur

Le principe de la CGI-CF et l'obtention des isothermes à partir des pics chromatographiques sont décrits dans le chapitre bibliographique page 49. A titre d'exemple, nous présenterons l'isotherme d'adsorption de l'octane à 35°C sur la silice S13 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur. Nous avons présenté également en annexe 5, les isothermes d'adsorption de l'octane et de l'isopropanol obtenues à 35°C sur les quatre silices étudiées à savoir la S13, TMS90, TMS44 et la TMS32 en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur.

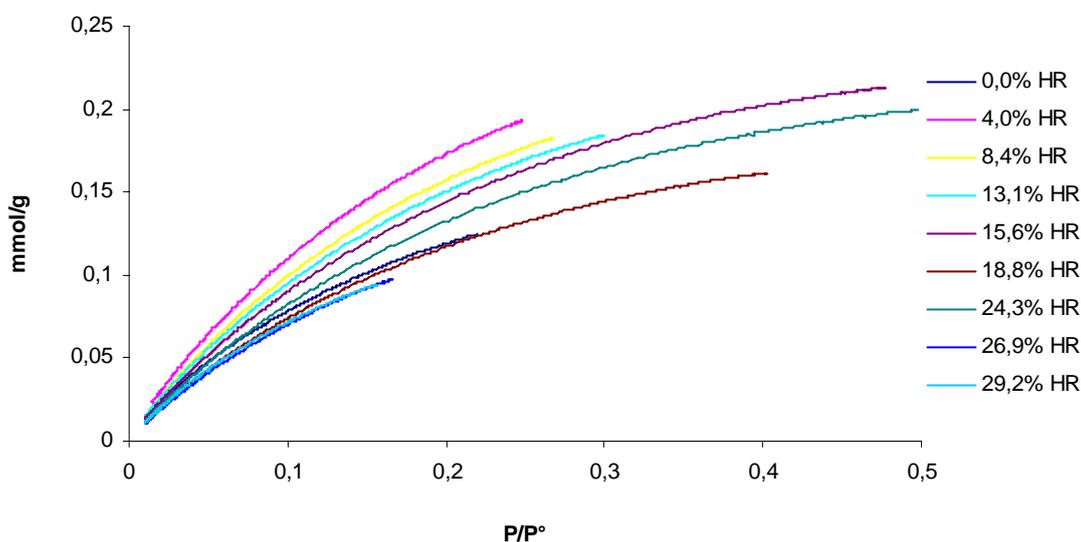


Figure 77 : Isothermes d'adsorption de l'octane sur la silice S13 à 35°C.

Comme nous pouvons le constater, ces isothermes d'adsorption, présentent de très faibles variations suivant le pourcentage d'humidité relative. Outre cette analyse qualitative des formes de ces isothermes, nous pouvons procéder à leur exploitation quantitative en étudiant les surfaces spécifiques et les constantes BET. Les surfaces spécifiques présentées dans les tableaux 16 et 17 ont été calculées à partir du modèle BET en appliquant une aire moléculaire de 0,63 nm² pour l'octane et de 0,234 nm² pour l'isopropanol.

Tableau 16 : Exploitations des isothermes d'adsorption de l'octane à 35°C sur quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

		Humidité relative (%)	0,0	4,0	8,4	13,1	15,6	18,8	24,3	26,9	29,2
		S13		surface sp (m ² /g)	66,1	68,8	67,7	68,0	61,9	54,4	52,1
Monocouche (mmol/g)	0,174			0,181	0,178	0,179	0,163	0,143	0,137	0,116	0,109
Cst BET	9,6			12,7	9,5	8,3	9,5	7,8	13,8	11,9	14,7
Cst Henry (μmol/Pa)	0,687			0,997	0,860	0,880	0,780	0,639	0,723	0,628	0,506
Humidité relative (%)	0,0			3,4	7,7	12,0	15,4	18,5	20,1	25,4	29,4
TMS90		surface sp (m ² /g)	46,7	46,6	46,3	46,8	43,2	42,0	41,0	41,0	40,8
		Monocouche (mmol/g)	0,123	0,123	0,122	0,123	0,114	0,111	0,108	0,108	0,108
		Cst BET	10,4	10,4	13,0	13,7	13,1	16,0	18,0	23,8	21,1
		Cst Henry (μmol/Pa)	0,449	0,689	0,704	0,817	0,604	0,504	0,627	0,634	0,658
		Humidité relative (%)	0,0	3,4	7,1	12,6	16,1	19,8	20,4	22,3	26,8
TMS44		surface sp (m ² /g)	32,8	34,5	34,9	30,8	29,3	29,8	29,2	29,8	29,9
		Monocouche (mmol/g)	0,086	0,091	0,092	0,081	0,077	0,078	0,077	0,084	0,083
		Cst BET	13,5	15,3	18,9	16,9	13,8	17,0	31,1	43,0	13,6
		Cst Henry (μmol/Pa)	0,778	1,174	0,761	0,721	0,726	0,690	0,912	0,940	0,727
		Humidité relative (%)	0,0	4,2	8,4	11,7	15,0	18,1	23,7	28,3	32,1
TMS32		surface sp (m ² /g)	38,0	38,1	38,1	37,7	36,0	35,5	35,2	35,4	35,5
		Monocouche (mmol/g)	0,094	0,100	0,100	0,099	0,095	0,092	0,093	0,093	0,093
		Cst BET	14,1	10,9	11,5	12,1	13,4	13,0	19,5	20,3	14,7
		Cst Henry (μmol/Pa)	0,505	0,452	0,442	0,590	0,479	0,675	0,540	0,974	0,572
		Humidité relative (%)	0,0	4,2	8,4	11,7	15,0	18,1	23,7	28,3	32,1

Tableau 17 : Exploitations des isothermes d'adsorption de l'isopropanol à 35°C sur quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

		ISOPROPANOL (0,234 nm ²)									
	S13	Humidité relative (%)	0,0	4,0	8,4	13,1	15,6	18,8	24,3	26,9	29,2
		surface sp (m ² /g)	61,1	61,1	64,3	62,7	62,1	67,8	69,8	70,8	72,0
		Monocouche (mmol/g)	0,460	0,434	0,456	0,445	0,440	0,481	0,495	0,502	0,511
		Cst BET	29,8	33,1	66,8	58,7	34,7	63,0	61,5	58,7	40,9
		Cst Henry (µmol/Pa)	1,116	1,977	1,797	1,664	1,968	2,087	2,044	2,427	2,254
	TMS90	Humidité relative (%)	0,0	3,4	7,7	12,0	15,4	18,5	20,1	25,4	29,4
		surface sp (m ² /g)	38,9	42,1	43,6	40,9	40,7	42,3	56,1	55,6	57,2
		Monocouche (mmol/g)	0,276	0,299	0,309	0,290	0,289	0,300	0,398	0,394	0,406
		Cst BET	20,9	34,7	56,6	28,8	41,0	34,5	73,9	61,7	60,1
		Cst Henry (µmol/Pa)	0,814	1,308	1,819	1,073	1,153	1,172	4,483	2,013	2,239
	TMS44	Humidité relative (%)	0,0	3,4	7,1	12,6	16,1	19,8	20,4	22,3	26,8
		surface sp (m ² /g)	28,2	27,4	30,4	26,6		26,0	27,4		29,1
		Monocouche (mmol/g)	0,200	0,194	0,216	0,189	BET pas applicable	0,185	0,194	BET pas applicable	0,207
		Cst BET	46,7	33,7	45,0	66,4		65,1	58,7		66,3
		Cst Henry (µmol/Pa)	1,077	0,968	1,401	1,498		1,256	1,240		1,283
	TMS32	Humidité relative (%)	0,0	4,2	8,4	11,7	15,0	18,1	23,7	28,3	32,1
		surface sp (m ² /g)	22,6	25,2	25,0		26,5	26,7	25,0	27,3	25,2
		Monocouche (mmol/g)	0,160	0,179	0,177	BET pas applicable	0,188	0,190	0,177	0,194	0,179
		Cst BET	18,7	14,8	20,8		13,5	15,4	20,2	27,7	23,2
		Cst Henry (µmol/Pa)	0,422	0,323	0,332		0,335	0,372	0,403	0,750	0,638

Intéressons-nous, plus particulièrement dans un premier temps, aux lignes traitant des surfaces spécifiques relatives à l'adsorption de l'octane, molécule apolaire. Un examen de ces lignes conduit à plusieurs remarques. On note tout d'abord que les valeurs des surfaces spécifiques obtenues avec 0% d'humidité relative pour les quatre silices sont inférieures à celles mesurées par l'adsorption d'azote (pour rappel de 127, 139, 125 et 136 m²/g respectivement pour les silices S13, TMS90, TMS 44 et TMS 32).

On dénote également, que ces surfaces mesurées à l'octane évoluent sensiblement avec l'humidité relative du gaz vecteur. Pour faciliter la lecture, nous avons représenté sur les figures 78 et 79, les variations des surfaces spécifiques en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

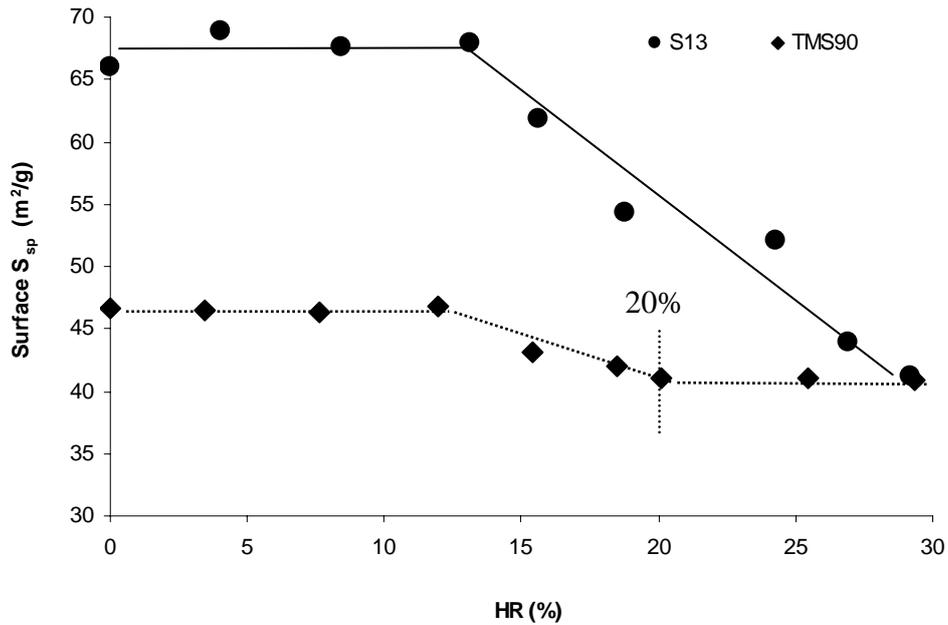


Figure 78 : Evolution de la surface spécifique de la silice S13 et de la silice TMS90 en fonction l'humidité du gaz vecteur, calculée à partir d'adsorption de molécules d'octane.

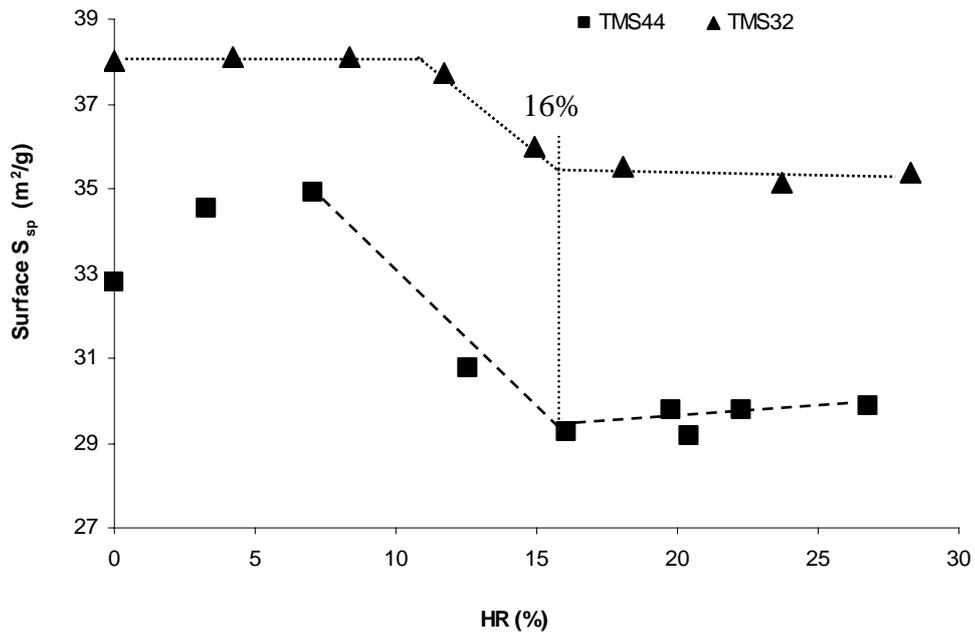


Figure 79 : Evolution de la surface spécifique de la silice TMS44 et de la TMS32 en fonction l'humidité du gaz vecteur, calculée à partir d'adsorption de molécules d'octane.

Les surfaces spécifiques des quatre silices sont très peu influencées par les faibles humidités relatives. Au delà de 10% HR, les surfaces spécifiques diminuent pour aboutir à une stabilisation débutant respectivement à partir de 20% pour les TMS90 et 16% pour les TMS44 et TMS32. Ces pourcentages sont à rapprocher de ceux observés en dilution infinie

comme étant l'humidité relative nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface accessible aux molécules d'eau. Quant à la silice S13, là encore, à un pourcentage d'humidité inférieurs à 30%, la stabilisation de la surface spécifique n'est toujours pas atteinte.

Tableau 18 : Comparaison des valeurs de monocouche déterminées à partir des résultats obtenus en DI et en CF.

Silice	P/P° monocouche CF	P/P° monocouche DI
S13	>0,30	
TMS90	0,20	0,20
TMS44	0,16	0,13
TMS32	0,16	0,13

Si on examine maintenant l'adsorption de la molécule polaire d'isopropanol, on remarque que les évolutions des surfaces spécifiques des silices vis à vis de l'humidité sont totalement différentes de celles observées avec l'octane (figures 80 et 81).

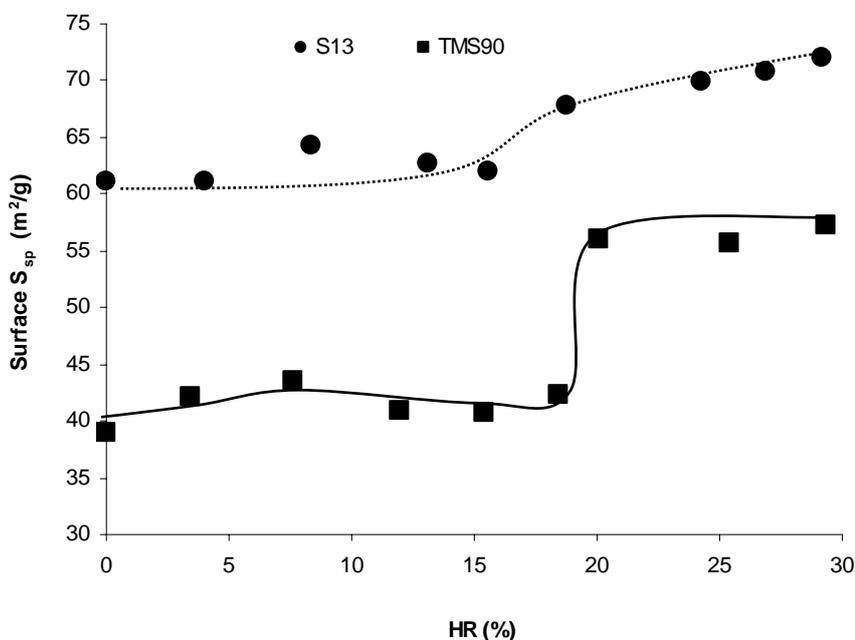


Figure 80 : Evolution de la surface spécifique de la silice S13 et TMS90 en fonction de l'humidité du gaz vecteur, calculée à partir d'adsorption de molécules d'isopropanol.

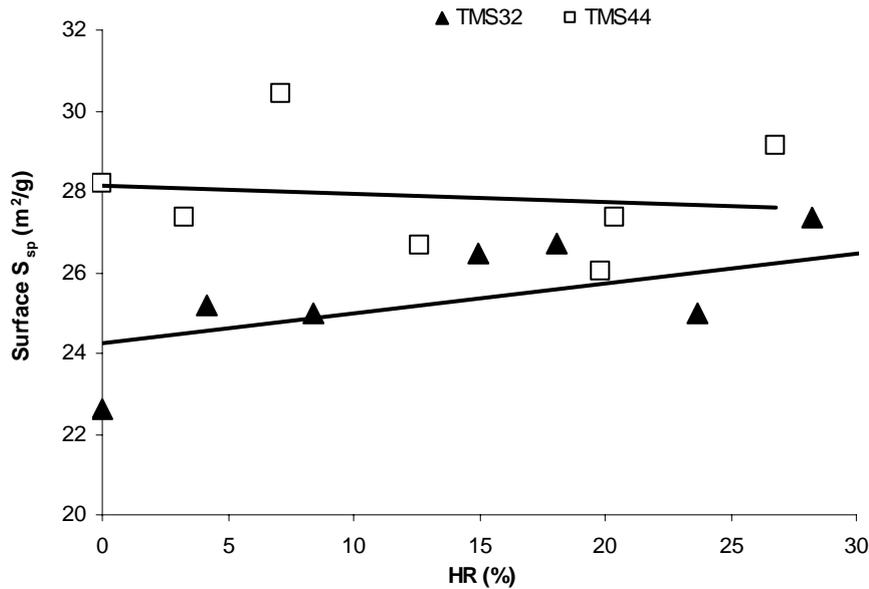


Figure 81 : Evolution de la surface spécifique des silices TMS44 et TMS32 en fonction l'humidité du gaz vecteur, calculée à partir d'adsorption de molécules d'isopropanol.

Tout d'abord, à 0% d'humidité relative, les surfaces spécifiques mesurées à l'isopropanol sont inférieures à celles calculées à partir de l'adsorption de molécules d'octane. De plus, les valeurs des surfaces spécifiques des deux silices les plus hydrophiles (S13 et TMS90), sont stables pour les faibles humidités puis augmentent brusquement aux humidités plus élevées. La silice TMS90 présente une stabilisation de sa surface spécifique vers 20% HR tandis que la surface spécifique de la silice S13 n'est toujours pas stabilisée à 30%. En ce qui concerne les deux silices les plus hydrophobes, on dénote que leur surface spécifique mesurée à l'isopropanol n'est pas influencée par l'humidité relative.

L'augmentation des surfaces spécifiques de la silice S13 et de la silice TMS90 peut être interprétée par la solubilisation de la molécule sonde d'isopropanol dans la couche d'eau adsorbée. Bien que les valeurs des surfaces spécifiques soient erronées, l'évolution des surfaces de ces deux silices nous renseigne sur le recouvrement progressif de la surface par les molécules d'eau. Pour la TMS 90, il se pourrait que le début du plateau relatif au maximum de surface spécifique corresponde à la solubilité maximale de l'isopropanol dans la couche d'eau adsorbée en surface. Cette solubilité maximale serait observée lors du recouvrement total des sites hydrophiles de la surface des silices par l'eau.

Notons que ce recouvrement total apparaît une fois encore à 20 % d'humidité relative comme nous l'avions déjà relevé lors de l'adsorption de molécules d'alcanes. Quant à la silice

S13, le recouvrement de sa surface par les molécules d'eau se produit à une humidité relative supérieure à 30 %, ce résultat confirmant là encore ceux obtenus avec les sondes alcanes.

Le caractère hydrophobe de la surface des silices TMS44 et TMS32 limite très fortement l'adsorption de l'eau et de ce fait la solubilité des molécules d'isopropanol. Autrement-dit, la quantité d'eau adsorbée à la surface de ces silices n'est plus suffisamment importante pour permettre le phénomène de dissolution de molécules d'isopropanol dans une couche d'eau.

Comme nous l'avons remarqué, les surfaces spécifiques calculées en appliquant le modèle BET sur les isothermes d'adsorption d'octane et d'isopropanol sont sous-estimées par rapport à celles obtenues par l'adsorption d'azote. L'encombrement moléculaire de l'azote (égal à $0,162\text{nm}^2$) étant inférieur à celui des molécules d'isopropanol et d'octane (respectivement égal à $0,234\text{nm}^2$ et $0,63\text{nm}^2$), il est fort probable que l'accès de ces deux dernières molécules aux mésopores (20 nm de diamètre) soit limité. Cette inaccessibilité de ces molécules sondes aux mésopores expliquerait les faibles valeurs de surfaces spécifiques mesurées avec celles-ci.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de molécules polaire et apolaire nous a permis de suivre l'évolution des propriétés superficielles de nos quatre silices en fonction de l'humidité. Nous avons pu confondre ces résultats avec ceux obtenus en DI afin de valider nos hypothèses de départ qui, nous le rappelons, attribuaient les variations des propriétés physicochimiques de surface au recouvrement progressif de la surface par les molécules d'eau.

Pour étayer ces hypothèses, nous avons également étudié l'influence de l'humidité sur les fonctions de distribution des sites énergétiques d'adsorption des molécules d'octane et d'isopropanol.

Dans un souci de clarté, nous avons représenté sur la figures 82 uniquement les FDCA à quelques pourcentages d'humidité relative du gaz vecteur des silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32. L'ensemble des FDCA mesurées à toutes les humidités relatives étudiées sont toutefois présentées en annexe 6.

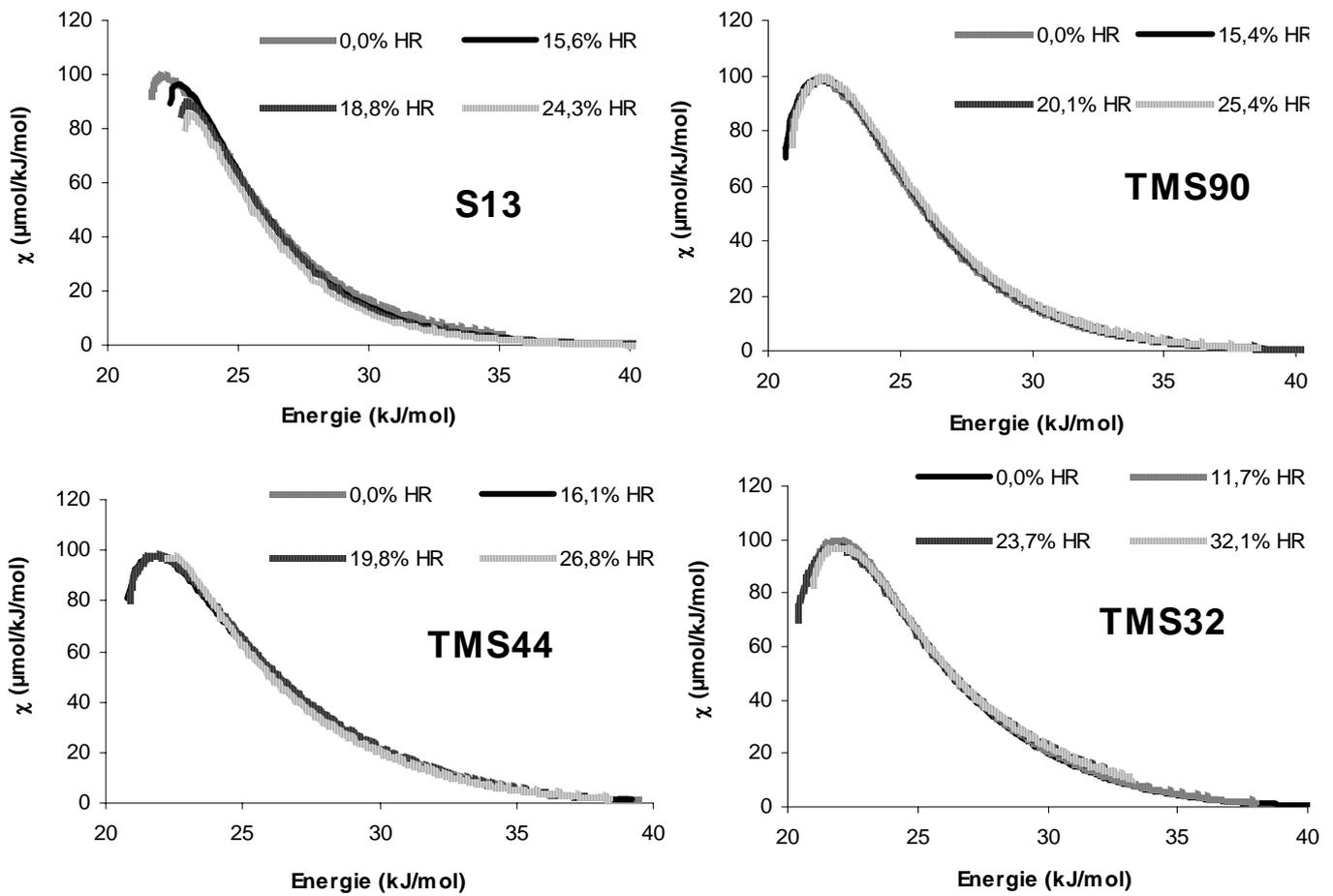


Figure 82 : Evolution des FDCA de l'octane sur les silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Comme le montre la figure 82, les fonctions de distribution (FDCA) des sites énergétiques d'adsorption de l'octane sont peu influencées par l'humidité relative. Pour les silices TMS90, TMS44 et TMS32, les fonctions de distribution sont confondues quelque soit le pourcentage d'humidité relative et présentent toutes un pic massif centré sur un domaine énergétique s'étendant de 21,7 à 23 kJ/mol.

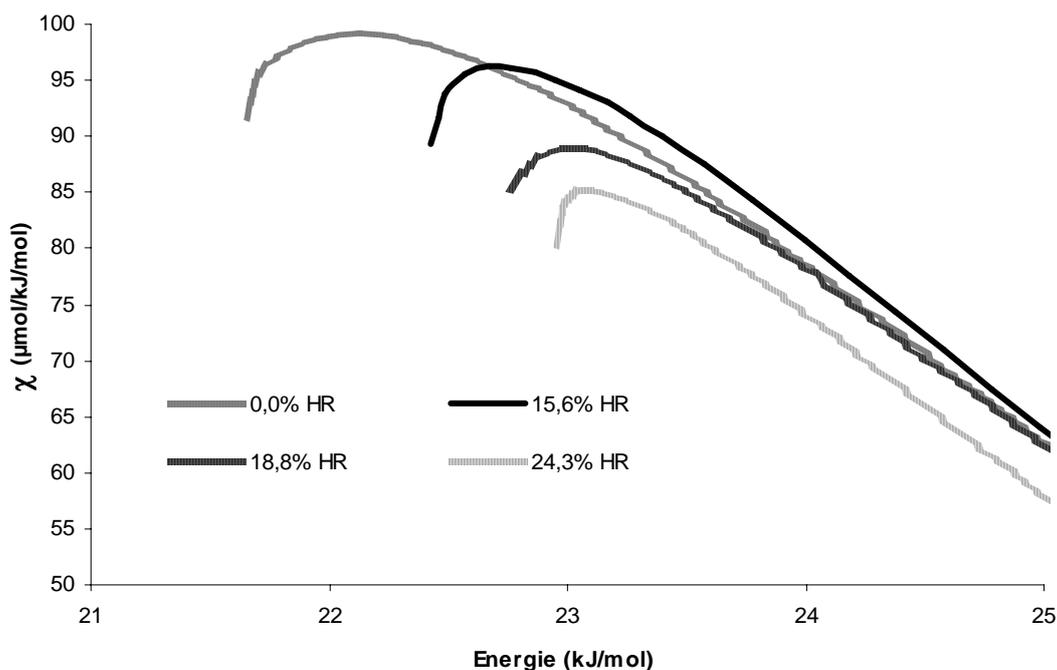


Figure 83 : Zoom de la figure 79

En regardant de plus près la FDCA de la silice S13, nous observons que le pic centré vers 22 kJ/mol semble se déplacer vers les hautes énergies avec l'augmentation de l'humidité relative. La présence de molécules d'eau accroît donc énergétiquement les sites d'adsorption pour la molécule d'octane. Cela est en soit très surprenant, car nous pensons que les molécules d'eau masqueraient les sites les plus énergétiques de la surface. De cette observation, nous pouvons en conclure que :

- soit les sites énergétiques les plus actifs pour la molécule d'eau sont différents de ceux des molécules d'octane
- ou que tout du moins, la présence de molécules d'eau à la surface de cette silice soit à l'origine de la formation de sites d'adsorption énergétiques qui s'opposeraient à la disparition de sites masqués par les molécules d'eau.

Nous pouvons également constater que le remplissage des mésopores (sites très énergétiques) par les molécules d'eau ne semble pas perturber les FDCA, ce qui laisse à penser que ces mésopores ne sont en effet pas accessibles à la molécule d'octane. Cette observation coïncide donc avec la faible surface spécifique calculée à partir des isothermes d'adsorption de cette même molécule.

Nous sommes également surpris de constater que les FDCA des silices S13 et TMS90 calculées à partir de l'adsorption de cette molécule apolaire ne permettent pas de distinguer

une évolution des sites d'adsorption pour des pourcentages d'humidité relative proches du taux de recouvrement de 100%. A ce stade de l'étude, il est bien de donner une interprétation. Il se pourrait que le recouvrement de la surface par l'eau ne suffise pas à masquer les sites énergétiques d'adsorption de l'octane sur ces silices ou encore, que ces sites énergétiques soient sensiblement égaux à ceux que proposent la couche d'eau présente au delà d'un certain pourcentage d'humidité relative. D'autres études seraient nécessaires pour approfondir ces hypothèses.

Pour les deux autres silices TMS44 et TMS32, ce comportement était certainement plus prévisible puisque comme on l'a montré, les molécules d'eau s'adsorbent moins de par la présence des groupements TMS mais également de par la diffusion d'une partie de ces molécules à travers le TMS.

Intéressons nous maintenant aux FDCA de l'isopropanol sur ces quatre silices en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

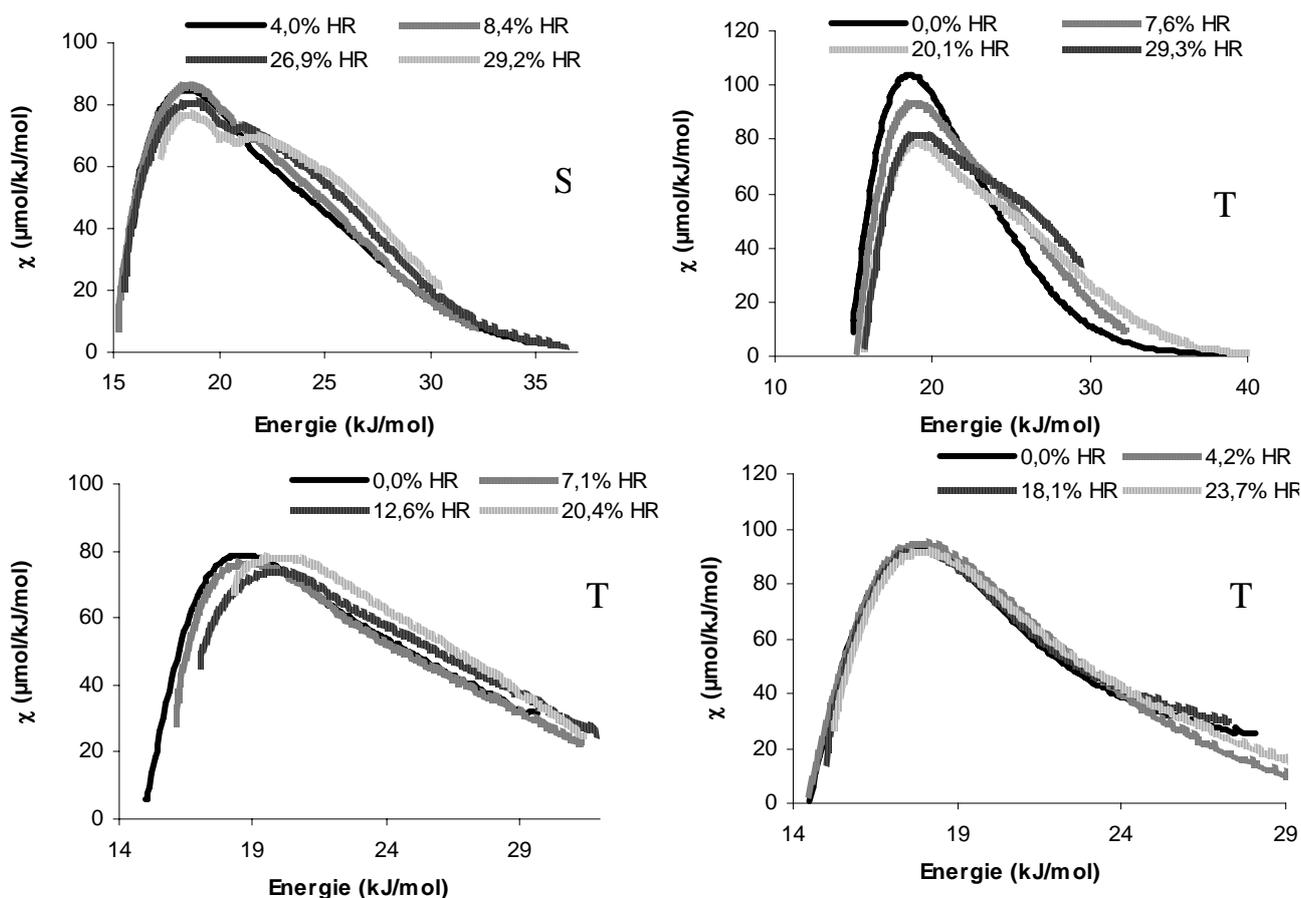


Figure 84 : Evolution des FDCA de l'isopropanol sur la silice S13 , TMS90, TMS44, TMS32 en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Pour faciliter là encore la lecture de ce paragraphe, nous ne représenterons les FDCA de l'isopropanol qu'à certains pourcentages d'humidité relative. Elles sont néanmoins données en annexe 6 avec tous les taux d'humidité relative étudiés.

Les FDCA de l'isopropanol présentent des épaulements à partir d'un certain pourcentage d'humidité relative laissant penser qu'un certain nombre de sites apparaissent après hydratation. Ces épaulements sont d'ailleurs plus marqués dans le cas des silices les plus hygroscopiques (figure 84). L'apparition de ces sites d'adsorption aux hautes énergies sur les silices S13 et de la TMS90 coïncide avec le phénomène que nous avons attribué à la dissolution de l'isopropanol dans une couche d'eau (figure 80 page 141). Toutefois, il serait nécessaire d'effectuer d'autres analyses avec d'autres sondes et d'autres techniques pour réellement conclure quant à la formation de ces sites liées à la présence de molécules d'eau ainsi qu'aux phénomènes de dissolution observés avec l'isopropanol.

C.I.4 Conclusion

L'étude de l'évolution des propriétés physicochimiques de surface de quatre silices, non greffée et greffées avec différents taux de silanes, en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur permet d'aboutir à plusieurs résultats. Tout d'abord, le suivi de l'hydrophilie de surface à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption d'eau obtenues par analyse frontale a montré que la méthode chromatographique couplée avec un générateur d'humidité est réellement une technique très sensible qui autorise l'étude de solides dont la capacité d'adsorption est faible (contrairement à la gravimétrie). A partir des isothermes d'adsorption d'eau, nous avons pu démontrer qu'au delà d'un taux de recouvrement de 47% par les TMS et plus vraisemblablement 36%, la capacité à adsorber de l'eau atteint une limite. Au delà de ce taux de recouvrement, l'encombrement stérique des TMS suffit à masquer les sites hydrophiles aux molécules d'eau. D'autre part, nous avons démontré qu'un certain nombre de molécules d'eau diffusent à travers la couche de TMS. La figure 82 illustre le recouvrement de la surface de ces quatre silices par les molécules d'eau.

L'ensemble des résultats obtenus en CGI-DI montre également que l'adsorption de l'eau sur ces silices ne suit pas le modèle BET. Nous avons effectivement déterminé expérimentalement, la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir totalement les sites hydrophiles de chaque silice de molécules d'eau. Nous en sommes arrivés à la conclusion que l'application du modèle BET avec l'eau comme molécule sonde sur ces solides est

certainement discutable. Nous avons également pu démontrer, à partir des indices de morphologie qu'il existait un lien entre ces paramètres et le volume poreux de ces silices.

L'interprétation de ces résultats tend à prouver que les molécules d'eau ont la capacité de pénétrer à l'intérieur des mésopores.

La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie en élution au plateau, nous a également renseigné sur l'aptitude de molécules polaire et apolaire à réagir avec ces différentes silices en fonction du taux d'humidité. Nous avons montré, à partir de l'adsorption de molécules apolaires en chromatographie gazeuse inverse que l'évolution des surfaces spécifiques relative à la présence de molécules d'eau adsorbées, concordait avec les valeurs de recouvrement de la totalité des sites hydrophiles déterminées en CGI-DI. Enfin, l'étude des fonctions de distribution a montré que la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface des silices les plus hydrophiles modifiait le spectre énergétique de la surface de ces silices et plus particulièrement les silices dont les surfaces ne sont pas greffées par les groupements TMS. Ces modifications sont surprenantes car elles n'indiquent pas une disparition des sites de hautes énergies mais bien l'inverse. A l'heure actuelle, nous n'avons pas réellement d'explications pour interpréter l'apparition de ces sites hautement énergétiques.

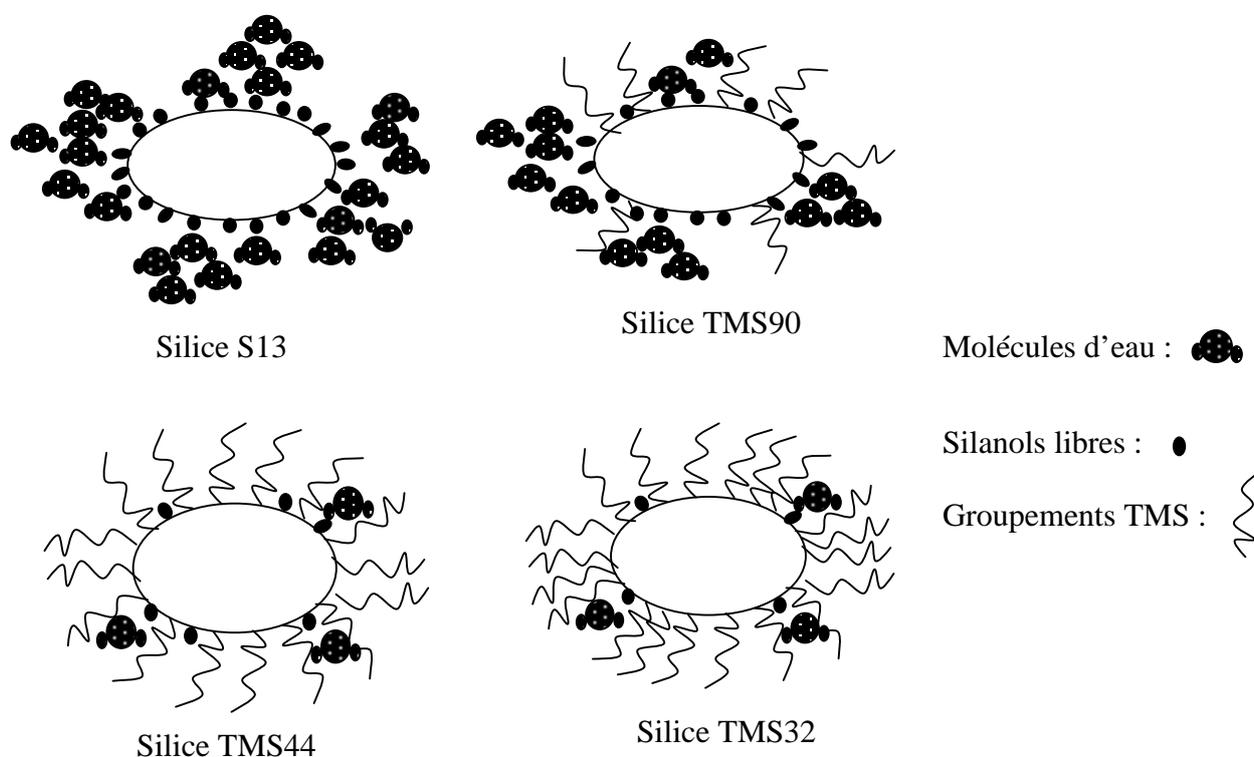


Figure 85 : Représentation schématique du recouvrement par les molécules d'eau sur les silices S13, TMS90, TMS44 et TMS32.

Etude des propriétés de surface de billes de verre

Nous avons pu montrer dans le chapitre précédent que la CGI permet d'étudier les propriétés de surface de silices pyrogéniques, non greffée et à différents taux de greffage, en présence d'un gaz humide. Le couplage d'un chromatographe avec un générateur d'humidité, nous a permis d'étudier l'interface vapeur d'eau/silices pyrogéniques à partir d'isothermes d'adsorption mais aussi de mettre en évidence l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface et de suivre l'évolution du caractère hydrophile/ hydrophobe de ces silices en fonction du taux de greffage en groupements TMS. Ce nouveau chapitre a pour objectif d'examiner les limites de la CGI dans le cas de solides de très faibles surfaces spécifiques. Le choix du solide à étudier s'est porté sur des billes de verre de surface spécifique inférieure au m^2/g . Nous allons ainsi examiner si la CGI est à même de mettre en évidence différents traitements de surface réalisés sur ces billes :

Cette étude sera, plus particulièrement, consacrée à démontrer l'influence de trois traitements différents sur les propriétés de surface de billes de verre, à savoir :

- un traitement thermique dans une gamme de températures comprise entre 60 et 350°C
- un traitement chimique à l'acide sulfochromique
- un traitement lié à la présence d'humidité

Nous démontrerons également la grande sensibilité de la chromatographie gazeuse inverse face aux autres techniques d'analyse qui atteignent très généralement leur limite pour des solides de très faible surface spécifique.

D.I Influence d'un prétraitement thermique sur les propriétés de surface

D.I.1 Etude du prétraitement thermique en CGI-DI sur des billes de verre

On pourrait être surpris de constater que suivant les études réalisées, les résultats relatifs aux propriétés de surface des solides étudiés en CGI-DI peuvent diverger très largement [tableau 5 page 80]. Il est donc important de comprendre pourquoi de telles différences peuvent exister. Outre la température d'analyse de la poudre, on peut se demander si le vécu du solide n'est pas à l'origine de telles divergences. L'histoire de la poudre n'est pas forcément une donnée facilement chiffrable et accessible. Le conditionnement qui est pratiqué avant toute analyse à une température supérieure à celle de l'analyse afin d'éliminer toutes traces de molécules polluantes à la surface du solide (eau de l'humidité ambiante,

polluants de synthèse ou de lavage...) est peut être à l'origine de ces variations. Nous nous proposons donc de suivre l'évolution des propriétés de surface de billes de verre sous l'influence d'un traitement thermique.

D.I.1.1 Evolution du γ_s^D en fonction du traitement thermique

On rappelle que la composante dispersive de l'énergie de surface reflète l'aptitude du solide à échanger des interactions de London.

Nous avons dans un premier temps décidé de suivre l'évolution de cette composante énergétique en fonction de la température d'un traitement thermique.

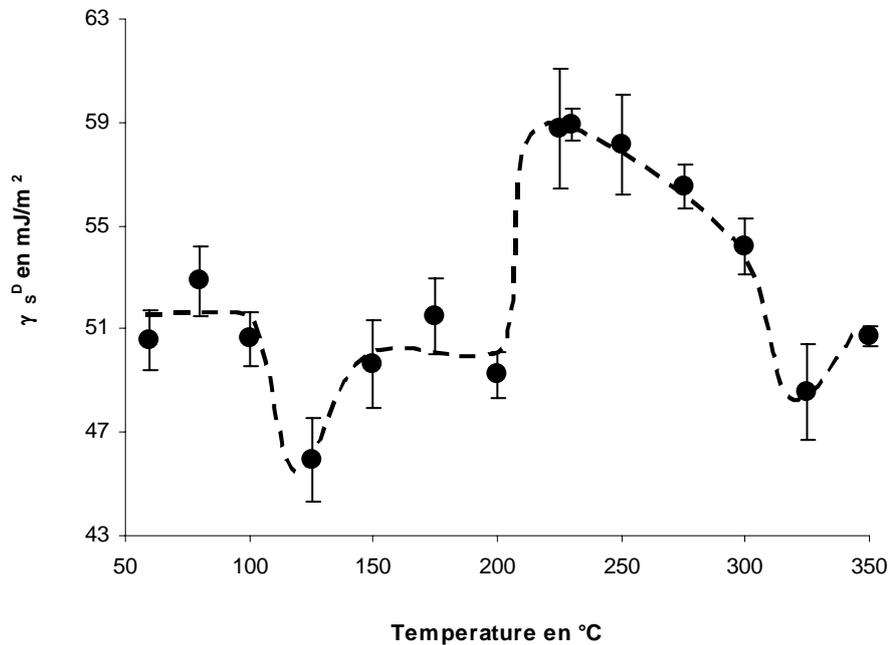


Figure 86 : Evolution du γ_s^D mesuré à 60°C de billes de verre non traitées en fonction de la température du traitement thermique.

Chaque point de la figure 86 représente une moyenne calculée à partir des γ_s^D mesurés sur quatre colonnes différentes. Les barres d'incertitudes correspondent aux écarts types calculés à partir de ces quatre γ_s^D . Comme il était prévisible, on constate que le traitement thermique a une influence non négligeable sur les propriétés de surface de ces billes de verre. En effet, le γ_s^D varie globalement de 45,9 à 58,9 mJ/m² avec deux événements observés à 120°C et à 225°C.

Pour essayer de comprendre les phénomènes observés durant ce traitement thermique, nous avons tenté de corréler nos résultats avec ceux d'une autre méthode, la thermodésorption. Ces expériences ont été menées au laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Cette technique couplée à un spectromètre de masse permet à la fois de suivre l'évolution des désorptions des molécules présentes en surface mais aussi de les identifier.

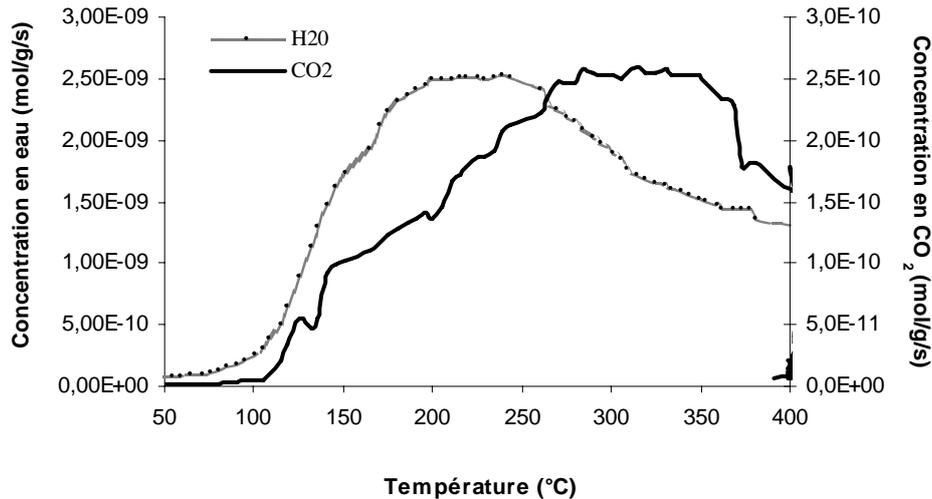


Figure 87 : Etude par thermodésorption programmée (TPD) de billes de verre non traitées.

On constate que les espèces désorbées au cours de l'étude sont l'eau et le dioxyde de carbone (figure 87). Le pic correspondant à l'eau est assez large puisqu'il s'étend de 75°C à plus de 400°C en passant par un maximum entre 175 et 250°C. De même, la concentration de dioxyde de carbone désorbé évolue de façon similaire à celle de l'eau avec un décalage du maximum observé entre 275°C et 350°C.

Comparons les résultats obtenus en CGI-DI avec ceux de la thermodésorption. Comme le montre la figure 88, on a une bonne concordance entre le maximum du γ_S^D et celui de la courbe représentant la désorption de l'eau.

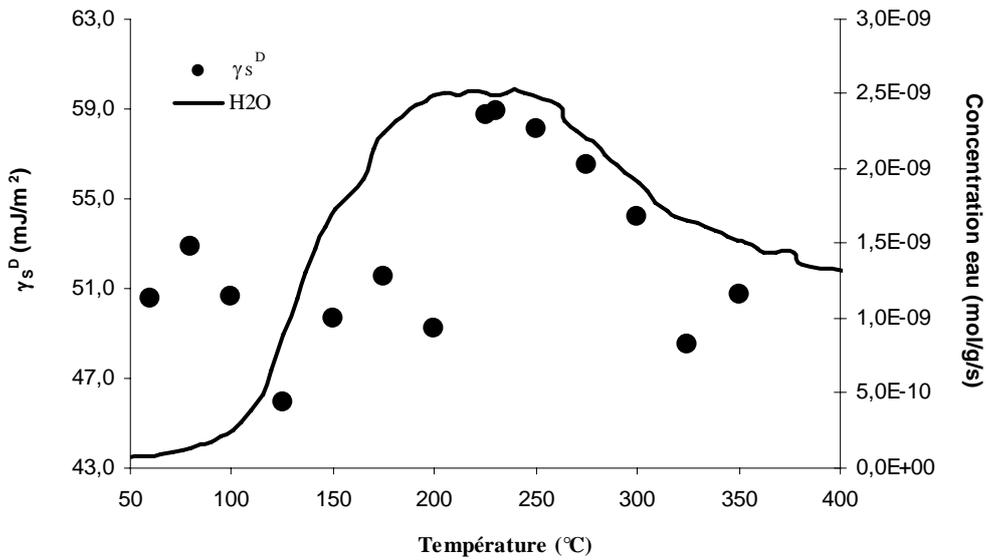


Figure 88 : Comparaison de l'évolution du γ_s^D avec la courbe de thermodésorption de l'eau en fonction de la température du traitement thermique.

Il semblerait alors que le départ de l'eau qui a lieu à des températures proches de 225°C pour ces billes de verre coïncide avec une réorganisation énergétique de la surface de ces billes de verre.

Ligner et al. [119] ont observé un tel comportement avec des silices en fonction du traitement thermique. Ils ont attribué cette évolution à la formation de ponts siloxanes tendus, suite à la condensation des groupements silanols. Par analogie avec les silices, on peut raisonnablement penser qu'une partie de l'eau désorbée de la surface de ces billes de verre et mise en évidence par TPD, provient de la condensation des silanols en siloxanes.

Si l'on s'intéresse maintenant à la courbe de désorption du dioxyde de carbone, on peut remarquer à une température proches 125°C, il existe un extremum de dégagement de CO₂.

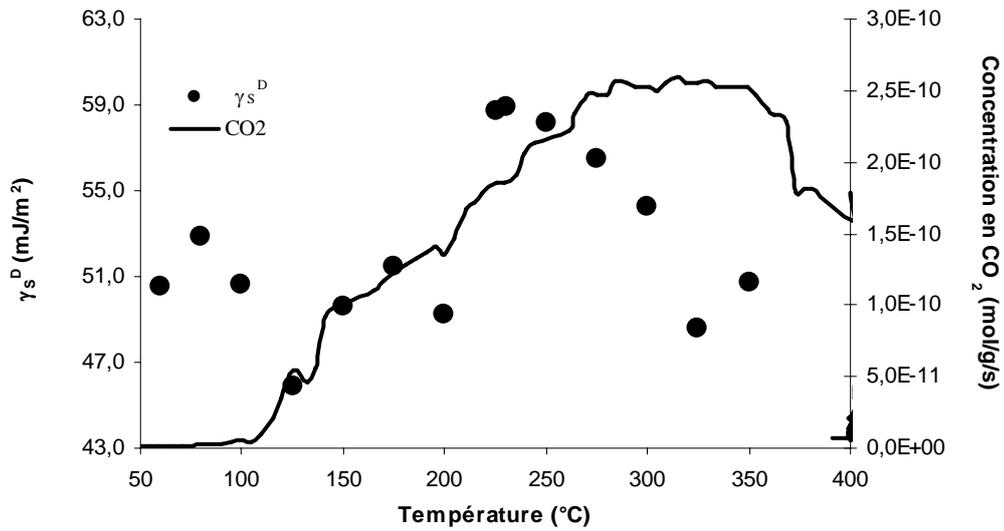


Figure 89 : Comparaison de l'évolution du γ_s^D avec la courbe de thermodésorption du CO₂ en fonction de la température du traitement thermique.

Nous notons également que le dégagement de CO₂ est maximum dans la gamme de températures comprises entre 250°C et 350°C. Le début du plateau observé à 260°C coïncide avec le début de la décroissance du γ_s^D .

Parallèlement à l'étude de l'évolution du γ_s^D , nous avons examiné la variation de la surface spécifique en fonction de la température du traitement. Cette surface spécifique est déterminée à partir de la relation de Jagiello [157] que nous décrivons en annexe 7.

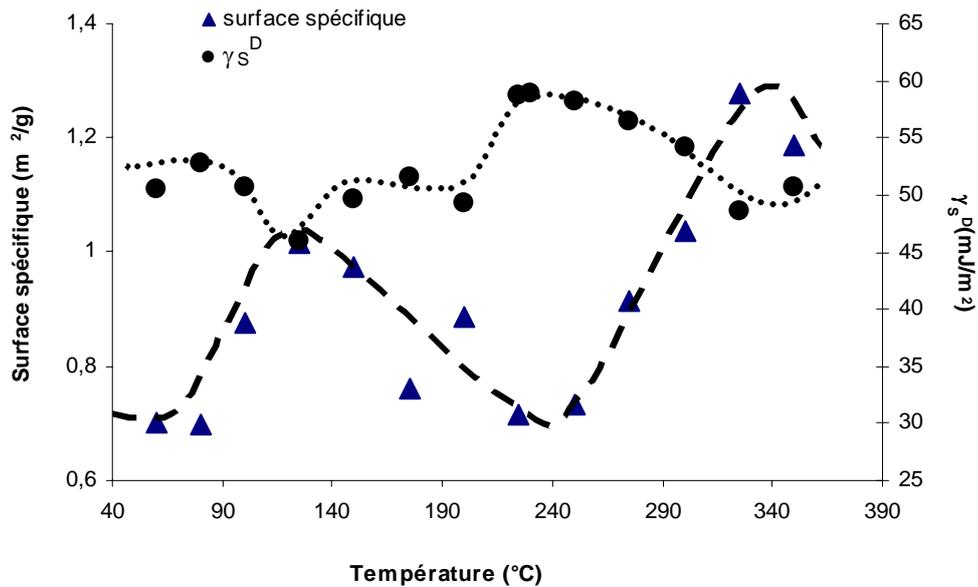


Figure 90 : Comparaison de l'évolution de la surface spécifique déterminée par la méthode de Jagiello avec celle du γ_s^D en fonction de la température du traitement.

En comparant les courbes de variation du γ_S^D et de la surface spécifique en fonction de la température, on constate qu'elles évoluent en sens inverse. C'est à dire que lorsque le γ_S^D passe par un maximum la surface spécifique passe par un minimum, et inversement. Le dégagement de molécules d'eau et de dioxyde de carbone coïncide à la fois avec des modifications énergétiques mais aussi physiques de la surface.

Pour essayer de comprendre ces phénomènes, nous avons étudié les indices de morphologie de molécules d'alcane cyclique et ramifiée.

D.I.1.2 Evolution des Indices de Morphologie ($IM_{\chi T}$) de sondes cyclique et ramifiée en fonction du traitement thermique

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'évolution des indices de morphologie calculés à partir du modèle de Brendlé de deux sondes à 8 carbones, l'une cyclique (le cyclooctane) et l'autre ramifiée (2,5-diméthylhexane) en fonction du traitement thermique. Cet indice permet de comparer la différence d'accessibilité à la surface entre deux sondes alcanes, une linéaire et l'autre cyclique ou ramifiée. Un indice voisin de zéro témoigne d'une surface plane à l'échelle moléculaire (accès identique aux deux types de sondes), tandis qu'un indice qui s'éloigne de zéro traduit à l'inverse une rugosité de surface. On peut ainsi estimer la morphologie ou tout du moins l'évolution de la rugosité de la surface en fonction du traitement thermique.

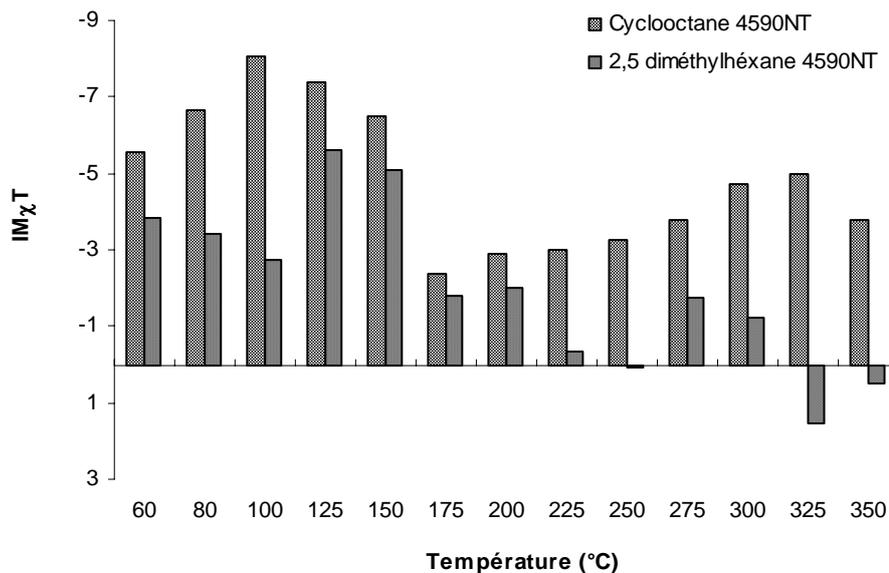


Figure 91 : Evolution de l'indice de morphologie $IM_{\chi T}$ du cyclooctane et du 2,5-diméthylhexane.

On remarque que pour les faibles températures (jusqu'à 150°C), l'accessibilité des sondes ramifiée ou cyclique à la surface est réduite par rapport aux alcanes linéaires.

On peut également constater que les effets stériques relatifs aux cycles sont bien supérieurs à ceux de la ramification.

Dans le cas du cyclooctane, l' $IM\chi_T$ passe par des maxima en valeur absolue à 100°C et entre 300 et 325 °C. Ces températures rappellent celles relatives aux dégagements de CO₂. Quant au 2,5-diméthylhexane, il conduit également à un $IM\chi_T$ maximum en valeur absolue entre 125 et 150°C coïncidant là encore, avec la température de dégagement du CO₂. Aux températures plus élevées, cet indice reste voisin de zéro témoignant d'une moins grande rugosité de surface.

Avant d'essayer d'interpréter tous ces résultats, nous avons également suivi l'évolution de l'adsorption de molécules sondes acides ou basiques en fonction du traitement thermique. Cette étude nous permettra ainsi de comprendre si les modifications énergétiques et physiques de surface observées entraînent également des modifications du caractère acidobasique de surface.

D.I.1.3 Variations de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique (ΔG_{SP}) du chloroforme en fonction du traitement thermique

Après l'étude de l'évolution de la morphologie de ces billes de verre en fonction du traitement thermique, nous avons tenté de voir s'il existait un lien entre les modifications observées lors de l'adsorption de molécules apolaires, cycliques et polaires.

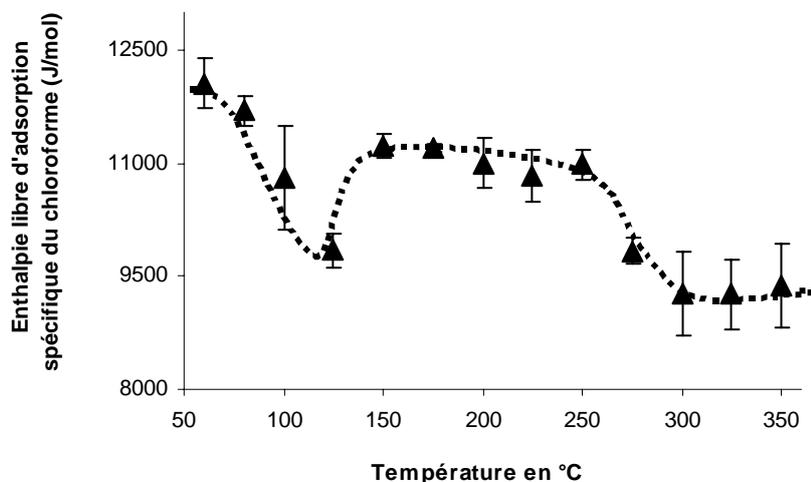


Figure 92 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique du chloroforme en fonction du traitement thermique sur des billes de verre.

Nous avons représenté sur la figure 92, les variations de l'enthalpie libre spécifique d'adsorption du chloroforme en fonction du traitement thermique sur les billes de verre. Durant cette étude, nous avons également utilisé d'autres sondes comme l'acétonitrile, l'éthanol ou encore le tétrahydrofurane mais aucune n'a pu être éluee dénotant un fort caractère acide de Lewis de la surface de ces billes de verre.

L'enthalpie libre spécifique d'adsorption du chloroforme diminue de façon non linéaire au cours du traitement thermique. Un minimum est observé à 125°C ainsi que la formation d'un plateau entre 150 et 250°C qui est suivi d'une forte décroissance au delà de 250°C.

D.I.1.4 Discussion

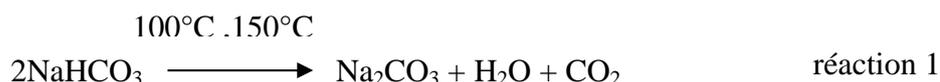
Durant cette étude, nous avons pu mettre en évidence différents phénomènes se produisant à des températures proches de 125°C et de 225°C.

Nous avons montré que le traitement thermique engendre un dégagement de molécules d'eau et de dioxyde de carbone.

Les origines de ces molécules désorbées sont mal connues. L'eau désorbée dont la concentration est mesurée par la TPD provient-elle de couches d'eau physisorbées (humidité de l'air) ou est-ce plutôt une eau de constitution uniquement liée à la condensation des groupements silanols (ou à d'autres réactions) ? De même, ce dioxyde de carbone dégagé lors du traitement thermique proviendrait-il pas de l'atmosphère ou de réactions de dégradation ?

Pour essayer de répondre à ces questions, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Trens et al. [5] basés sur l'étude de fibres de verre en fonction d'un traitement thermique.

Ils ont montré qu'à des températures comprises entre 100°C et 150°C, l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) se décompose pour former du carbonate disodique (Na_2CO_3) :



La présence de cet hydrogencarbonate de sodium à la surface des verres proviendrait du résultat du vieillissement du verre comme l'a montré Libourel et al. [138] sur des vitraux des cathédrales. En effet, il apparaît que l'eau joue un rôle fondamental vis-à-vis de l'altération des verres. Les molécules d'eau sont susceptibles de réagir avec les oxydes de

sodium de surface pour former de l'hydroxyde de sodium (réaction 2). Cette soude présente à la surface du verre peut elle-même réagir avec le dioxyde de carbone ambiant pour aboutir à la formation de cet hydrogénocarbonate (réaction 3).



La réaction 1 de décomposition de l'hydrogénocarbonate produit à la fois des carbonates disodiques, de l'eau et du dioxyde de carbone.

Les résultats de CGI ainsi que ceux obtenus à partir de la thermodésorption tendent à prouver que cette réaction se produit bien sur nos billes de verre lors du traitement thermique.

Tout d'abord, l'étude de thermodésorption de ces billes de verre a permis de mettre en évidence un début de dégagement de molécules d'eau et de dioxyde de carbone à partir d'une température proche de 100°C.

En CGI, nous avons montré également que vers 125°C, la composante dispersive de l'énergie de surface passe par un minimum. Si l'on admet que la réaction de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium a lieu à la surface de nos billes de verre, ce minimum peut s'expliquer par la formation de carbonates disodiques qui masqueraient des sites d'adsorption des sondes alcanes. L'augmentation de la surface spécifique entre 90°C et 125°C, qui pourrait avoir pour origine la formation de dépôts ou de clusters de carbonates disodiques à la surface de ces billes, conforte cette hypothèse. D'ailleurs, si on regarde les indices de morphologie du cyclooctane et du 2,5-diméthylhexane, on note qu'entre 100°C et 150°C, les valeurs de ces indices sont les plus élevées reflétant la présence d'une certaine rugosité de surface pouvant être attribuée à la formation de ces clusters.

L'adsorption du chloroforme semble aussi démontrer qu'à une température de 125°C, le caractère acidobasique de la surface évolue sensiblement. La présence de carbonate à la surface des billes de verre doit masquer un certain nombre de sites susceptibles d'interagir avec le chloroforme. Ligner et al. [119] ont démontré que le chloroforme réagissait préférentiellement avec les groupements silanols. On peut donc penser que les sites silanols sont, soit masqués par le carbonate disodique provenant de la réaction de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium, soit par les molécules d'eau formées par cette même réaction.

Tous ces résultats obtenus en CGI et en thermodésorption semblent valider la formation de ce carbonate disodique à la surface de ces billes de verre.

Pour une température supérieure à 150°C, nous observons également par thermodésorption de forts dégagements de vapeurs d'eau et de CO₂. A une température moyenne de 190°C, les groupements silanols se condensent pour former des siloxanes en produisant de l'eau. Par conséquent, l'eau désorbée à ces températures de traitement élevées peut avoir deux origines. Elle peut provenir de l'humidité de l'air ambiant (eau physisorbée) ou encore de la réaction de condensation des groupements silanols en siloxanes (eau de constitution).

Quant au dégagement du dioxyde de carbone à des températures supérieures à 150°C, Trens et al [5] ont également démontré que le carbonate disodique, une fois formé peut se décomposer à son tour pour reformer de l'oxyde de sodium. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone.



Les mesures de CGI tendent à confirmer la réaction 4. En effet, celle-ci pourrait alors expliquer la chute de la composante dispersive de l'énergie de surface qui semble coïncider avec le début du maximum de dégagement de dioxyde de carbone. Comme pour la formation du carbonate disodique, la formation d'oxyde de sodium semblerait diminuer le γ_s^D de par le masquage de sites d'adsorption des sondes alcanes (figure 86 page 156). Si on étudie l'évolution de la surface spécifique à ces températures de traitement, on remarque là encore qu'à partir de 225°C, la surface spécifique réaugmente (figure 90 page 159). Cette réaugmentation pourrait traduire la formation de clusters d'oxyde de sodium. L'augmentation de l'indice de morphologie du cyclooctane au delà de 200°C indique que l'on crée bien une rugosité de surface (figure 91 page 160).

Pour des températures supérieures à 150°C, plusieurs phénomènes antagonistes peuvent être à l'origine de l'évolution du ΔG_{SP} du chloroforme et notamment du plateau entre 150 et 250°C (figure 92 page 161).

Un maximum d'eau est dégagé vers les 200°C comme l'ont montré les résultats obtenus en TPD (figure 87 page 157). L'augmentation du ΔG_{SP} entre 125 et 150°C qui traduit un accroissement de la concentration en groupements silanols à la surface des billes est attribué au départ de l'eau physisorbée. A partir de 200°C, la stabilisation ΔG_{SP} peut être

expliquée par la compétition entre deux phénomènes antagonistes : la libération des groupements silanols par la désorption de l'eau physisorbée et la condensation des silanols en siloxanes (ΔG_{SP} est relativement élevé > 10500 J/mol). Au delà de 250°C , la diminution du ΔG_{SP} reflète la disparition des groupements silanols attribuée, soit à la formation de siloxanes, soit au dépôt d'oxyde de sodium (ΔG_{SP} faible < 9500 J/mol).

La dilution infinie nous a permis de mettre en évidence d'importantes modifications des propriétés superficielles suite aux traitements thermiques. Or la dilution infinie ne permet d'accéder qu'à des paramètres thermodynamiques propres aux sites les plus énergétiques de la surface. Pour pallier cette limitation, nous avons décidé d'étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés de surface à partir d'expériences menées en CGI-CF. Nous allons étudier les isothermes d'adsorption ainsi que les fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption pour différentes sondes.

D.I.2 Etude du prétraitement thermique en CGI-CF sur des billes de verre

D.I.2.1 Les isothermes d'adsorption

La méthode de calcul permettant de tracer les isothermes d'adsorption à partir des chromatogrammes est présentée dans le chapitre bibliographique.

Les isothermes d'adsorption du n-décane, n-undécane, n-dodécane et du pentanol sont présentées en annexe 8 pour toutes les températures de traitements thermiques ($60, 100, 120, 150, 200, 275$ et 325°C).

La figure 93 présente uniquement les isothermes d'adsorption du n-décane et du pentanol obtenues à 80°C sur les billes de verre traitées à $60, 120, 200$ et 325°C pour le n-décane et à $100, 120, 200$ et 325°C pour le pentanol.

Nous remarquons que les isothermes obtenues sont de type II et cela quelque soit la nature de la sonde employée et la température de traitement. De plus, nous constatons que les quantités adsorbées sont vraiment très faibles (inférieures à la micromole pour 1 gramme de bille de verre).

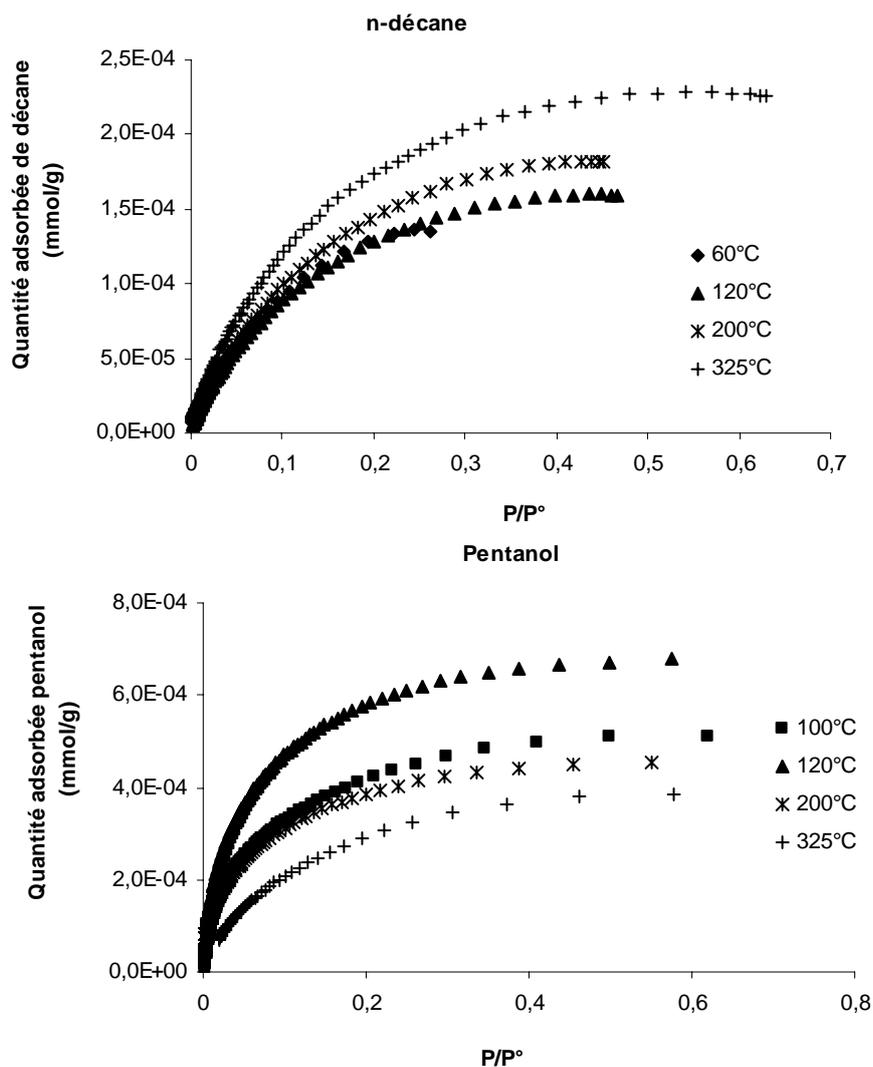


Figure 93 : Isothermes d'adsorption à 80°C du n-décane et du pentanol sur des billes de verre traitées à différentes températures.

Si on regarde de plus près les isothermes d'adsorption des différents alcanes, nous observons une évolution identique des quantités adsorbées en fonction de la température de traitement et cela quelque soit le nombre de carbone de l'alcane (annexe 8).

La figure 94 présente les courbes d'évolution de la quantité adsorbée des trois sondes alcanes en fonction de la température à des pressions relatives fixées. Chacune des trois courbes présente deux maximums à des températures sensiblement égales. Le premier est observé à 120°C pour le n-undécane et le dodécane, à 150°C pour le décane et le second à 275°C pour les trois alcanes. Ces deux températures rappellent celles que nous avons distingué en DI correspondant respectivement à la formation du carbonate disodique et à celle de l'oxyde de sodium Na₂O.

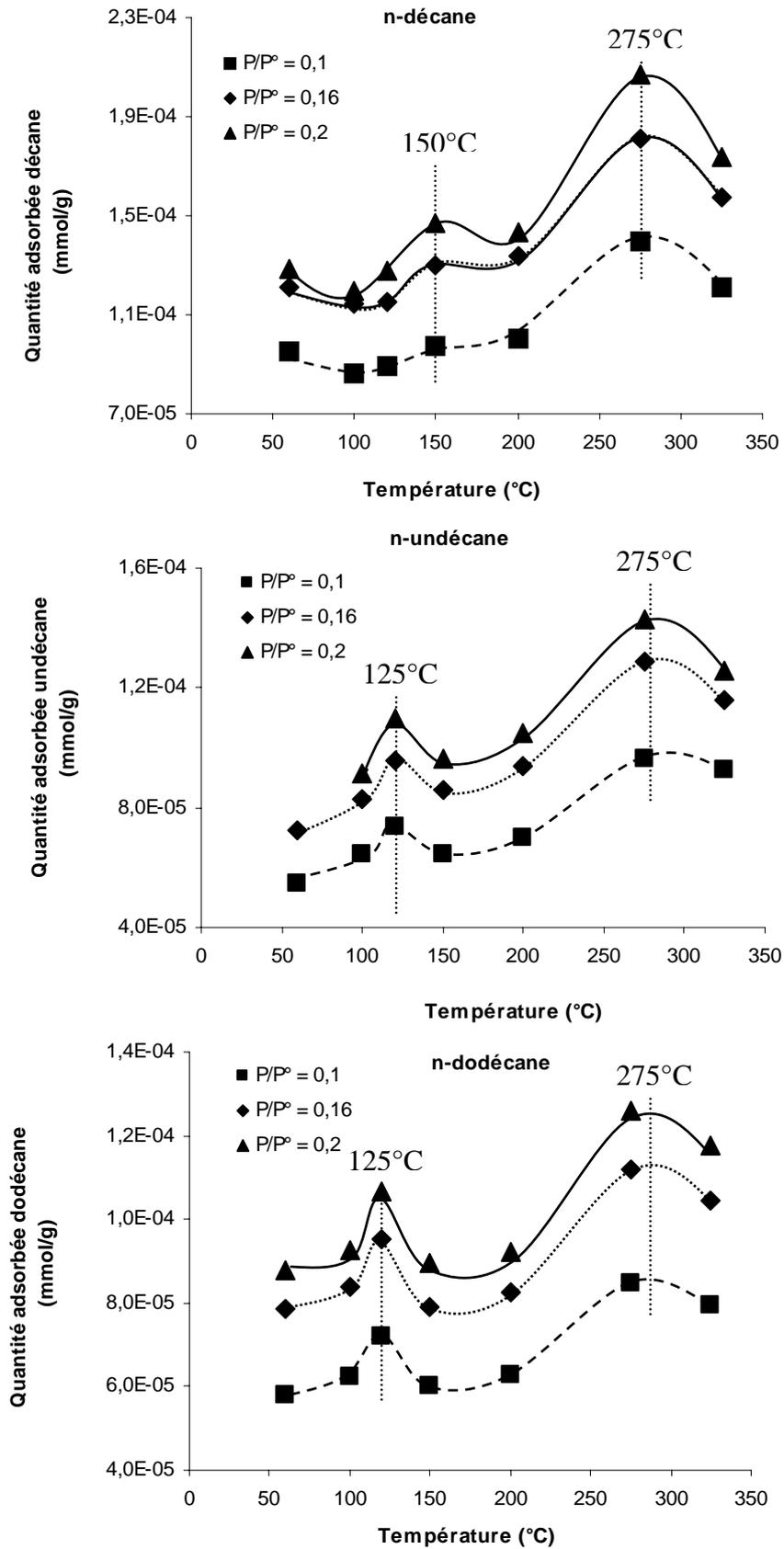


Figure 94 : Evolution des quantités adsorbées des sondes alcanes pour des pressions relatives données en fonction du traitement thermique.

En ce qui concerne le pentanol, nous constatons que les quantités adsorbées sont bien supérieures à celles des molécules d'alcane. En effet, il y a par exemple trois fois plus de molécules de pentanol adsorbées pour une pression relative de 0,3 que de molécules de décane à cette même pression relative suite à un traitement à 150°C (annexe 8).

Nous notons également que l'évolution des quantités de pentanol en fonction du traitement thermique ne suit pas celle des alcanes.

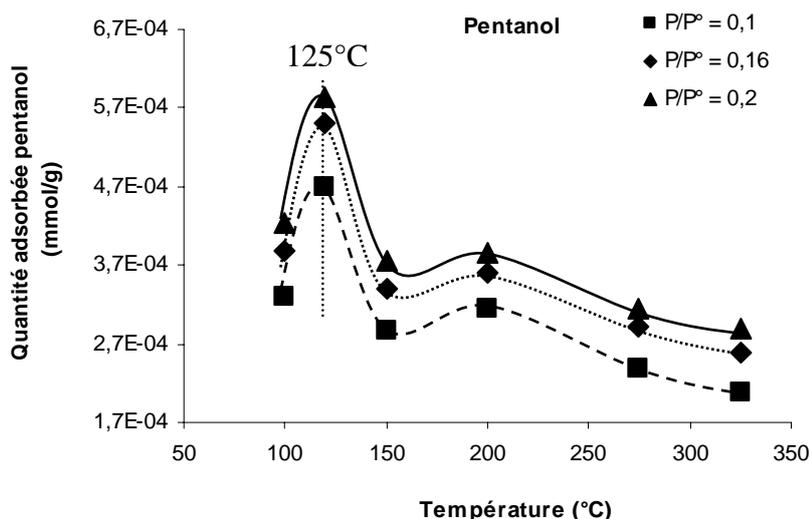


Figure 95 : Evolution des quantités adsorbées du pentanol pour des pressions relatives données en fonction du traitement thermique.

La quantité adsorbée de pentanol maximale à 125°C doit refléter la capacité de la surface du solide à échanger des interactions de type liaisons hydrogène ainsi que dispersives. Or, comme on l'a exposé précédemment, la décomposition de l'hydrogénocarbonate vers 125°C produit des molécules d'eau capable d'engendrer des liaisons hydrogènes. Il se pourrait que l'adsorption du pentanol soit accentuée à 125°C de par la présence de molécules d'eau libérées à la suite de la réaction 1. La décroissance au-delà de 125°C pourrait également concorder avec la disparition des groupements silanols et avec la formation des groupements siloxanes.

Nous venons d'étudier de façon qualitative les isothermes d'adsorption. Exploitions maintenant ces isothermes d'adsorption en calculant à partir de l'aire moléculaire d'adsorption des molécules sondes, la surface spécifique du solide, la constante BET, mais aussi le nombre de moles de sonde nécessaire pour la formation de la monocouche en fonction du traitement thermique. Tous ces résultats sont consignés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Résultats de l'exploitation des isothermes d'adsorption d'alcane à 80°C sur les billes de verre en fonction du traitement thermique.

T de traitement (°C)	S BET (m ² /g)	C BET
DECANE (49,9Å ²)		
60	0,043	12,4
100	0,041	11,9
120	0,041	12,3
150	0,049	10,4
200	0,049	10,6
275	0,066	11,5
325	0,058	11,5
UNDECANE (52,6Å ²)		
60	0,029	10,2
100	0,031	13,6
120	0,038	11,0
150	0,034	10,2
200	0,037	10,7
275	0,050	11,3
325	0,043	12,9
DODECANE (55,3Å ²)		
60	0,032	10,8
100	0,034	10,8
120	0,039	11,1
150	0,034	10,2
200	0,034	11,2
275	0,046	11,2
325	0,043	10,8
PENTANOL (33,7Å ²)		
60		
100	0,078	29,8
120	0,106	37,0
150	0,069	27,5
200	0,072	35,8
275	0,061	21,4
325	0,061	15,2

Nous pouvons remarquer à partir du tableau 19 que la valeur des surfaces spécifiques ne varie quasiment pas d'une sonde alcane à une autre. L'utilisation de la molécule de pentanol semble donner des surfaces spécifiques plus élevées (voire deux fois plus élevée que les molécules apolaires). D'ailleurs, si l'on s'intéresse aux constantes BET, nous pouvons constater également que la molécule de pentanol a plus d'affinité avec la surface de ces billes de verre que les molécules d'alcanes.

La comparaison des surfaces BET calculées à partir de l'adsorption des molécules apolaires en fonction de la température semble démontrer qu'à 120°C et qu'à 275°C, la surface des billes de verre subit une modification engendrant une augmentation de la rugosité.

Comme nous l'avons pu l'observer en DI, ces deux températures coïncident la encore avec celles attribuées à la formation respective du carbonate disodique et à celle de l'oxyde de sodium Na₂O.

En ce qui concerne le pentanol, comme pour les alcanes la surface spécifique la plus élevée est observée à 120°C reflétant là encore une augmentation de la rugosité de surface attribuée à la réaction 1. D'autre part, toutes les surfaces mesurées à différentes températures avec le pentanol sont supérieures à celles mesurées avec les alcanes. La libération d'eau au cours de la réaction 1 peut créer des sites préférentiels à l'adsorption de la molécule de pentanol. La formation de clusters de pentanol à la surface de ces billes serait à l'origine de la surestimation des surfaces mesurées au pentanol. La notion de monocouche, dans ce cas précis ne reflèterait pas la réalité et le calcul de la surface spécifique serait par conséquent erroné.

L'adsorption sur des solides de molécules sondes est régie par la présence de sites énergétiquement actifs. Les énergies de ces sites peuvent être quantifiées par le calcul comme cela a été expliqué dans le chapitre A.

Nous allons donc étudier l'influence du traitement thermique sur les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption.

D.I.2.2 Les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption

Nous venons de décrire les isothermes obtenues à partir des chromatogrammes du décane, undécane, dodécane et pentanol à 80°C. Etudions maintenant les fonctions de distribution dans les mêmes conditions opératoires.

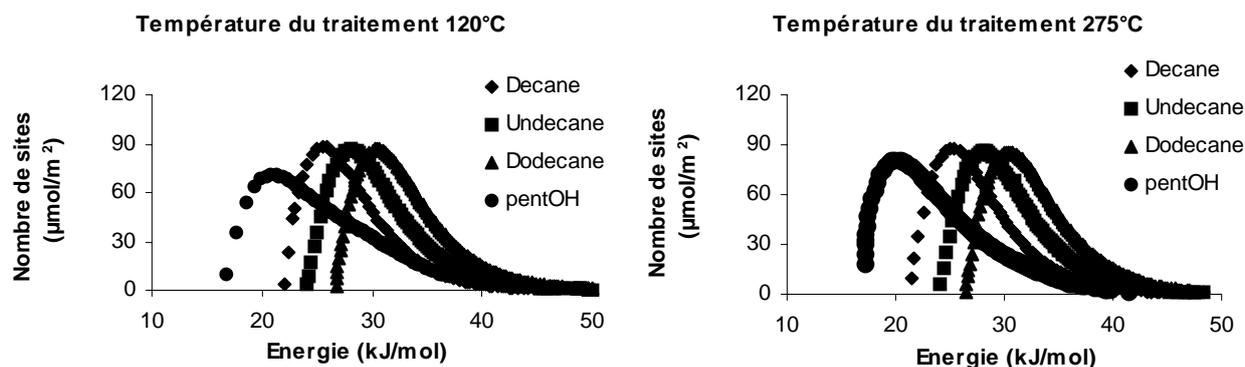


Figure 96 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption (FDCA) du décane, undécane, dodécane et pentanol (pentOH) obtenues à 80°C sur des billes de verre traitées respectivement à 120°C et 275°C.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 96, les fonctions de distribution de chacune des sondes alcanes sont monomodales. La FDCA présente un pic pour le décane à 25,4 kJ/mol, pour le undécane à 27,8 kJ/mol et pour le dodécane à 30,2 kJ/mol. Le nombre de sites réactifs à ces trois sondes apolaires semble rester constant en fonction de la température du traitement thermique. La longueur de la chaîne carbonée n'influe pas sur le nombre de sites d'adsorption des molécules d'alcanes. Il n'est pas improbable que ces trois sondes apolaires réagissent finalement sur les mêmes sites d'adsorption expliquant ainsi l'invariance du nombre de sites réactionnels. Toutefois, même si ces molécules sondes réagissent sur les mêmes sites, on note que l'ajout d'un groupement méthyle à la molécule sonde apolaire se traduit par une incrémentation de l'énergie des sites d'adsorption de 2,4 kJ/mol.

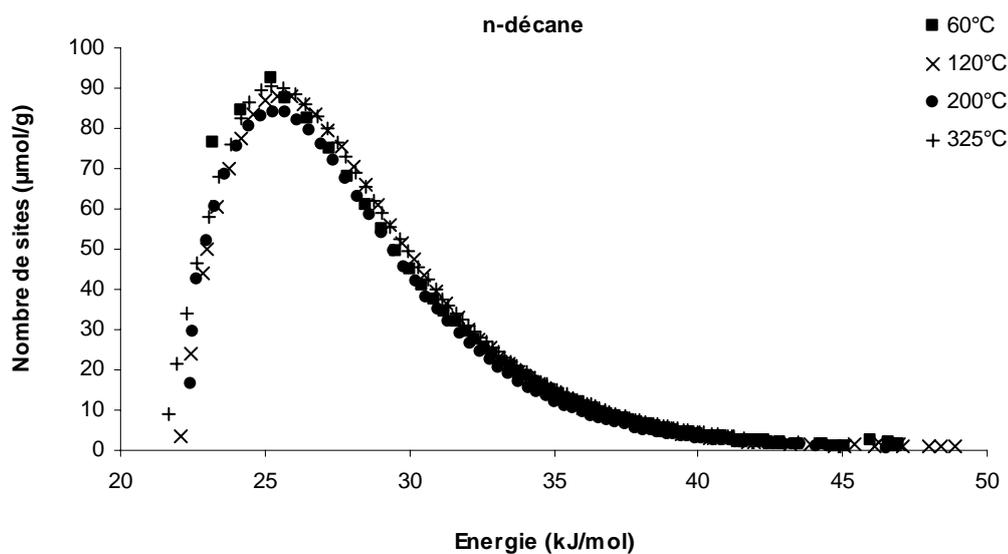


Figure 97 : Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du décane à 80°C sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.

La figure 97 met en évidence que le traitement thermique ne modifie pas de façon significative les FDCA du décane. On peut généraliser cette constatation aux deux autres FDCA de molécules sondes apolaires (undécane et dodécane) représentées pour faciliter la lecture en annexe 9.

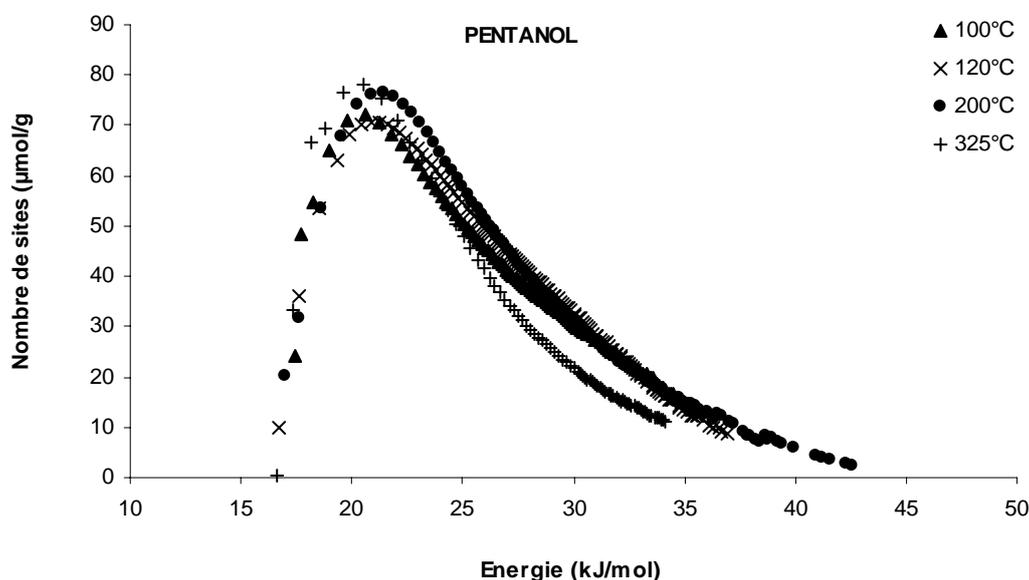


Figure 98 : Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du pentanol à 80°C sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.

La FDCA du pentanol présente (figure 98), quant à elle un pic intense vers 21 kJ/mol où le nombre de sites réactionnels varie très légèrement avec la température du traitement thermique, contrairement aux sondes apolaires.

Les FDCA du pentanol révèlent des évolutions au niveau des sites d'adsorption entre 25 et 30 kJ/mol (figure 99). A 120°C et à 200°C, il apparaît de nouveaux sites d'adsorption que nous attribuons aux réaction 1 et 4, c'est à dire à la formation de carbonate disodique et d'oxyde de sodium. Au-delà de 200°C, la disparition de sites d'adsorption entre 25 et 30 kJ/mol coïncide avec la condensation des groupements silanols en siloxanes.

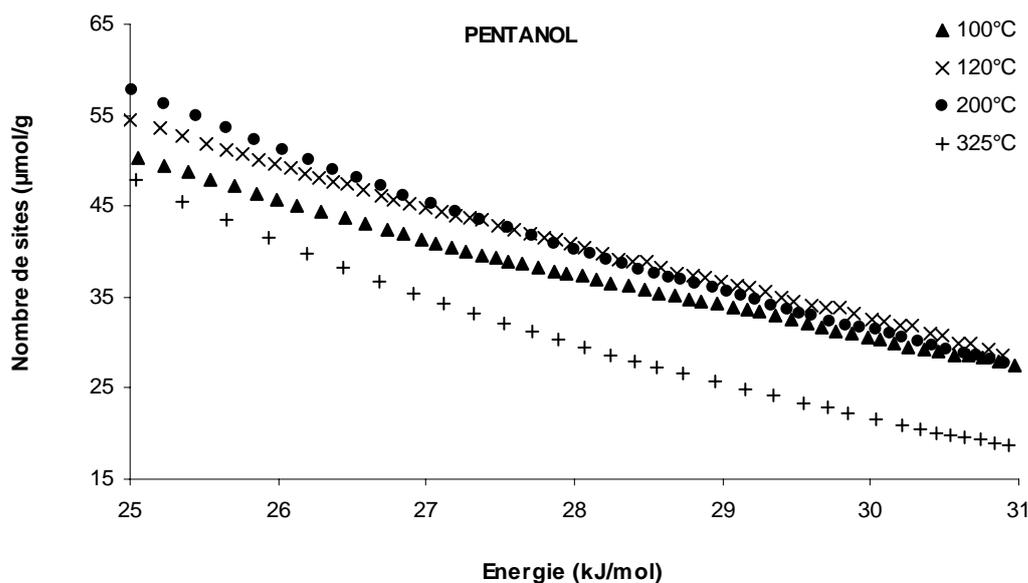


Figure 99 : Zoom des FDCA du pentanol de la figure 98 en fonction du traitement thermique.

D.I.3 Conclusion

Nous venons de mener une étude de l'influence d'un traitement thermique sur des billes de verre en chromatographie gazeuse inverse. En employant la dilution infinie et la concentration finie, nous avons pu suivre l'évolution des propriétés de surface de ces billes et constater que suivant la température du traitement thermique, des modifications bien spécifiques se produisent. Les mesures réalisées en CGI (composante dispersive, indice de morphologie, surface spécifique ...) concordent toutes pour mettre en évidence des modifications de surface se produisant à deux températures particulières : vers 125°C et vers 220°C. Les explications des phénomènes observés sont corrélées par analogie avec ceux obtenus à partir d'études réalisées sur des fibres de verre ou des vitraux [5-158]. La CGI ne permet en aucun cas d'identifier les phénomènes.

La première parmi ces explications semble être la formation d'un carbonate (le carbonate disodique) suite à la décomposition de l'hydrogencarbonate (produit du vieillissement du verre à l'atmosphère ambiante) vers les 120°C. Cette réaction a été confirmée à la fois par la présence de dégagements de CO₂ et d'eau mesurés par la méthode de thermogravimétrie, mais aussi par les mesures des différents paramètres thermodynamiques déterminés en dilution infinie et en concentration finie.

Pour une température de traitement proche de 120°C, on a pu observer :

- Un minimum de la composante dispersive de l'énergie de surface traduisant le masquage de sites de hautes énergies par le carbonate formé.
- Un maximum de la surface spécifique calculée à partir de la méthode de Jaggiolo, attribué à de la rugosité de surface résultant des dépôts de carbonates disodiques.
- Un fort effet stérique de la molécule de cyclooctane vis à vis de la surface : la rugosité créée par les dépôts de carbonates entraîne une discrimination des sondes linéaires et cycliques lors de l'adsorption.
- Une diminution notable de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique du chloroforme reflétant la disparition d'une partie des sites silanols (sites d'adsorption du chloroforme) dont une explication peut être le masquage de ces sites par le carbonate.
- Une forte capacité à adsorber du pentanol après un traitement à 120°C (CF : isotherme du pentanol) attribué à la présence d'eau provenant de la réaction de décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium.
- Une augmentation de la surface spécifique déterminée par l'exploitation des isothermes d'adsorption de plusieurs alcanes et du pentanol.

D'autres phénomènes ont également pu être observés durant le traitement thermique à des températures supérieures à 200°C, dont les explications plausibles sont la décomposition de ce carbonate disodique en oxyde de sodium (dégagement de CO₂ mesuré en TPD, augmentation de la surface spécifique et de la rugosité de surface déterminées en DI et CF) ou/et encore la condensation des silanols (dégagement d'eau mesuré par TPD, disparition de l'épaulement des FDCA du pentanol) et la désorption de l'eau physisorbée.

Nous avons proposé une origine de l'eau désorbée suivant la température de traitement thermique. Il semblerait que la désorption de l'eau physisorbée provenant de l'humidité de l'air soit prépondérante dans une gamme de température de traitement comprise entre 150°C et 200°C. Au delà de 200°C, l'eau désorbée pourrait provenir à la fois de cette eau physisorbée mais aussi de l'eau de constitution attribuée à la condensation des silanols. Enfin, au delà de 250°C, nous avons pu mettre en évidence que l'eau désorbée proviendrait majoritairement de la condensation des groupements silanols.

Sur des solides de si faibles surfaces spécifiques, il existe malheureusement bien peu de méthodes assez sensibles pour obtenir des analyses fiables et précises apportant la preuve

de la nature des modifications de surface sous l'influence de la température. La CGI témoigne de l'existence de modifications sans permettre pour autant d'en identifier la nature. La CGI méthode non analytique mais comparative permet de suivre de manière très pointue l'évolution des propriétés de surface de produits de très faibles surfaces spécifiques et d'estimer qualitativement les types de transformation (chimiques ou physiques) que subissent les surfaces des solides étudiées.

Nous avons étudié l'effet d'un traitement thermique sur les propriétés de surface de billes de verre de très faibles surfaces spécifiques. Comme nous venons de le démontrer, la chromatographie gazeuse inverse est une technique très sensible aux modifications de surface.

La très faible valeur de la surface spécifique de ces billes de verre n'a pas permis d'atteindre la limite de la sensibilité de cette technique.

Nous nous proposons alors dans le paragraphe suivant, d'étudier des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique afin de valider la sensibilité de la technique et d'étudier l'influence de ce traitement chimique sur les propriétés de surface de ces billes.

D.II Influence du traitement chimique à l'acide sulfochromique sur les propriétés de surface de billes de verre

Nous avons vu que les propriétés superficielles du verre étaient fortement influencées par le traitement thermique dont une possible explication est la formation de carbonates et d'oxydes. De surcroît, nous avons pu montrer que la CGI est une technique de caractérisation extrêmement sensible qui permet l'analyse de solides de très faibles surfaces spécifiques. Pour tenter d'atteindre la limite de sensibilité de la technique et suivre l'évolution des propriétés de surface lors d'un traitement chimique, nous avons entrepris de traiter nos billes de verre avec de l'acide sulfochromique (4590sulfo) connu pour ses propriétés décapantes du verre.

Nous étudierons ces billes de verre traitées ainsi que les billes non traitées en comparant les isothermes et les paramètres d'adsorption de molécules polaires (eau, pentanol) et apolaires.

Pour cela, nous allons étudier deux lots de billes de verre : le premier est constitué de billes de verre non traitées et le second de billes de verre qui ont été préalablement nettoyées dans de l'acide sulfochromique.

D.II.1 Détermination et exploitation des isothermes d'adsorption d'eau en analyse frontale sur des billes de verre

La méthode gravimétrique atteint ses limites pour des solides de très faible surface spécifique comme les billes de verre, les variations de masse observées étant de l'ordre de grandeur de la limite de la sensibilité de la microbalance. Nous nous proposons donc d'examiner si le chromatographe couplé avec un générateur d'humidité que nous avons mis au point va permettre de déterminer les isothermes d'adsorption d'eau sur ces billes de verre.

D.II.1.1 Isothermes d'adsorption d'eau

Dans l'analyse des isothermes d'adsorption d'eau, nous nous sommes cantonnés à des humidités relatives inférieures à 0,3 afin de ne pas prendre en compte la condensation capillaire interparticulaire. Qui plus est, il est très difficile d'obtenir des humidités relatives supérieures à 0,3 avec le montage que l'on a décrit dans le chapitre B page 94 car cela nécessiterait de travailler à des conditions de températures du four proches de l'ambiante et par conséquent d'être équipé d'un système cryogénique dont nous ne disposons pas au laboratoire.

Sur la figure 100, nous pouvons constater qu'une élévation de la température diminue la quantité d'eau adsorbée et que par conséquent notre méthode d'analyse est suffisamment sensible pour mettre clairement en évidence cette variation. Nous allons pouvoir alors examiner l'influence du traitement à l'acide sulfochromique sur la capacité d'adsorption d'eau de ces billes de verre.

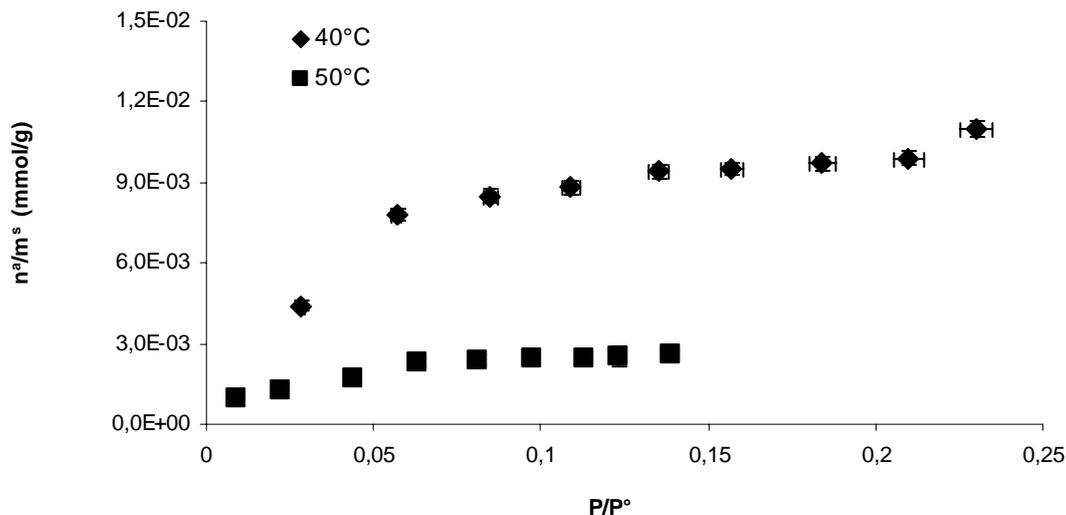


Figure 100 : Isothermes d'adsorption d'eau à 40 et 50°C sur des billes de verre non traitées obtenues par analyse frontale.

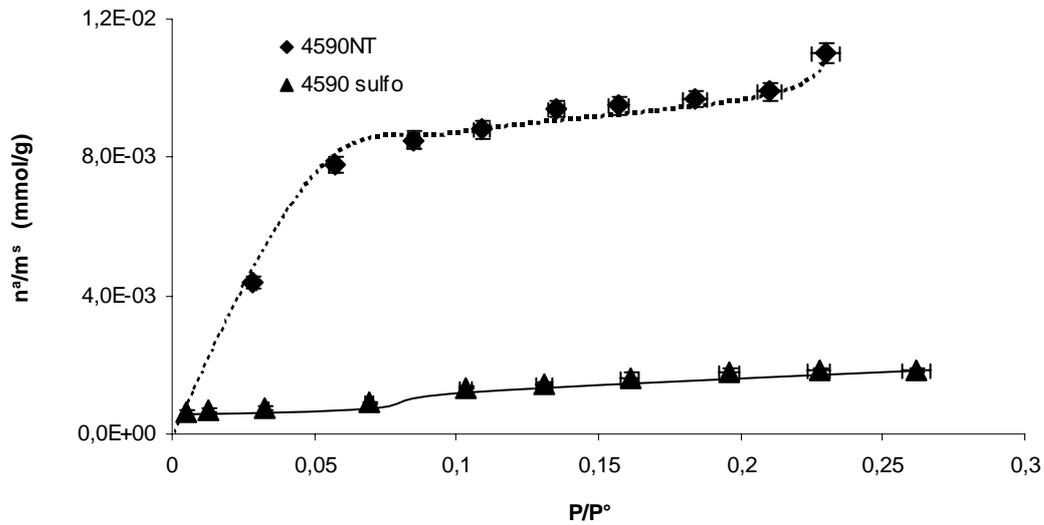


Figure 101 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau à 40°C sur les billes de verre non traitées (4590NT) et sur les billes traitées à l'acide sulfochromique (4590sulfo) obtenues par analyse frontale.

Les isothermes d'adsorption d'eau des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique semblent être du type III (classification de Brunauer) tandis que les billes de verre non traitées semblent présenter un changement de concavité pour les faibles pressions relatives qui est propre aux isothermes de type II (figures 100 et 101). Le changement de type d'isotherme ainsi que les quantités d'eau adsorbées indiquent que les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique ont la particularité d'interagir moins fortement avec l'eau que les billes non traitées. D'ailleurs, les isothermes de type III sont connues pour être associées à des systèmes où les interactions adsorbable/adsorbable sont plus élevées que les interactions adsorbant/adsorbable.

Afin de comparer l'affinité de la surface des deux types de billes de verre avec la molécule d'eau, nous allons représenter la quantité d'eau adsorbée par unité de surface (figure 102).

Pour cela, nous avons normalisé les quantités adsorbées par unité de surface en prenant compte des surfaces spécifiques de ces billes de verre mesurées par adsorption de Krypton, soit pour les billes de verre non traitées : 0,09 m²/g et pour les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique : 0,04 m²/g.

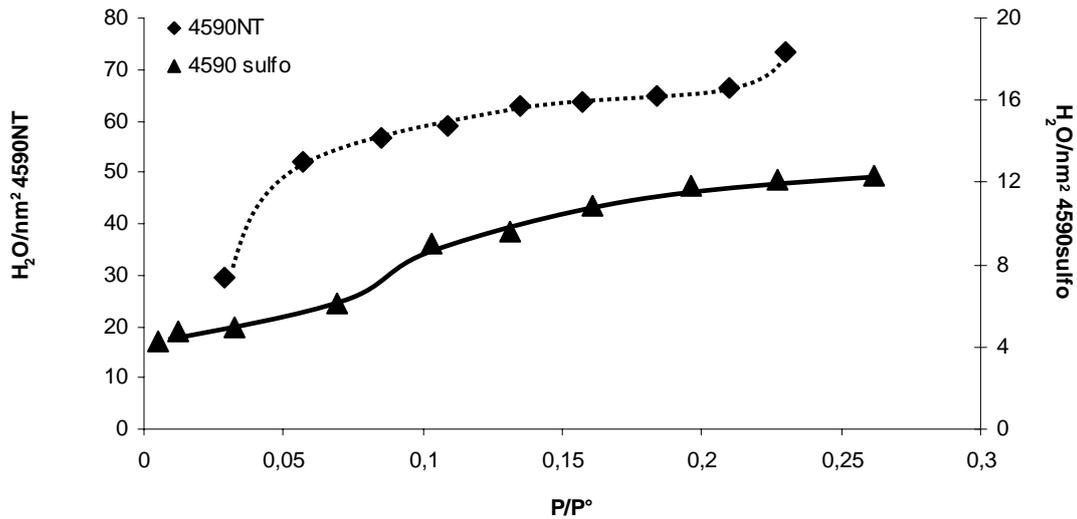


Figure 102 : Isothermes d'adsorption de l'eau à 40°C sur les deux types de billes de verre avec la quantité d'eau adsorbée exprimée en molécules d'eau /nm².

On constate que les billes de verre non traitées ont une capacité d'adsorption beaucoup plus grande que les billes traitées (figure 102). Si on considère que la molécule d'eau adsorbée occupe une aire de 0,102nm², alors pour recouvrir d'une monocouche une surface de 1 nm², il faut compter environ 10 molécules d'eau. Comme on peut le constater sur la figure 100, les billes de verre non traitées adsorbent entre 30 et 74 molécules/nm² d'eau suivant la pression relative tandis que les billes de verre traitées quant à elles adsorbent environ six fois moins soit entre 4 et 13 molécules d'eau /nm².

Par conséquent, les billes de verre non traitées seraient recouvertes de 3 à 7 couches d'eau par nm² pour des valeurs d'humidité relative extrêmement faibles. Pour les billes traitées, la formation de multicouches aurait lieu pour des humidités relatives bien supérieures. La monocouche pour ces billes de verre serait atteinte d'après cette isotherme vers une pression relative proche de 0,1. Carman et al. [4] ont également observé une formation de multicouche d'eau (entre 1,5 et 5) à la surface de fibres de verre pour des pressions relatives comprises entre 0 et 0,3.

Toutefois, notre calcul basé sur le modèle BET tient compte uniquement de la formation de couches bien structurées. Il est fort probable que les molécules d'eau ne s'organisent pas suivant le schéma d'une couche mais vraisemblablement qu'une partie des molécules d'eau forme plutôt des clusters à la surface des billes de verre. Il se pourrait également qu'une partie des molécules d'eau diffusent à l'intérieur du verre [158].

Pour valider nos observations, nous avons calculé à partir des transformées linéaires de trois modèles (BET, Langmuir, Freundlich), les constantes qui reflètent l'affinité de l'adsorbable avec la surface de l'adsorbant ainsi que la quantité d'eau nécessaire pour former la monocouche.

Les figures 103 à 105 représentent les transformées linéaires respectivement du modèle BET, de Langmuir et de Freundlich obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'eau à 40°C des billes de verre non traitées et traitées. Nous avons effectué des régressions linéaires sur les courbes obtenues. Nous observons pour le modèle BET et pour celui de Langmuir une droite dans la gamme de pression relative 0,05 à 0,3, ce qui sous entend à première vue et sans autre vérification que ces deux modèles pourraient être appliqués. Au contraire, la transformée linéaire du modèle empirique de Freundlich montre que ce modèle n'est pas applicable sur nos billes de verre.

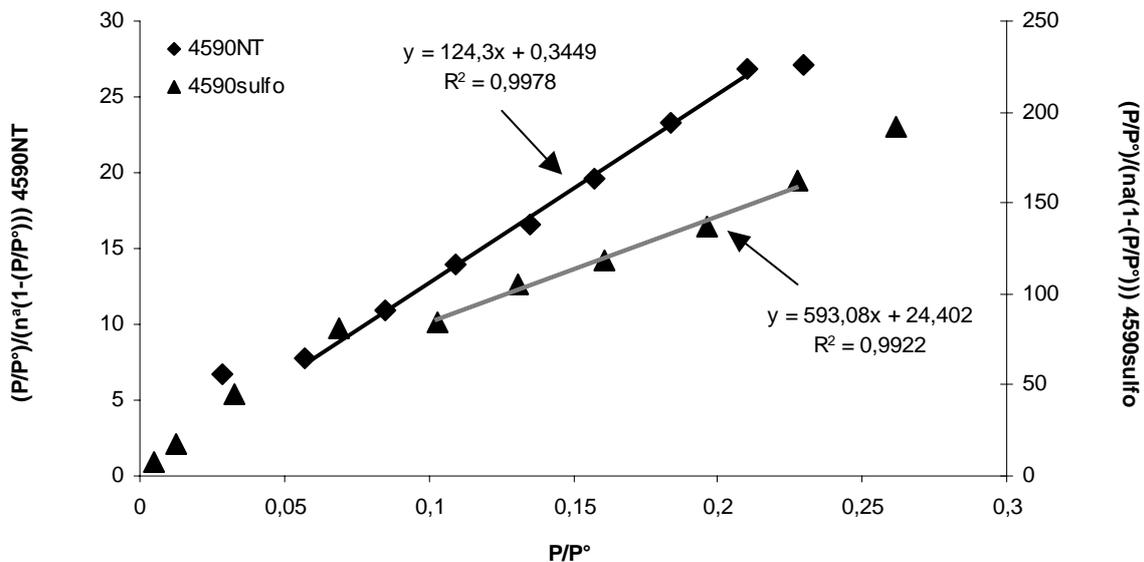


Figure 103 : Transformée linéaire de l'équation BET sur des billes de verre non traitées et des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique.

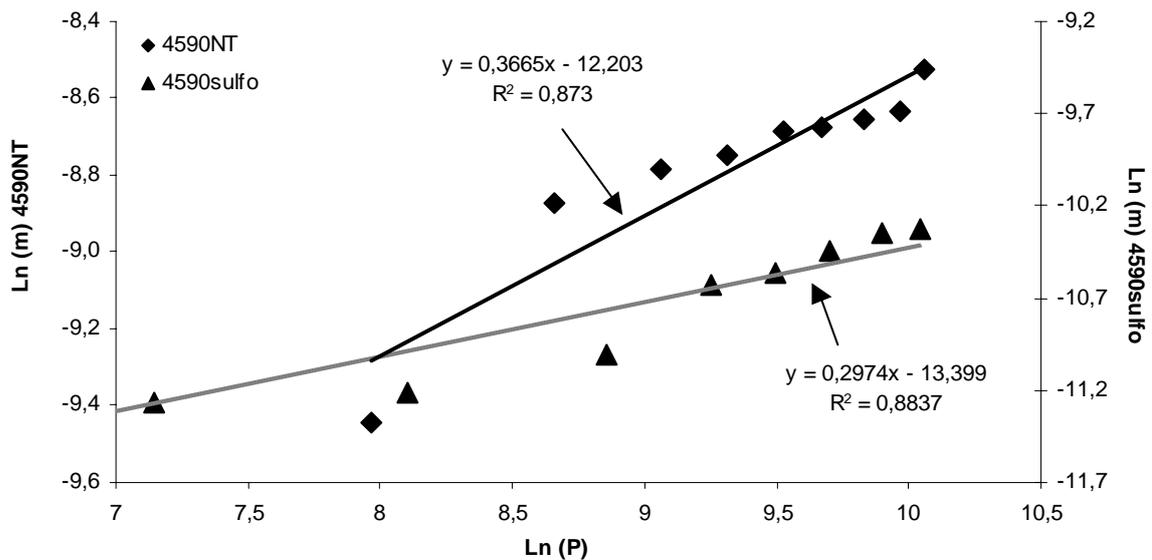
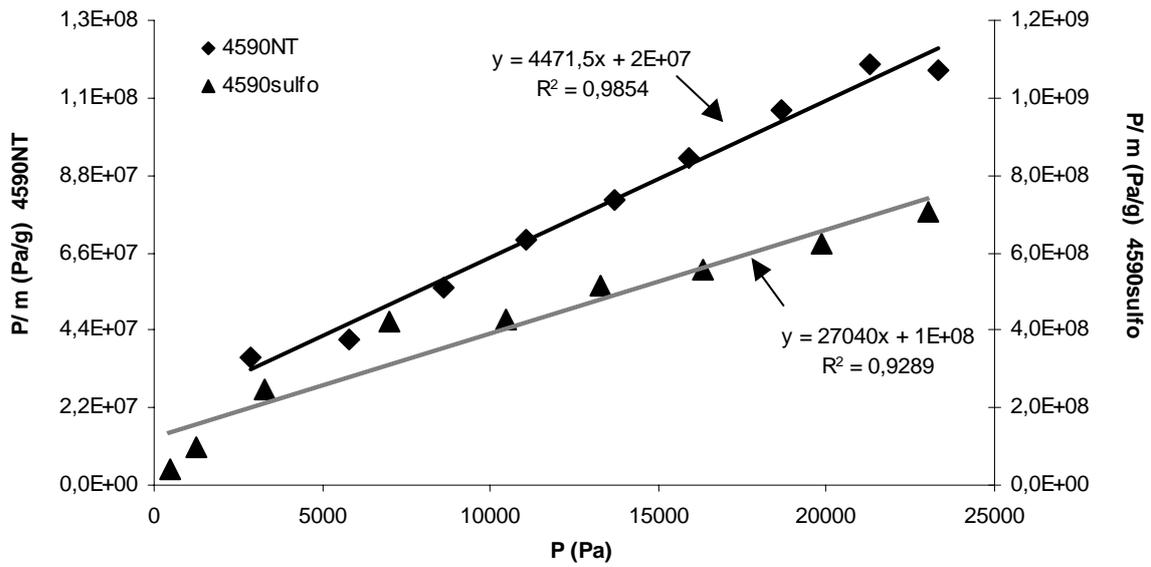


Figure 105: Transformée linéaire de l'équation de Freundlich sur des billes de verre non traitées et des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique.

Le tableau 20 récapitule les différentes valeurs des constantes et paramètres structuraux calculés à partir des modèles BET et Langmuir.

On remarque que la constante BET et la constante « b » de Langmuir pour les billes de verre non traitées sont plus élevées que celles des billes traitées.

Tableau 20 : Valeur des constantes des modèles BET et de Langmuir.

Température 40°C	Solides	Modèle BET		Modèle de Langmuir	
		Monocouche (g/g)	C	Monocouche (g/g)	b
	4590NT	$1,55 \cdot 10^{-4}$	92,4	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$
4590sulfo	$2,91 \cdot 10^{-5}$	25,3	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	

Cela confirme donc que les billes de verre non traitées interagissent plus fortement avec l'eau que les billes traitées.

Nous avons montré que le verre non traité adsorbait jusqu'à six fois plus d'eau que le verre traité à l'acide sulfochromique. Ce traitement à l'acide doit par conséquent modifier la surface de nos billes de verre. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons étudier les surfaces spécifiques de ces deux solides en appliquant trois modèles (BET, Langmuir et t de DeBoer). Le tableau 21 regroupe les surfaces spécifiques déterminées à partir des transformées des équations de ces trois modèles, en utilisant un encombrement de $0,102 \text{ nm}^2$ pour la molécule d'eau.

Tableau 21 : Evolution des surfaces spécifiques de billes de verre en fonction du modèle appliqué.

Solide	Modèle BET	Modèle Langmuir	Modèle t DeBoer	Modèle BET
	(eau)	(eau)	(eau)	(Krypton, manométrie)
	Sspé (m^2/g)			
4590NT	0,53	0,76	0,33	0,09
4590sulfo	0,10	0,14	0,14	0,04

On constate que les surfaces spécifiques des billes de verre ont évolué au cours du traitement chimique. Les billes de verre traitées ont une surface spécifique plus faible que les billes non traitées. Cette diminution peut être attribuée à l'élimination de dépôts de polluants à la surface du verre. Pour valider cette hypothèse, nous avons passé ces deux types de billes de verre en microscopie électronique à balayage.

Les clichés obtenus montrent en effet que la surface des billes de verre non traitées est plus rugueuse que celles traitées et présente un aspect poussiéreux qui disparaît pour les billes de verre traitées (figure 106).

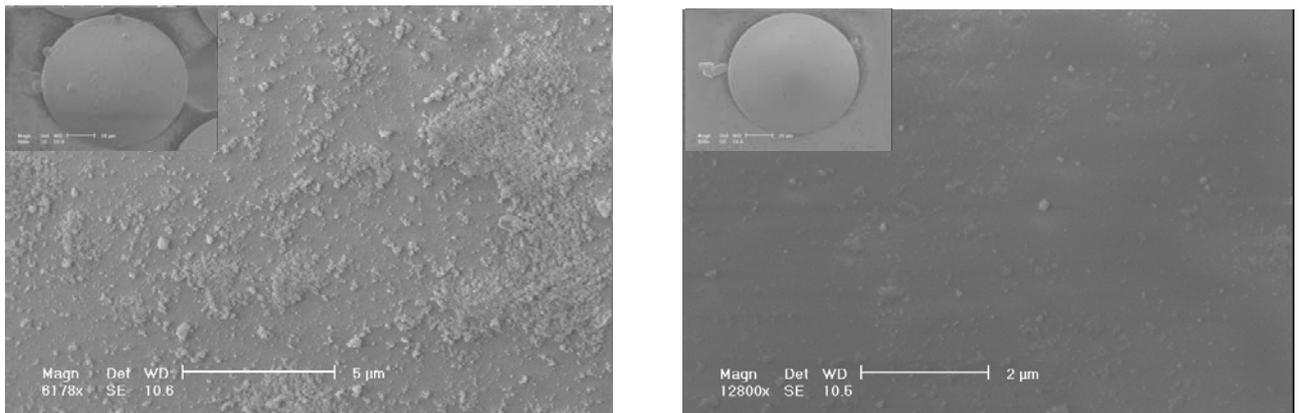


Figure 106 : Clichés pris en microscopie électronique à balayage sur les deux types de billes de verre.

Si on s'intéresse maintenant plus particulièrement aux valeurs des surfaces spécifiques calculées à partir du modèle BET qui tient compte de l'adsorption multicouche, on constate que la surface spécifique calculée à partir de l'adsorption de molécules d'eau est supérieure à celle obtenue par l'adsorption de krypton. Qui plus est, cette surestimation de la surface spécifique calculée à partir de l'adsorption d'eau est plus importante pour les billes de verre non traitées. Cela semblerait prouver que le recouvrement de la surface des billes de verre non traitées se fait non pas par la formation de multicouches successivement superposées et structurées (hypothèse du modèle BET) mais plutôt par la formation de clusters (figure 107).

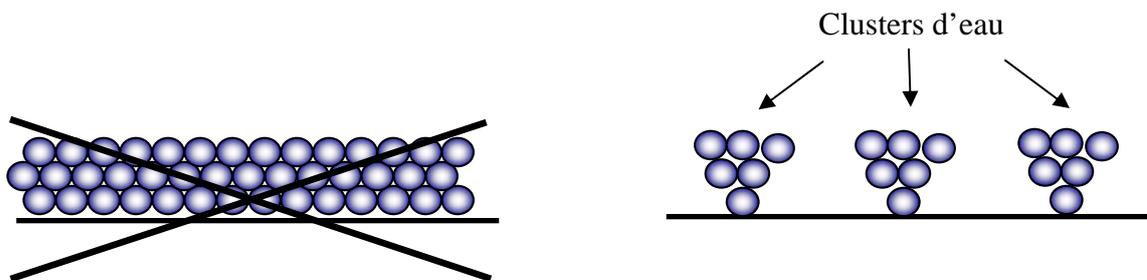


Figure 107 : Principe d'adsorption des molécules d'eau à la surface des billes de verre.

D'après Carteret [155], la surface spécifique d'un solide est un facteur prépondérant mais pas le plus important de l'hydrophilie d'une surface. La quantité d'eau adsorbée par unité de surface dépendrait pour des silices, (toujours d'après Carteret) de la densité de groupements silanols ainsi que de la spécificité de ces groupements.

A la suite de ces résultats, le choix d'une molécule polaire pour calculer la surface spécifique de ce genre de solide ne paraît pas judicieux. On conçoit très bien que si l'on veut avoir une

vision de la totalité de la surface, il est nécessaire d'employer une molécule sonde qui soit capable de venir s'adsorber sur tous les sites d'adsorption. Nous nous proposons alors d'analyser ces billes de verre en concentration finie (CGI-CF) par élution au point caractéristique avec des sondes apolaires (décane, undécane, dodécane) à 40°C. Une sonde polaire (pentanol) sera également utilisée afin de vérifier, si la surestimation de la surface spécifique calculée à partir de l'adsorption d'eau est également constatée avec une molécule susceptible d'échanger des liaisons hydrogène.

D.II.2 Détermination des isothermes d'adsorption de molécules apolaires et polaire en concentration finie

Les isothermes d'adsorption du décane (C10), du undécane (C11), du dodécane (C12) et du pentanol (5OH) sont du type II pour les deux lots de billes. On remarque que les quantités adsorbées des alcanes linéaires sont inférieures à celles du pentanol. Le décane a toutefois plus d'affinité avec la surface que les deux autres alcanes dont les isothermes sont confondues.

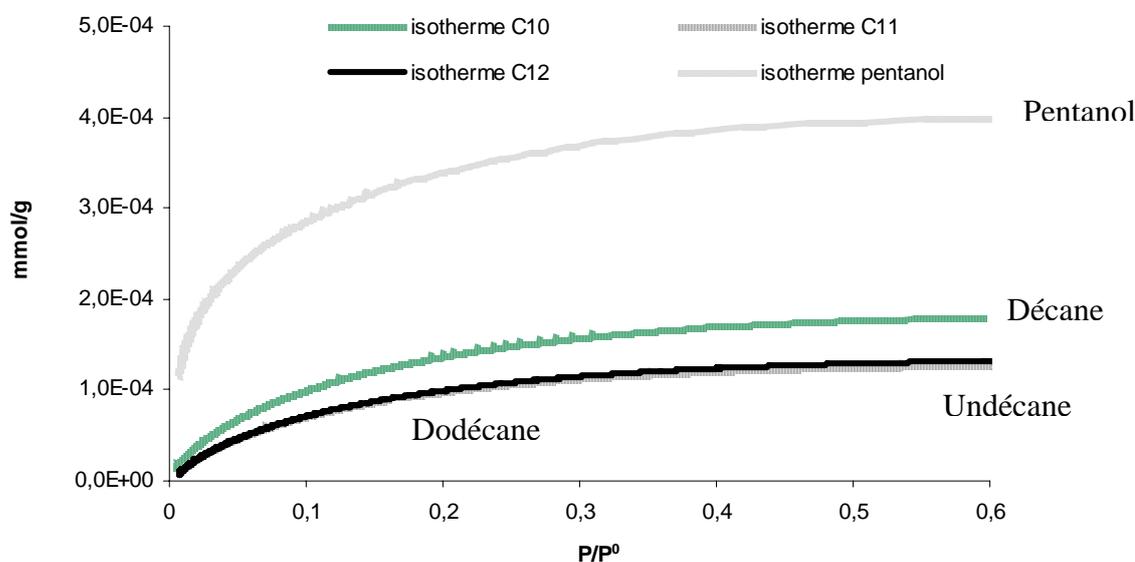


Figure 108 : Isothermes d'adsorption du décane (C10), du undécane (C11), du dodécane (C12) et du pentanol à 40°C sur des billes de verre non traitées en CGI-CF.

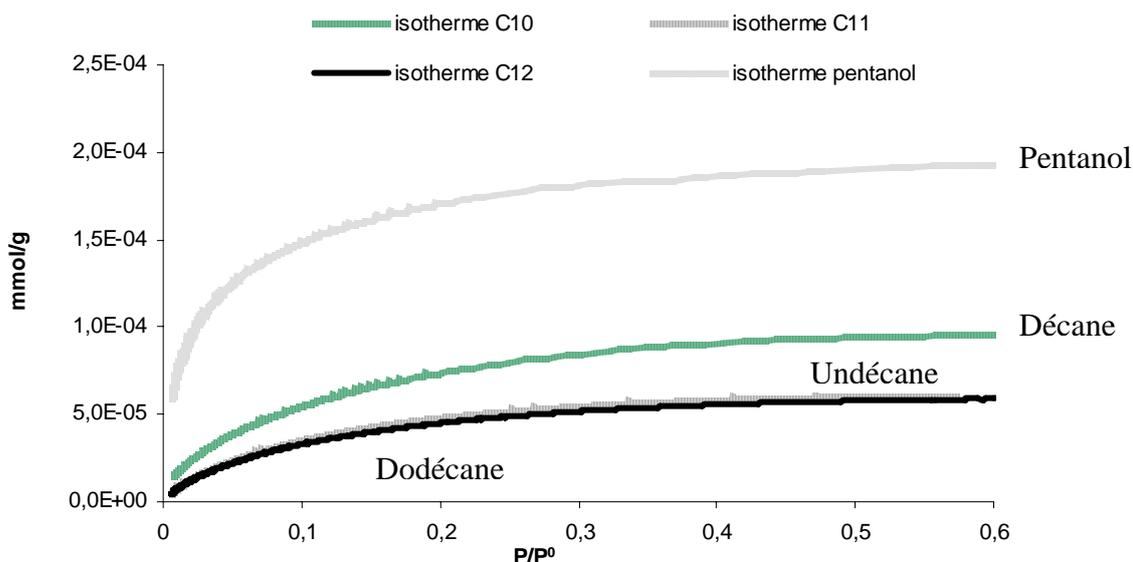


Figure 109 : Isothermes d'adsorption du décane (C10), du undécane (C11), du dodécane (C12) et du pentanol à 40°C sur des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique en CGI-CF.

De surcroît, on remarque en comparant les figures 108 et 109, là encore que les billes traitées adsorbent moins que les billes non traitées.

Nous avons calculé à partir des isothermes d'adsorption présentées dans les figures 108 et 109 en employant le modèle BET, les surfaces spécifiques ainsi que les constantes BET de ces billes de verre. Nous avons pris pour cela des encombrements de 0,499 nm², de 0,526 nm², de 0,553 nm² et 0,337 nm² respectivement pour les molécules de décane, undécane, dodécane et pentanol [77].

D'après le tableau 22, nous constatons quelque soit la nature de la molécule sonde (alcanes, pentanol) que les valeurs de surfaces spécifiques sont plus faibles pour les billes de verre traitées que pour les billes non traitées, conformément à ce que l'on a remarqué avec les isothermes d'eau. Ces valeurs des surfaces spécifiques, tout en restant du même ordre de grandeur, sont inférieures à celles calculées à partir de l'adsorption de krypton,.

Les molécules apolaires ne surestiment donc pas la surface spécifique. Ce type de molécules sondes doit s'adsorber à la surface des billes de verre, au contraire de l'eau sous forme de couches.

Tableau 22 : Estimations des surfaces spécifiques et des constantes BET obtenues par l'adsorption de molécules apolaires et polaire sur des billes de verre non traitées et traitées à l'acide sulfochromique.

	Modele BET									
	Sspé (m ² /g)					Constante BET				
Sondes	C10	C11	C12	5OH	Krypton	C10	C11	C12	5OH	Krypton
4590NT	0,04	0,03	0,03	0,06	0,09	16,8	15,5	14,7	59,4	18.1
4590sulfo	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	19,7	15,7	17,1	101,3	22

Cette sous estimation de la surface spécifique par rapport à celles obtenues au krypton, peut être attribuée aux différents encombrements des molécules sondes. Plus l'aire occupée par une molécule sonde adsorbée à la surface du solide est élevée, plus cette molécule aura de difficulté à s'adsorber sur la totalité de la surface et notamment dans les pores de faibles diamètres. Parmi les trois molécules apolaires, le décane, l'alcane avec la chaîne carbonée la plus courte et donc la moins encombrante, donne des surfaces spécifiques présentant le moins d'écart avec celles mesurées au krypton.

Dans le cas de l'adsorption du pentanol, les surfaces obtenues sont supérieures à celles obtenues à partir des alcanes mais inférieures à celles obtenues avec l'eau.

Nous tenons à souligner toutefois un point fondamental sur la notion de surface spécifique. Elle est le résultat d'une mesure qui dépend de la nature de la sonde. Si on change de sonde, on change alors la perception de la surface du solide par la sonde modifiant la valeur de la surface spécifique. La molécule de pentanol est certes polaire comme la molécule d'eau mais présente toutefois bien des différences de par la chaîne carbonée hydrophobe et de par son encombrement stérique. Par conséquent, il n'est alors pas surprenant que son aptitude à interagir avec la surface de ces billes de verre soit différente de celle de l'eau.

Pour conclure ce paragraphe, l'utilisation de molécules sondes pouvant échanger des interactions de type hydrogène pour la détermination des surfaces spécifiques, semble conduire à une surestimation de ces surfaces spécifiques. Les molécules sondes sans fonction hydroxyle (krypton, azote, molécules apolaires) permettent des mesures de surface plus proches de la réalité. Par convention, la méthode basée sur l'adsorption de diazote à basse température a été validée comme étant la technique de référence pour la détermination des

surfaces spécifiques en 1975. Cette méthode a même fait d'ailleurs l'objet d'une norme française (NF X11-621).

A ce niveau de l'étude, nous n'avons pas pu déterminer si le traitement à l'acide sulfochromique modifiait la structure chimique de la surface. Pour essayer de répondre à cette question, nous nous proposons d'étudier les propriétés de surface ainsi que les fonctions de distribution des énergies d'adsorption des deux lots de billes de verre en CGI-DI et en CGI-CF.

D.II.3 Evolution des propriétés de surface en CGI-DI et en CGI-CF des billes de verre non traitées et des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique

Nous avons étudié et comparé en CGI-DI, la composante dispersive de l'énergie de surface et les enthalpies libres spécifiques de molécules à caractère acide. Nous avons également tenté d'étudier l'adsorption de molécules amphotères et même basiques. Or aucune de ces sondes n'a pu être éluee. Ceci dénote donc un caractère acide de Lewis très marqué de la surface des billes de verre.

Le tableau 23 récapitule les résultats obtenus sur les billes de verre traitées et non traitées.

Tableau 23 : Propriétés de surface des billes de verre traitées et non traitées

Solides	4590NT			4590sulfo		
	40	50	60	40	50	60
Température du four (°C)	40	50	60	40	50	60
γ_s^D (mJ/m ²)	35,6	36,9	39,5	46,8	44,8	44,9
I _{SP} chloroforme (J/mol)	7730	8087	8765	9179	9140	9293
I _{sp} dichloroethane (J/mol)	10432	11173	12871	12412	11764	12765

Comme nous pouvons le remarquer, les propriétés de surface des billes sont très légèrement influencées par le traitement chimique. En effet, la composante dispersive de l'énergie de surface des billes traitées apparaît légèrement supérieure à celle des billes non traitées. Il en est de même pour les indices spécifiques de rétention du chloroforme et du dichloroéthane.

Le dichloroéthane, acide faible, est une molécule qui n'interagit qu'avec les groupements basiques de la surface soient les groupements siloxanes. L'augmentation de cet indice semblerait donc prouver que le traitement à l'acide sulfochromique crée ou libère des groupements siloxanes. L'interprétation de l'évolution de l' I_{SP} du chloroforme est beaucoup plus difficile de par la capacité de cette sonde d'interagir à la fois avec les groupements siloxanes (groupements basiques) et les silanols.

Toutefois, il ne faut pas oublier que la dilution infinie ne permet pas une caractérisation complète des surfaces énergétiquement hétérogènes. Les molécules sondes de par leurs quantités injectées, sont sensibles uniquement aux sites les plus actifs de cette surface. Par conséquent, d'après les résultats obtenus en dilution infinie, le traitement chimique à l'acide sulfochromique ne semblerait modifier que très légèrement la surface, en créant des sites énergétiques. Le départ de polluants ou de produits liés au vieillissement du verre présents à la surface pourrait être à l'origine de l'apparition de ces sites.

Pour confirmer l'apparition de ces sites actifs, nous allons comparer les fonctions de distribution énergétique d'adsorption de molécules apolaires (décane, undécane, dodécane) et polaire (pentanol).

La figure 110 présente les différentes FDCA du décane, undécane et dodécane obtenues sur les billes de verre traitées et non traitées à 40°C.

Un premier examen nous permet de constater que les fonctions de distribution des alcanes linéaires sur les deux types de bille sont identiques malgré le traitement chimique. Elles présentent respectivement pour le décane, undécane et dodécane, un pic principal assez fin centré à 28, 32 et 34 kJ/mol pour les billes traitées.

La figure 111 qui représente les FDCA du pentanol sur les deux types de billes de verre est beaucoup plus intéressante. Contrairement aux alcanes linéaires, nous observons pour le pentanol des FDCA qui présentent des différences selon les billes. En effet, bien qu'elles présentent toutes les deux un pic assez large vers 23 kJ/mol, on dénote un second pic, certes moins intense vers les hautes énergies pour les billes traitées. La CGI-CF ne permet pas de d'identifier la nature chimique de ces sites.

On constate par conséquent, qu'en plus de modifier physiquement la surface des billes de verre, le traitement à l'acide sulfochromique modifie également la nature chimique de la surface.

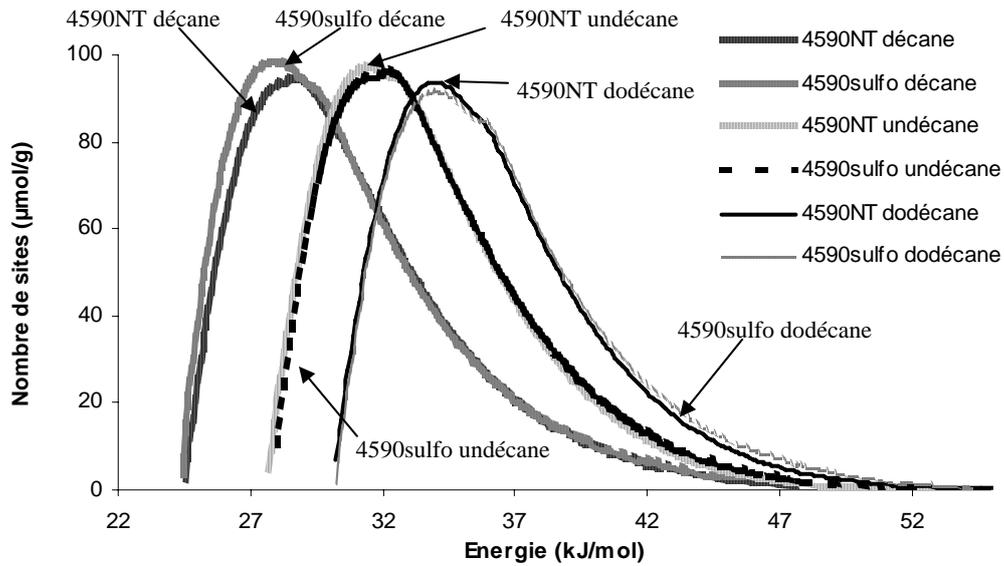


Figure 110 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption du décane, undécane et dodécane obtenues à 40°C sur des billes non traitées et des billes traitées à l'acide sulfochromique.

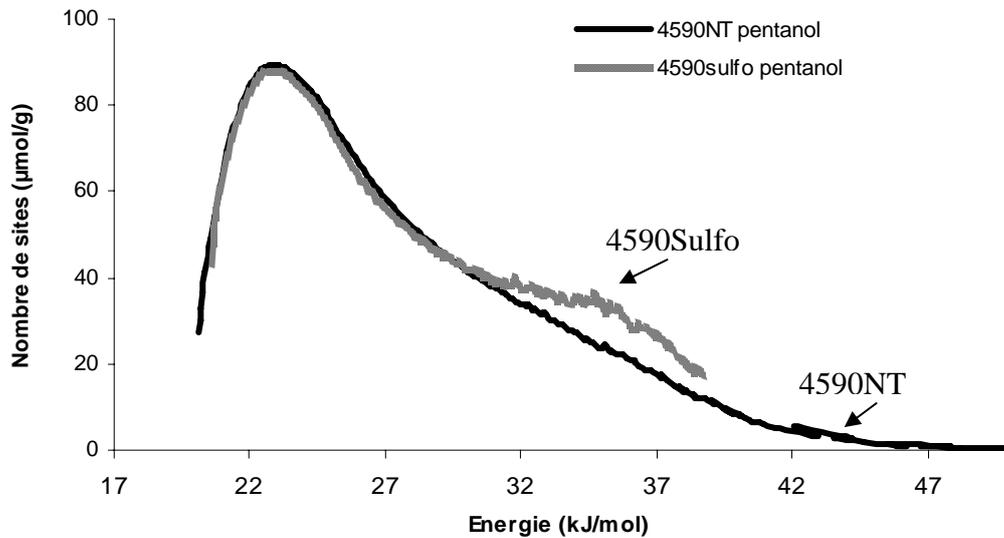


Figure 111 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption du pentanol obtenues à 40°C sur des billes non traitées et des billes traitées à l'acide sulfochromique.

Pour affiner la résolution de ces FDCA, nous avons appliqué l'approximation de Rudzinski-Jagiello basée sur un lissage de la FDCA par dérivations successives de séries de Fourier. Dans notre étude, nous nous sommes arrêtés à la dérivé seconde (figure 112). Nous parlons alors de Fonction de Distribution de Rudzinski-Jagiello à l'ordre 2 (FDRJ2).

La figure 112 est particulièrement intéressante car il est très clair que le traitement à l'acide sulfochromique a une influence sur les sites de hautes énergies. En effet, la FDRJ2 des billes de verre traitées présente un pic intense vers 35 kJ/mol qui semble néanmoins exister pour les billes non traitées mais avec une intensité bien moindre.

L'étude de fonction de distribution du propan-2-ol pour des silices pyrogéniques menée par Khalfi [107] a démontré que la composante basse énergie est attribuée aux ponts siloxanes, tandis que les composantes hautes énergies sont dues aux groupements silanols.

Par analogie, dans le cas des billes de verre, nous pouvons raisonnablement attribuer le pic à 23 kJ/mol aux groupements siloxanes et ceux aux énergies plus élevées aux différents groupements silanols.

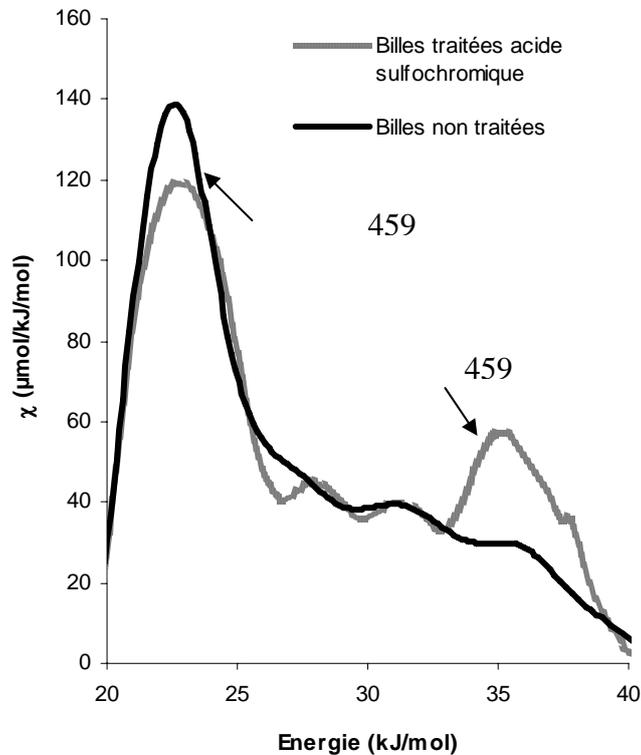


Figure 112 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption FDRJ2 du pentanol obtenues à 40°C sur des billes non traitées et des billes traitées à l'acide sulfochromique.

La modification chimique qui résulte du traitement à l'acide sulfochromique crée des sites de hautes énergies, observés avec les FDCA du pentanol. Ces apparitions de sites

peuvent être attribuées à l'effet décapant du traitement à l'acide sulfochromique rendant par conséquent les groupes silanols naturellement présents accessibles aux molécules sondes.

D.II.4 Conclusion

L'étude de ces billes de verre a été très instructive. Elle nous a permis de démontrer que l'appareil basé sur la technique gravimétrique atteint ses limites pour des solides de très faibles surfaces spécifiques. Bien que le seuil de détection donné par les constructeurs soit souvent inférieur au microgramme d'adsorbable par gramme d'adsorbant, nous n'avons pas pu tracer des isothermes d'adsorption d'eau exploitables en gravimétrie. La technique chromatographique fondée sur l'étude des fronts d'adsorption semble par contre beaucoup plus sensible. Nous avons été capables de tracer des isothermes d'adsorption, où les quantités adsorbées sont inférieures à 11 μ g d'eau par gramme d'adsorbant (1^{er} point de l'isotherme d'adsorption d'eau des 4590sulfo). Cette sensibilité nous a autorisé à suivre l'évolution de la capacité de billes de verre à adsorber des molécules d'eau après avoir subi un traitement chimique.

Nous avons pu démontrer que les billes de verre non traitées adsorbaient six fois plus d'eau que les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique. De plus, sur les billes de verre non traitées, les molécules d'eau semblent s'adsorber en formant des clusters à la surface. Le modèle multicouches structurées (BET) ne semble pas s'appliquer sur ces solides.

On a également constaté que la capacité d'adsorption de l'eau évolue proportionnellement aux surfaces spécifiques, à savoir que les billes de verre non traitées ayant une surface spécifique (mesurée au krypton) deux fois plus élevée que les billes traitées adsorbent plus que les traitées. Le caractère hydrophile de la surface de ces billes de verre varie de manière proportionnelle à la surface spécifique du solide.

Pour valider les mesures de surface spécifique, nous avons pu remarquer par microscopie électronique à balayage que la surface des billes de verre traitées était plus lisse et présentait un aspect moins poussiéreux que celui des billes non traitées.

L'acide sulfochromique modifie donc physiquement la surface du verre. L'étude en dilution infinie des propriétés de surface ainsi que des fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption en concentration finie a montré que le traitement à l'acide sulfochromique modifiait également la surface chimiquement. Non pas, en faisant disparaître des sites

d'adsorption comme on aurait pu le penser aux vue des résultats obtenus mais en libérant des sites masqués par des polluants présents sur les billes non traitées.

On a également pu montrer que le caractère hydrophobe des billes de verre traitées est à relier directement à la perte de surface spécifique plutôt qu'à une modification chimique de la surface.

Nous venons de suivre en CGI l'influence du traitement chimique de l'acide sulfochromique sur des billes de verre, intéressons nous maintenant à l'influence de l'humidité sur les deux types de billes de verre que nous venons de traiter.

D.III Influence de l'humidité sur les propriétés physicochimiques de billes de verre et de silice

Les interactions de l'eau avec le verre ont des effets non négligeables sur les propriétés physicochimiques de ce matériau. L'adhésion entre un polymère et une fibre de verre est par exemple drastiquement affaiblie lorsque ces fibres sont conditionnées à des taux d'humidité élevés. La conductivité électrique du verre est elle aussi affectée par l'humidité. Bien d'autres propriétés comme la fatigue statique et dynamique, la plasticité ou encore la dureté du verre sont influencées par la présence d'humidité. La principale difficulté à étudier des billes de verre réside dans le nombre très limité de techniques suffisamment sensibles pour détecter les variations des propriétés superficielles, du fait de leur très faible surface spécifique. Pour tenter d'expliquer ces variations de propriétés en fonction de l'humidité, nous avons eu recours, comme pour les silices pyrogéniques, à la CGI couplée à un générateur d'humidité.

Dans un premier temps, nous allons étudier les propriétés de surface de billes de verre en dilution infinie à différents taux d'humidité. Puis nous nous intéresserons à l'influence de l'humidité sur les isothermes d'adsorption de molécules polaires et apolaires ainsi qu'aux fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption de ces molécules sur ces solides.

D.III.1 Etude des propriétés de surface de billes de verre en fonction de l'humidité en CGI-DI

Evolution des enthalpies libres d'adsorption de molécules apolaires

Nous avons étudié l'évolution des enthalpies libres d'adsorption de molécules d'octane, nonane et décane sur les billes de verre non traitées (4590NT) et les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique (4590sulfo) en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur. Les figures 113 et 114 représentent respectivement les résultats que nous avons obtenus à des températures de 40°C sur les billes 4590NT et les billes 4590sulfo.

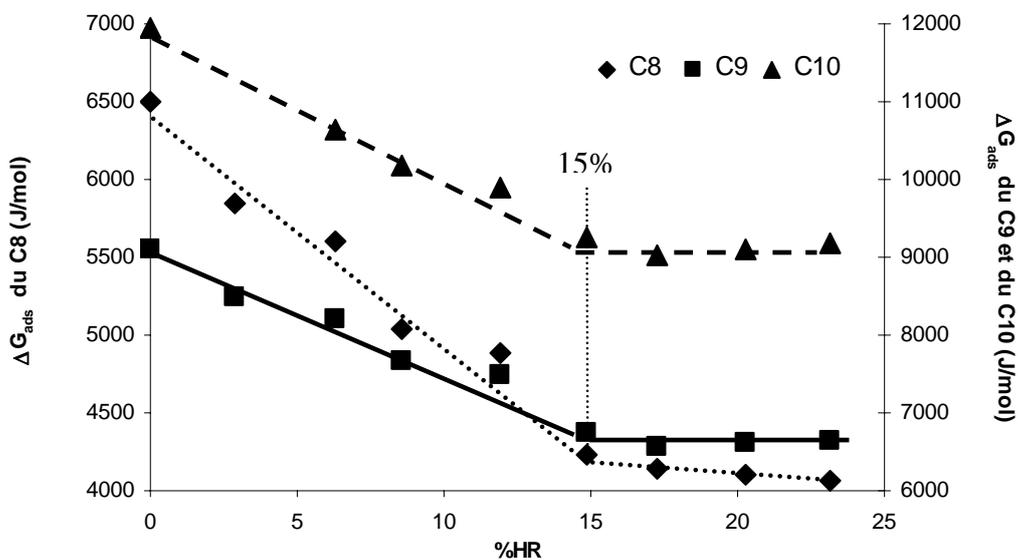


Figure 113 : Variations des enthalpies libres d'adsorption de l'octane, nonane et décane sur les billes non traitées mesurées à 40°C.

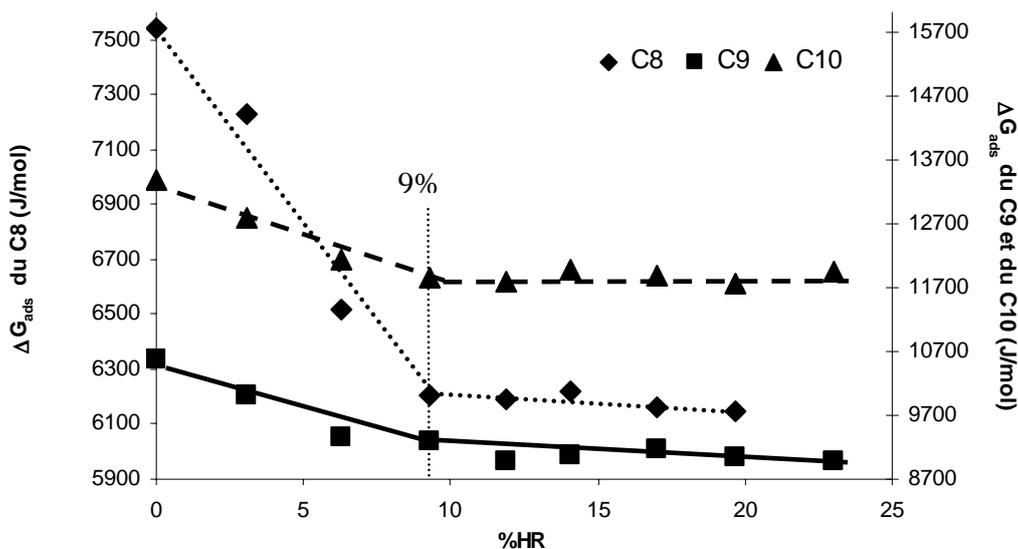


Figure 114 : Variations des enthalpies libres d'adsorption de l'octane, nonane et décane mesurées à 40°C sur les billes traitées à l'acide sulfochromique.

L'examen de ces courbes montre dans un premier temps une diminution des enthalpies libres d'adsorption. Cette diminution se stabilise pour finalement aboutir à la formation d'un plateau à un pourcentage d'humidité relative donné. Le début de ce plateau semble dépendre, non pas du nombre de carbone de la molécule sonde, mais plutôt de la surface du solide. On constate en effet que le plateau est atteint pour un pourcentage d'humidité relative de 15% pour les billes de verre non traitées et de 9% pour les billes traitées quelque soient les molécules sondes.

Nous attribuons le début de cette stabilisation au recouvrement total de la surface par les molécules d'eau apportées par le gaz vecteur.

Les billes de verre de plus faibles surfaces spécifiques (4590sulfo) nécessitent une quantité d'eau plus faible pour recouvrir totalement la surface.

Nous avons comparé les pourcentages d'humidité relative attribués au début de la stabilisation des enthalpies libres d'adsorption (ΔG_{ads}) en GCI-DI avec ceux correspondant à la formation de la monocouche déterminée à partir des isothermes en AF réalisées à 40°C présentées à la page 178 (tableau 24).

Tableau 24 : Comparaison du pourcentage d'humidité relative pour un recouvrement total de la surface des billes de verre non traitées et traitées à l'acide sulfochromique obtenus par CGI-DI et par AF.

SOLIDES	HR à la monocouche par Analyse Frontale	HR à la monocouche par Dilution Infinie
4590NT	10 %	15 % (figure 111)
4590sulfo	16 %	9 % (figure 112)

On remarque que l'on a des tendances qui s'inversent suivant le solide. En effet, les résultats montrent que l'on a un recouvrement total pour les billes non traitées de la surface vers 15% d'humidité relative (HR) suivant la méthode de la dilution infinie alors que suivant le calcul basé sur le modèle BET, la monocouche serait atteinte vers 10% HR. Tandis que pour les billes traitées à l'acide sulfochromique, la monocouche suivant le modèle BET est atteinte pour une humidité relative proche de 16 % alors que le plateau obtenu en CGI-DI débute vers 9 % HR.

Le modèle BET est une méthode calculatoire qui est certes très utilisée mais qui reste malgré tout un outil mathématique basé sur des hypothèses de départ pas toujours vérifiées. Comme nous l'avons supposé à partir des valeurs des surfaces spécifiques obtenues sur les différentes isothermes d'adsorption que nous avons présentées dans le paragraphe précédent, les molécules d'eau doivent avoir tendance à s'adsorber sur la surface des billes de verre non traitées en formant non pas des couches d'eau superposées mais plutôt des clusters dispersés sur toute la surface. Pour réellement masquer entièrement la surface de ces billes de verre, il en résulte la nécessité d'envoyer une quantité plus importante de molécules d'eau que celle qui a été calculée à partir du modèle BET afin de constituer une hypothétique monocouche. D'après nos résultats, la présence de clusters à la surface de ces billes de verre non traitées, entraîne une augmentation de 50% de la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir entièrement la surface des billes par rapport au calcul de la monocouche basée sur le modèle BET.

En ce qui concerne les billes de verre traitées, on est à même de se demander si l'utilisation du modèle BET sur des isothermes de type III a réellement une signification. Il se pourrait en effet que le calcul de la monocouche ne soit pas représentatif de la réalité.

Le suivi des variations d'enthalpies libres d'adsorption des molécules apolaires en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur permet de mesurer la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir la surface de ces mêmes molécules. Nous allons dès lors suivre l'évolution des enthalpies et entropies d'adsorption de ces mêmes molécules apolaires en fonction de l'humidité relative.

Evolution des enthalpies et entropies d'adsorption de molécules apolaires

Pour essayer de comprendre le mécanisme d'adsorption de ces molécules apolaires, nous avons étudié l'évolution des enthalpies et entropies d'adsorption à différents taux d'humidité.

Ces mesures sont limitées à un pourcentage d'humidité relative de 8 %, du fait des températures d'analyses supérieures à 40°C. Pour précision, les maximums d'humidité relative qui peuvent être atteints dans la colonne à des températures d'analyses de 50°C et 60°C sont respectivement 14% HR et 8% HR.

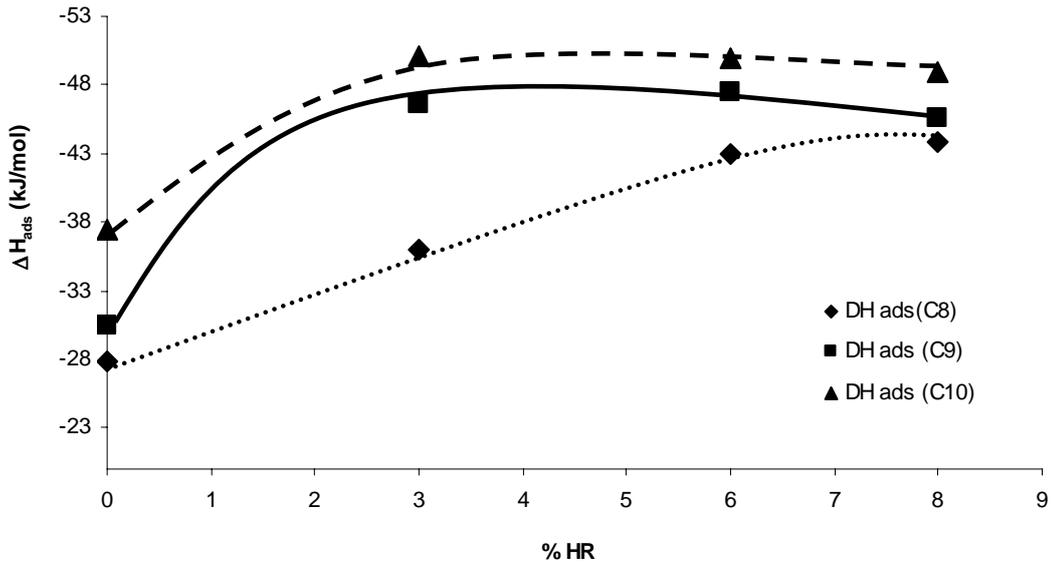


Figure 115 : Variation des enthalpies d'adsorption de l'octane, nonane et décane en fonction du pourcentage d'humidité relative sur les billes non traitées.

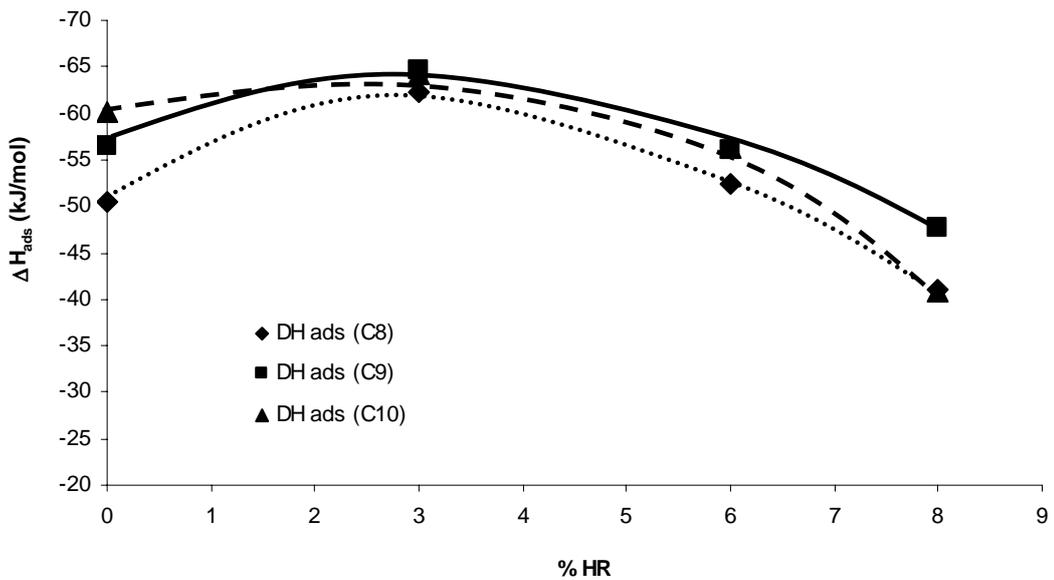


Figure 116 : Variation des enthalpies d'adsorption de l'octane, nonane et décane en fonction du pourcentage d'humidité relative sur les billes traitées à l'acide sulfochromique.

D'après la figure 115, l'humidité modifie sensiblement les enthalpies d'adsorption des molécules d'octane, nonane et décane sur les billes de verre non traitées. En effet, on remarque que ces enthalpies augmentent très rapidement entre 0 et 3% HR. Au-delà de 3 % et jusqu'à 8%, on note une stabilisation de ces enthalpies. L'évolution des enthalpies

d'adsorption des billes traitées est totalement différente de celle des billes de verre non traitées. Nous constatons que les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique interagissent plus fortement avec ces molécules apolaires aux faibles humidités relatives qu'à des taux plus élevés. On note en effet que jusqu'à 3% HR, les enthalpies augmentent très légèrement pour finalement décroître très clairement aux humidités relatives supérieures (figure 116).

A 8% HR, le recouvrement total de la surface par les molécules d'eau est quasiment atteint pour les billes traitées (mesurée à 9 % par DI). Les sondes ne voient plus en fait la surface des billes mais seulement une surface recouverte d'eau contrairement aux billes non traitées où le recouvrement total de la surface est atteint à 15% HR. La présence d'une couche d'eau à la surface pourrait être à l'origine de la décroissance des enthalpies d'adsorption. Des mesures à des taux d'humidité plus élevés (accessibles grâce à un équipement du chromatographe avec un cryostat) permettraient de vérifier cette hypothèse.

Si on s'intéresse maintenant aux entropies d'adsorption de ces sondes apolaires, on remarque (tableau 25) que ce paramètre thermodynamique évolue de façon non linéaire avec le pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur.

Le tableau 25 récapitule les entropies calculées pour quatre taux d'humidité relative sur les deux types de billes de verre. Nous avons également ramené le pourcentage d'humidité relative à un taux de recouvrement, calculé à partir des plateaux observés pour les enthalpies libres d'adsorption des molécules apolaires.

Tableau 25 : Evolution des entropies d'adsorption de l'octane, nonane et décane à quatre pourcentages d'humidité relative sur deux types de billes de verre

	% Humidité Relative							
	0% HR		3% HR		6% HR		8% HR	
Solide	4590NT	4590Sulfo	4590NT	4590Sulfo	4590NT	4590Sulfo	4590NT	4590Sulfo
Tx recouvrement	0%		20%	34%	40%	68%	53%	91%
ΔS ads (c10) kJ/mol/K	-82	-149	-202	-165	-132	-145	-124	-96
ΔS ads (c9) kJ/mol/K	-69	-147	-131	-175	-132	-153	-99	-123
ΔS ads (c8) kJ/mol/K	-68	-137	-97	-176	-132	-99	-124	-111

Ces données sont très intéressantes car elles nous renseignent sur le mécanisme de l'adsorption de ces molécules sondes.

Pour des taux de recouvrement respectifs de 40 % pour les billes non traitées et de 34 % pour les billes traitées, les entropies des molécules d'octane et de nonane passent par des minimums. Ceux-ci sont attribués à une adsorption non aléatoire, reflétant une orientation de la molécule lors de son adsorption sur la surface des billes. L'apparition de molécules d'eau à la surface des billes de verre sur les sites les plus actifs, crée des zones difficilement accessibles aux molécules sondes obligeant ces dernières à s'orienter pour parvenir à atteindre les zones non mouillées. Au fur et à mesure que l'on s'approche de la monocouche, le terme entropique a tendance à réaugmenter. Cela reflète la disparition progressive de la surface de verre qui se traduit par un regain de degrés de liberté pour les molécules d'alcane (figure 117).

En ce qui concerne le décane, le minimum entropique est observé à un taux de recouvrement de 20 % pour les billes non traitées et de 34 % pour les traitées. Pour un taux d'humidité donné, plus la chaîne de l'alcane est longue, plus le terme entropique diminue, autrement dit plus cet alcane aura tendance à s'orienter pour s'adsorber. L'encombrement stérique des molécules sondes est en effet connu pour jouer un rôle essentiel dans le processus d'adsorption de molécules gazeuses.

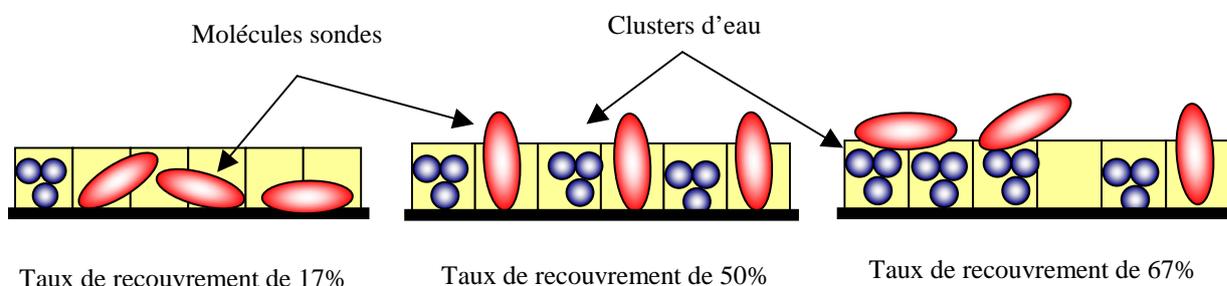


Figure 117 : Schématisation du principe d'adsorption de molécules sondes en fonction de l'humidité relative.

Pour appuyer ces observations, nous avons suivi l'évolution de l'indice de morphologie du cyclooctane calculé à partir d'analyses en CGI-DI.

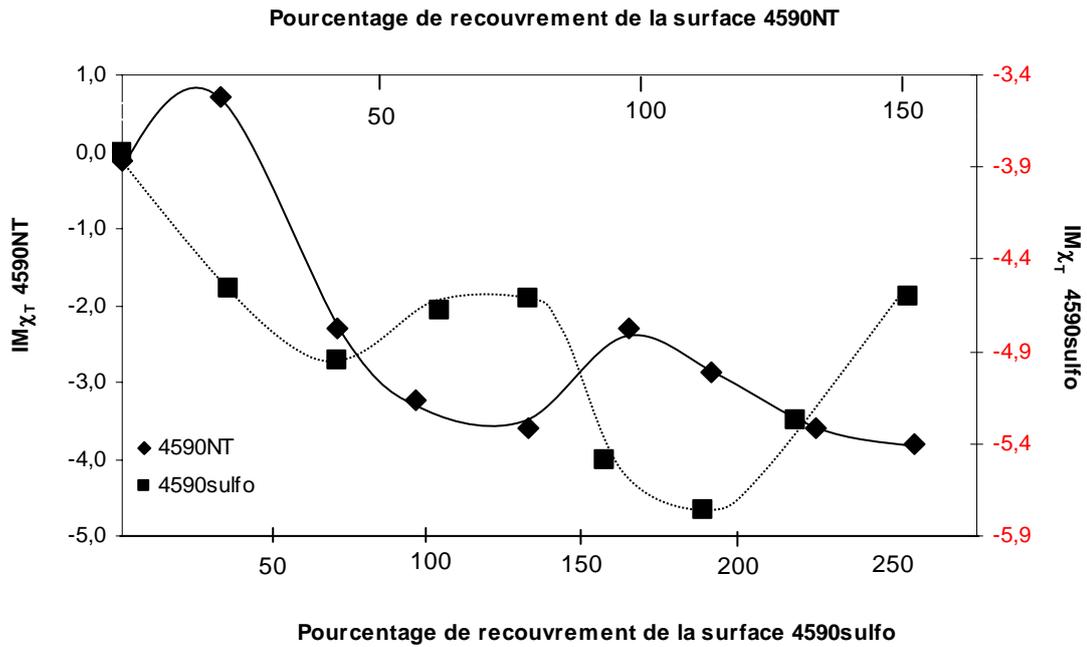


Figure 118 : Evolution des indices de morphologie du cyclooctane en fonction du pourcentage de recouvrement de la surface des billes de verre.

Comme on peut le remarquer sur la figure 118, les indices de morphologie du cyclooctane varient fortement en fonction du taux de recouvrement de la surface de ces billes de verre.

Cet indice semble en effet montrer, qu'avant d'atteindre un recouvrement total de la surface, les molécules de cyclooctane n'ont pas accès à toute la surface. Les valeurs des $IM\chi_T$ pour les billes non traitées sont les plus faibles pour des taux de recouvrement proches de 50 % correspondant à une humidité relative proche de 8%, rappelons qu'à 40 % a été observé un minimum pour le ΔS_{ads} (tableau 25 p178). Quant aux billes traitées, les $IM\chi_T$ sont minimums vers 60 % de recouvrement soit 6% HR. La comparaison avec le minimum du ΔS_{ads} est plus délicate du fait de l'absence de point de mesure des ΔS_{ads} entre 34 et 68 % de taux de recouvrement.

A des pourcentages supérieurs à celui reflétant le recouvrement total de la surface, on dénote à nouveau une décroissance de l' $IM\chi_T$ pouvant indiquer la formation d'autres couches d'eau ou de clusters à la surface de la première couche, créant une rugosité de surface.

Une autre façon d'interpréter les variations des $IM\chi_T$ est d'étudier leur évolution en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

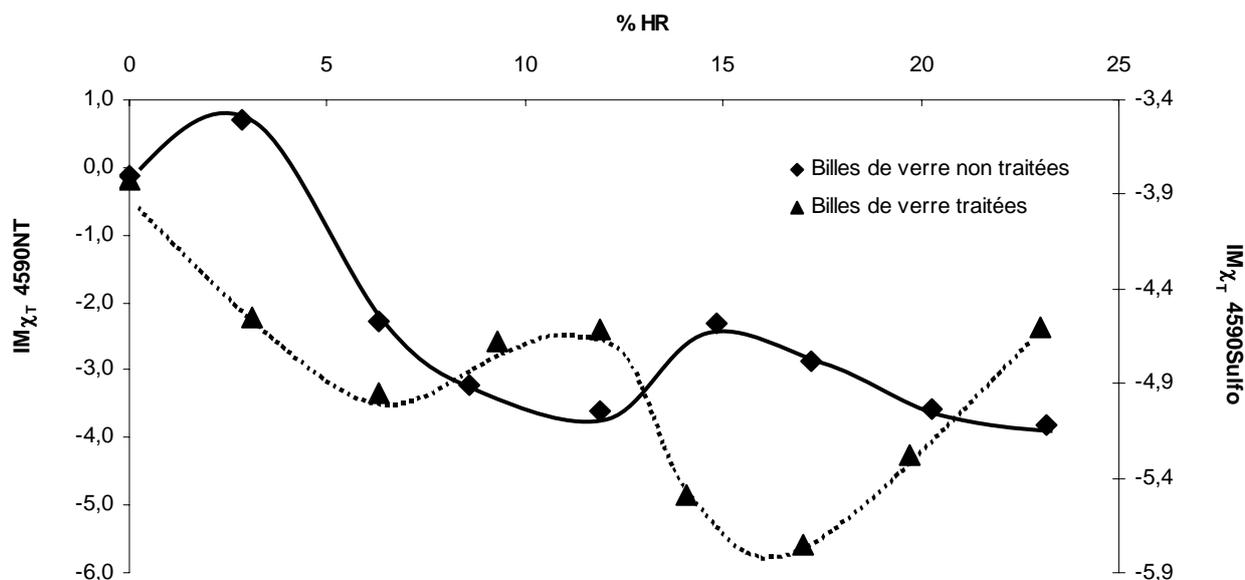


Figure 119 : Evolution des indices de morphologie du cyclooctane sur des billes de verre en fonction du pourcentage d'humidité relative.

Ce raisonnement est en accord avec les variations des ΔG_{ads} des sondes alcanes (figures 113 et 114 page 192) qui estiment le recouvrement total de la surface aux même taux d'humidité relative (à savoir 15 % et 9 % respectivement pour les billes non traitées et les traitées).

L'utilisation d'un gaz vecteur chargé en humidité permet d'évaluer expérimentalement la valeur à laquelle la surface du solide est totalement masquée par les molécules d'eau ainsi que de suivre le mécanisme d'adsorption de molécules apolaires en fonction de l'encombrement de la surface. Mais on peut se demander, si l'apport de ces molécules d'eau ne modifie pas la nature chimique de ces billes de verre.

Pour essayer de répondre à cette question, nous avons étudié l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface ainsi que les propriétés acidobasique de surface de ces billes de verre.

Evolution des composantes dispersives de l'énergie de surface en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur sur des billes de verre

A partir des temps nets de rétention des molécules apolaires (octane, nonane, décane), nous avons suivi l'évolution du γ_S^D en fonction de l'humidité sur les deux types de billes de

verre (figure 120). Nous avons constaté, pour les deux types de billes, que les composantes dispersives des énergies de surface évoluaient très peu en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur sur une gamme d'humidité comprise entre 0 et 24 %. Les molécules sondes apolaires semblent échanger avec la surface des interactions liées aux forces de London de mêmes intensités, malgré la présence des molécules d'eau intercalées entre elles et la surface des billes.

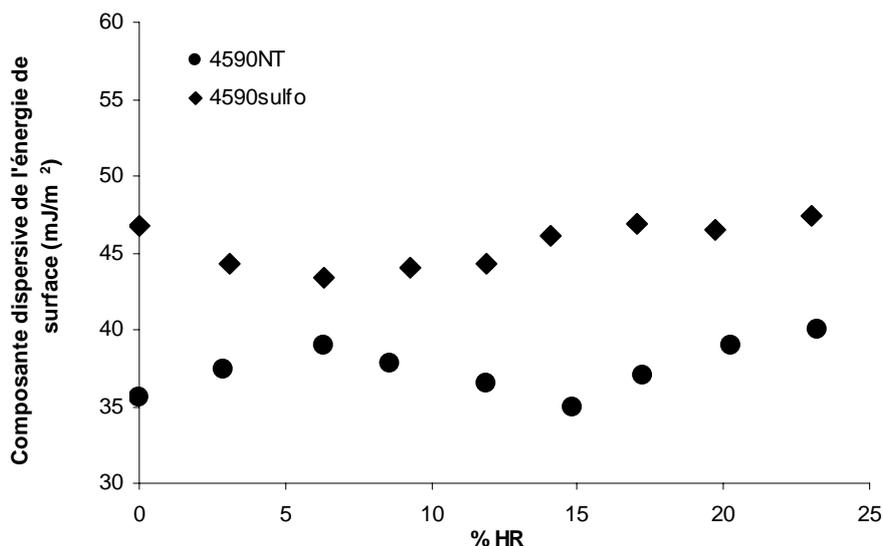


Figure 120 : Evolution des γ_s^D en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

La composante dispersive de l'énergie de surface de ces billes de verre ne semblant pas évoluer significativement en fonction de l'humidité du gaz vecteur, qu'en est-il des propriétés acidobasiques de la surface ?

Evolution des propriétés acidobasiques de surface en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur sur des billes de verre

Les figures 121 à 123 présentent les variations des enthalpies spécifiques d'adsorption d'une molécule acide (chloroforme), d'une molécule amphotère (éthanol) et d'une molécule basique (THF) en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur, pour les billes non traitées et les traitées.

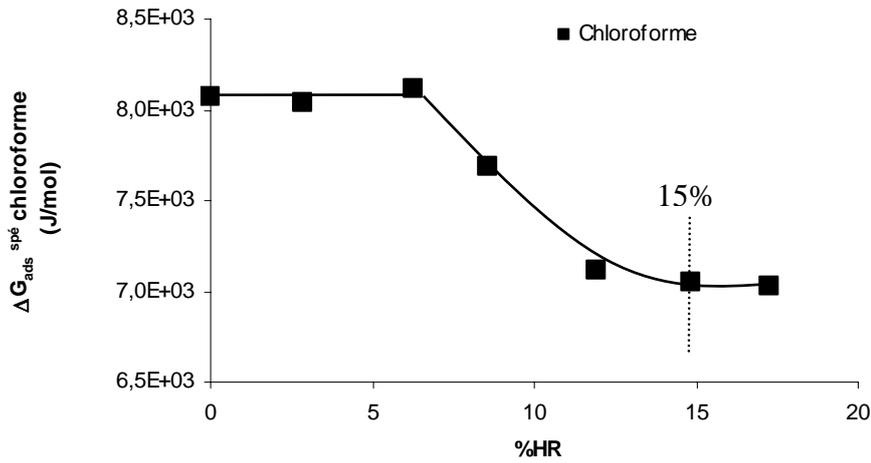


Figure 121 : Variation des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du chloroforme en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur sur les billes de verre non

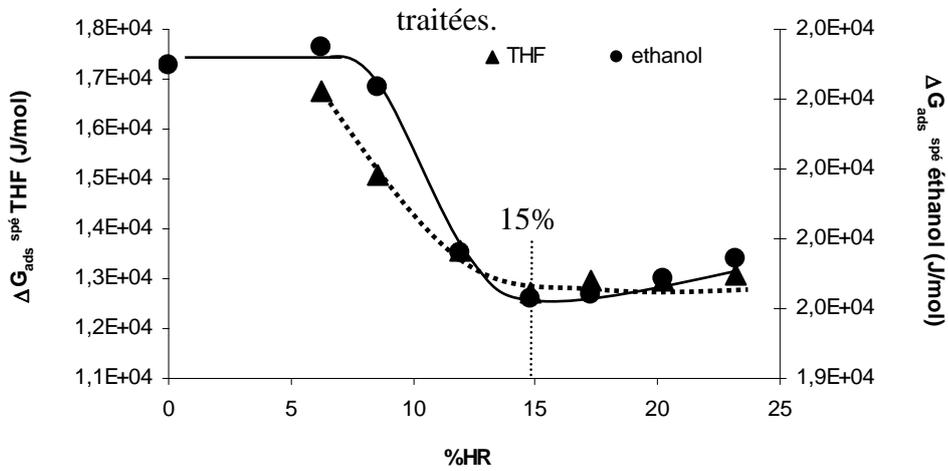


Figure 122 : Variation des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du THF et de l'éthanol en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur sur les billes de verre non traitées.

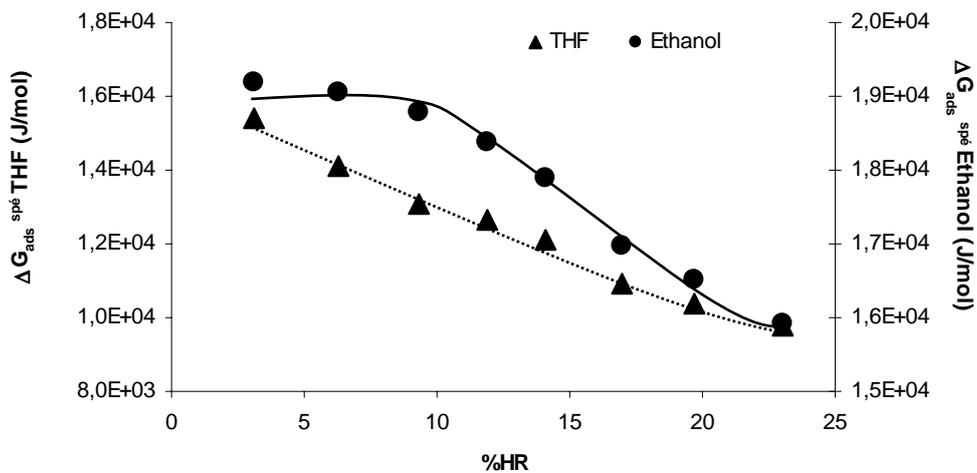


Figure 123 : Variation des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du THF et de l'éthanol en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur sur les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique.

Les enthalpies libres spécifiques d'adsorption des molécules polaires, sur les billes de verre non traitées et traitées, décroissent lorsque l'humidité relative du gaz vecteur augmente.

On remarque toutefois que pour les billes non traitées, les enthalpies libres spécifiques d'adsorption de l'éthanol et du chloroforme sont stables pour des valeurs d'humidité relative faibles (inférieures à 7 %). Tandis que celles du THF décroissent dès que le gaz vecteur est chargé en humidité.

De même, on remarque que pour des humidités relatives proches de 15% (soit pour un taux de recouvrement de 100%), les enthalpies libres d'adsorption spécifiques de ces trois sondes sur les billes non traitées semblent présenter un début de stabilisation.

Pour les billes de verre traitées, on note comme pour les billes non traitées qu'à des humidités relatives faibles, les enthalpies libres d'adsorption spécifiques de l'éthanol varient très faiblement. A la différence des billes non traitées, nous n'observons pas de stabilisation de ces enthalpies aux fortes humidités relative.

L'éthanol molécule amphotère et le chloroforme qui peuvent échanger des interactions de types liaisons hydrogène, sont susceptibles de s'adsorber, à la fois sur les groupements silanols acides par échange de liaisons hydrogène mais aussi sur les groupements siloxanes basiques de par leur caractère acide. Il faut donc atteindre un taux d'humidité « critique » pour diminuer l'adsorption de ces sondes et de ce fait voir la chute de l'enthalpie libre d'adsorption liée au masquage des sites d'adsorption par les molécules d'eau.

Ce comportement aux faibles taux d'humidité, particulier à l'éthanol et au chloroforme n'est pas observé avec le THF. Les molécules d'eau connues pour s'adsorber préférentiellement sur les groupements silanols influencent donc, dès les premiers pourcentages d'humidité la capacité du THF à s'adsorber à la surface des billes de verre au contraire de celles de l'éthanol et du chloroforme.

Nous avons comparé dans la partie précédente les enthalpies libres spécifiques du chloroforme sur des billes de verre traitées et non traitées à 0%HR (tableau 23 p186). Nous avons conclu que le traitement à l'acide sulfochromique libérait des sites siloxanes mais nous n'avions alors que peu d'information sur les groupements silanols. Dans ce chapitre, il apparaît clairement que le masquage des groupements silanols nécessite des humidités relatives bien plus élevées dans le cas des billes de verre traitées.

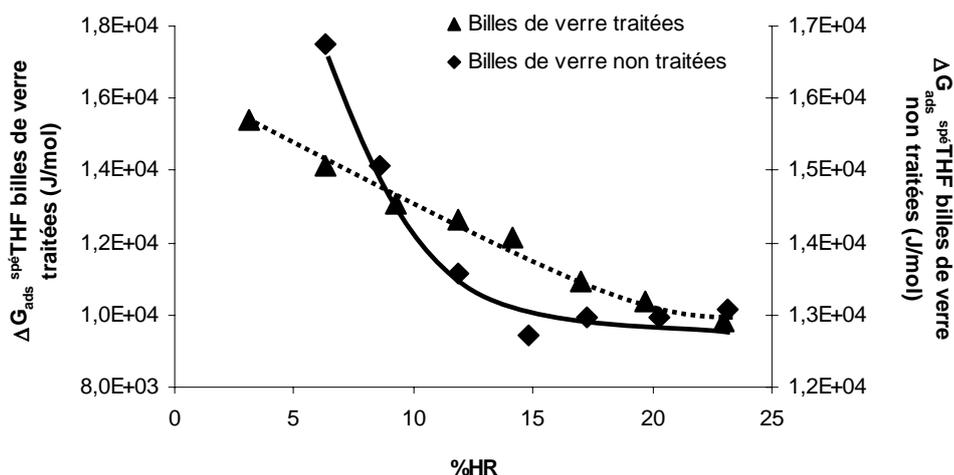


Figure 124 : Variation des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du THF en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur sur les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique et les non traitées.

La figure 124 présente un début de stabilisation de l'indice spécifique du THF pour un pourcentage d'humidité proche 25% tandis que pour les billes non traitées le début du plateau est plutôt vers 15%. Le traitement à l'acide sulfochromique a donc également un effet sur la concentration en groupements silanols.

Pour aller plus loin dans l'étude des propriétés acidobasiques de la surface de ces billes de verre en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur, nous avons calculé les constantes K_A et K_B de la surface pour trois humidités relatives (3%, 6% et 8%) à partir de la transformée linéaire de l'équation 32.

Tableau 26 : Variation des constantes K_A et K_B en fonction du pourcentage d'humidité relative.

		% Humidité Relative		
		3% HR	6% HR	8% HR
Billes non traitées	K_A	5,22	4,16	2,94
	K_B	0,84	1,12	1,41
	K_A/K_B	6,21	3,71	2,09
Billes traitées	K_A	3,29	3,17	3,06
	K_B	1,58	2,36	2,86
	K_A/K_B	2,08	1,34	1,07

Nous avons présenté dans le tableau 26, le rapport K_A/K_B qui donne une information globale sur l'évolution du caractère acidobasique de la surface. On s'aperçoit que ce rapport diminue monotonement lorsque le pourcentage d'humidité relative augmente. Ceci met particulièrement en évidence que le caractère global acide de la surface décroît lorsque l'humidité relative du gaz vecteur augmente conformément aux observations faites sur les enthalpies libres spécifiques d'adsorption des sondes polaires (figures 121-123, page 201). On dénote toutefois, que l'acidité de la surface des billes non traitées semble décroître beaucoup plus fortement que pour les billes traitées. Cette tendance est confirmée également de part les évolutions des enthalpies libres spécifiques d'adsorption du THF (figure 123 page 201) .

Nous venons de mener une étude sur l'évolution des propriétés de surface en fonction de l'humidité relative. Sur les billes de verre non traitées comme sur les billes de verre traitées, il existe un taux d'humidité que l'on peut qualifier de « critique » à partir duquel la disparition des sites les plus énergétiques est détectée par toutes les sondes quelque soit leur nature, apolaire, linéaire, cyclique ou polaire (mis en évidence dans les variations des ΔS des sondes alcanes linéaires, de l'IM du cyclooctane, des $\Delta G_{spé}$ des sondes acides). Outre ce taux critique, nous avons été capable également d'estimer le pourcentage d'humidité relative nécessaire pour aboutir au recouvrement total de la surface des billes de verre par les molécules d'eau.

Les résultats obtenus confirment bien que le traitement à l'acide sulfochromique diminue la surface spécifique, le début de la stabilisation des enthalpies libres d'adsorption des alcanes et des molécules polaires pour les billes non traitées étant observé à un pourcentage d'humidité supérieur à celui des billes traitées (15% et 9%). Enfin l'évolution des enthalpies libres des molécules polaires sur les billes traitées met en évidence l'apparition de nouveaux sites d'adsorption au préalable masqués par des impuretés qui ont disparus au cours du traitement à l'acide sulfochromique

Pour que notre étude sur les billes de verre soit complète, nous avons également suivi l'évolution des isothermes d'adsorption de molécules apolaires (décane, undécane et dodécane) et polaire (pentanol) en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur ainsi que les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption de ces molécules sondes.

D.III.2 Etude en CF des isothermes d'adsorption et des fonctions de distribution du décane, undécane, dodécane et pentanol en fonction de l'humidité relative sur des billes de verre.

Pour faciliter la comparaison des résultats, nous avons suivi le même protocole que dans les chapitres précédents, à savoir que nos billes de verre non traitées et traitées à l'acide sulfochromique ont subi avant chaque analyse un dégazage sous hélium à une température de 250°C durant une nuit. Les isothermes d'adsorption étudiées sont corrigées de l'incertitude de l'adsorption multicouches. A titre d'exemple, la figure 125 présente les isothermes d'adsorption du décane en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur sur les billes de verre non traitées, les autres isothermes obtenues avec d'autres alcanes (undécane et dodécane) sur les billes non traitées et traitées sont présentées en annexe 10.

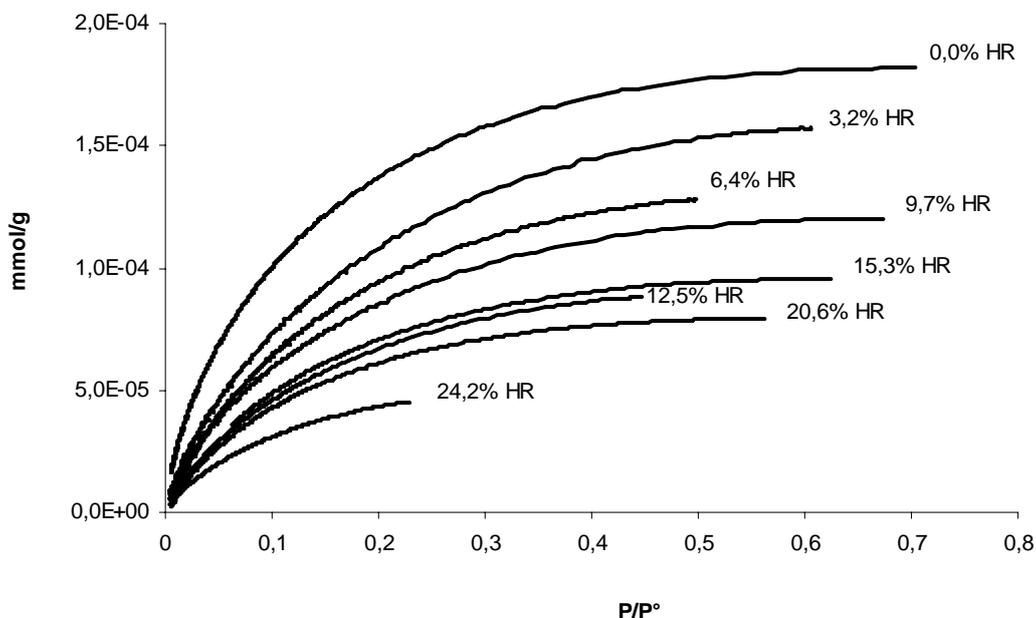


Figure 125 : Isothermes d'adsorption du décane sur des billes de verre non traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative à 40°C.

Ces isothermes, obtenues sur les billes non traitées et traitées, évoluent sensiblement de la même manière, à savoir qu'en général plus l'humidité relative du gaz vecteur est élevée, moins les molécules apolaires s'adsorbent. On a toutefois rencontré quelques isothermes qui ne s'inscrivent pas dans la tendance générale, un mauvais contrôle des paramètres de

manipulations pouvant en être à l'origine. On peut noter également que la forme des isothermes reste inchangée quelque soit la molécule d'alcane.

Nous avons appliqué à ces isothermes d'adsorption le modèle BET afin de calculer les constantes BET ainsi que la monocouche et la surface spécifique (tableau 27). Les résultats obtenus pour le undécane et le dodécane sont présentés en annexe 11.

Tableau 27 : Grandeurs caractéristiques des isothermes du décane enregistrés à 40°C sur les deux types de billes de verre en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur.

DECANE				
Type de billes	% Humidité Relative	Constante BET	Monocouche (mmol/g)	Surface spécifique (m ² /g)
Billes de verre non traitées	0,0	16,78	1,38E-04	0,042
	3,2	11,16	1,18E-04	0,036
	6,0	11,47	1,03E-04	0,031
	9,7	12,76	9,05E-05	0,027
	12,5	12,69	7,07E-05	0,021
	15,3	13,47	7,35E-05	0,022
	17,6	15,35	7,36E-05	0,022
	20,6	14,10	6,31E-05	0,019
	24,2	15,55	4,39E-05	0,013
Billes de verre traitées	0,0	19,69	7,18E-05	0,022
	3,0	14,87	5,60E-05	0,017
	6,8	14,60	6,90E-05	0,021
	9,6	15,38	5,95E-05	0,018
	11,7	15,35	5,26E-05	0,016
	14,3	16,54	4,60E-05	0,014
	17,2	20,13	4,51E-05	0,014
	20,7	22,30	4,66E-05	0,014

Tableau 28 : Valeurs des monocouches obtenue à partir des isothermes d'adsorption du décane, undécane et dodécane enregistrés à 40°C sur les deux types de billes de verre en fonction du pourcentage d'humidité relative du gaz vecteur.

		Monocouche (mmol/g)		
Type de bille	% Humidité Relative	DECANE	UNDECANE	DODECANE
Billes de verre non traitées	0,0	1,38E-04	1,01E-04	1,03E-04
	3,2	1,18E-04	8,78E-05	8,70E-05
	6,0	1,03E-04	8,89E-05	6,53E-05
	9,7	9,05E-05	7,71E-05	5,93E-05
	12,5	7,07E-05	5,49E-05	4,94E-05
	15,3	7,35E-05	5,78E-05	4,91E-05
	17,6	7,36E-05	4,37E-05	3,81E-05
	20,6	6,31E-05	4,22E-05	4,04E-05
	24,2	4,39E-05	3,88E-05	2,89E-05
Billes de verre traitées	0,0	7,18E-05	4,98E-05	4,51E-05
	3,0	5,60E-05	5,24E-05	5,40E-05
	6,8	6,90E-05	6,47E-05	3,98E-05
	9,6	5,95E-05	4,29E-05	3,43E-05
	11,7	5,26E-05	4,15E-05	3,83E-05
	14,3	4,60E-05	3,41E-05	2,83E-05
	17,2	4,51E-05	3,75E-05	2,71E-05
	20,7	4,66E-05	2,93E-05	2,50E-05

Nous avons également étudié les isothermes d'adsorption du pentanol difficilement interprétables qui ne seront pas présentés ici.

L'étude du tableau 28 démontre que les quantités de molécules sondes nécessaires pour former une monocouche décroissent lorsque l'humidité relative augmente. Quant à la constante BET (tableau 27), elle varie très peu avec l'humidité. Comme on l'escomptait à la vue des résultats obtenus en CGI-DI, les molécules d'eau semblent bien masquer progressivement la surface de ces billes de verre. La diminution de la surface spécifique avec

l'augmentation du pourcentage d'humidité est en accord avec la disparition de la surface accessible à l'adsorbable.

Pour continuer l'étude de ces billes de verre en fonction de l'humidité relative, nous avons également suivi l'évolution des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption du décane, undécane, dodécane et pentanol. Seules les FDCA du décane et du pentanol sont présentées dans ce chapitre, les FDCA du undécane et du dodécane sont présentées dans l'annexe 12. Dans un souci de clarté, nous avons représenté les FDCA superposées les unes aux autres en ajoutant arbitrairement à la valeur de l'ordonnée un multiple de 20n avec n = 0 pour 0% HR. Comme le montre la figure 126, les FDCA du décane et du pentanol obtenues pour les billes de verre non traitées sont monomodales avec un maximum des pics respectivement à 27 et à 24 kJ/mol. Il apparaît également que l'humidité relative ne modifie pas fondamentalement l'allure générale des fonctions de distribution.

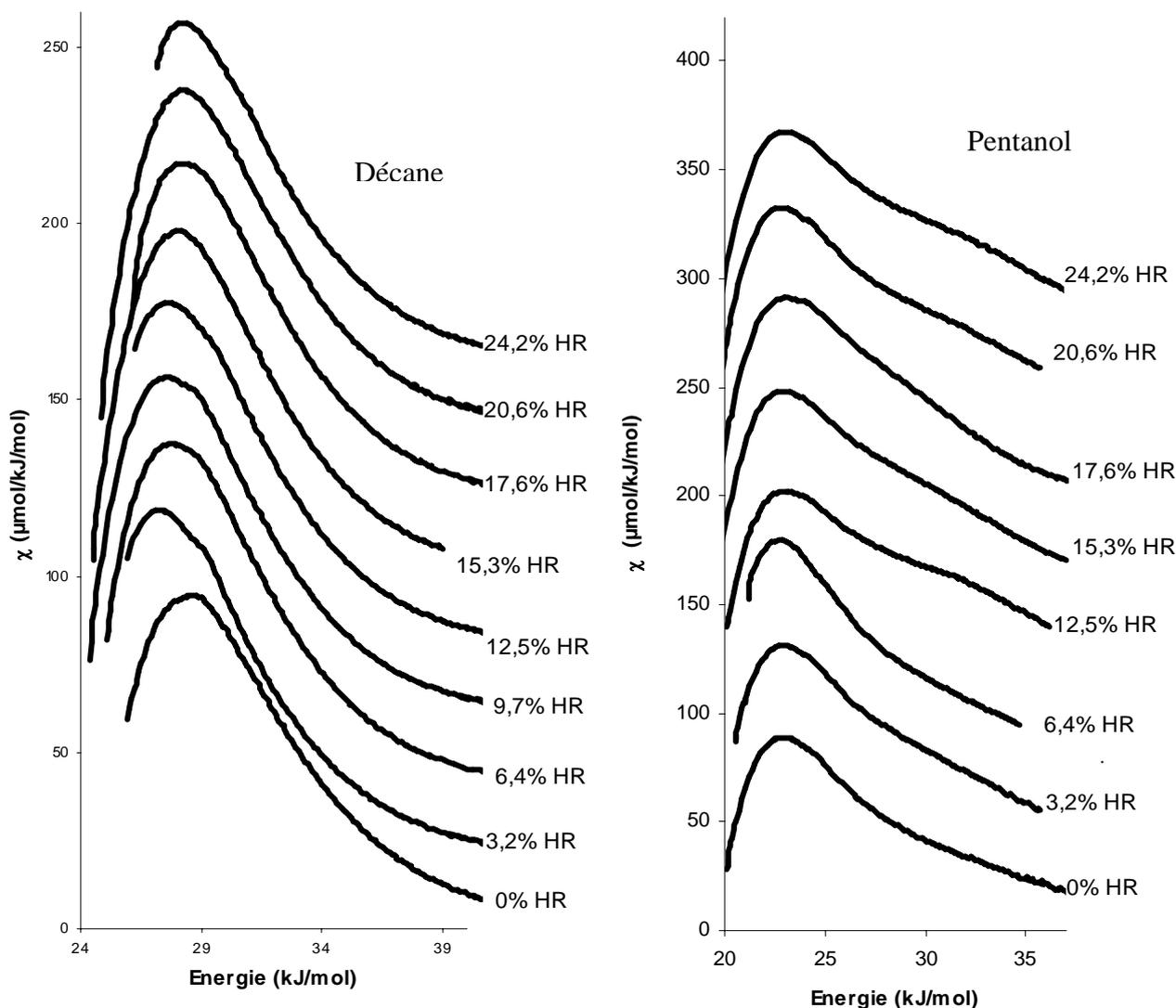


Figure 126 : Evolution des FDCA du décane et du pentanol sur des billes de verre non traitées en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Cependant les FDCA du pentanol présentent un épaulement qui reflète la présence de sites d'adsorption plus énergétiques qui évoluent suivant les taux d'humidité.

Pour affiner la résolution de ces FDCA, nous avons appliqué l'approximation de Rudzinski-Jagiello basée sur un lissage de la FDCA par dérivation successive de séries de Fourier (figure 127). Dans notre étude, nous nous sommes arrêtés à la dérivé seconde. Nous parlons alors de Fonction de Distribution de Rudzinski-Jagiello à l'ordre 2 (FDRJ2).

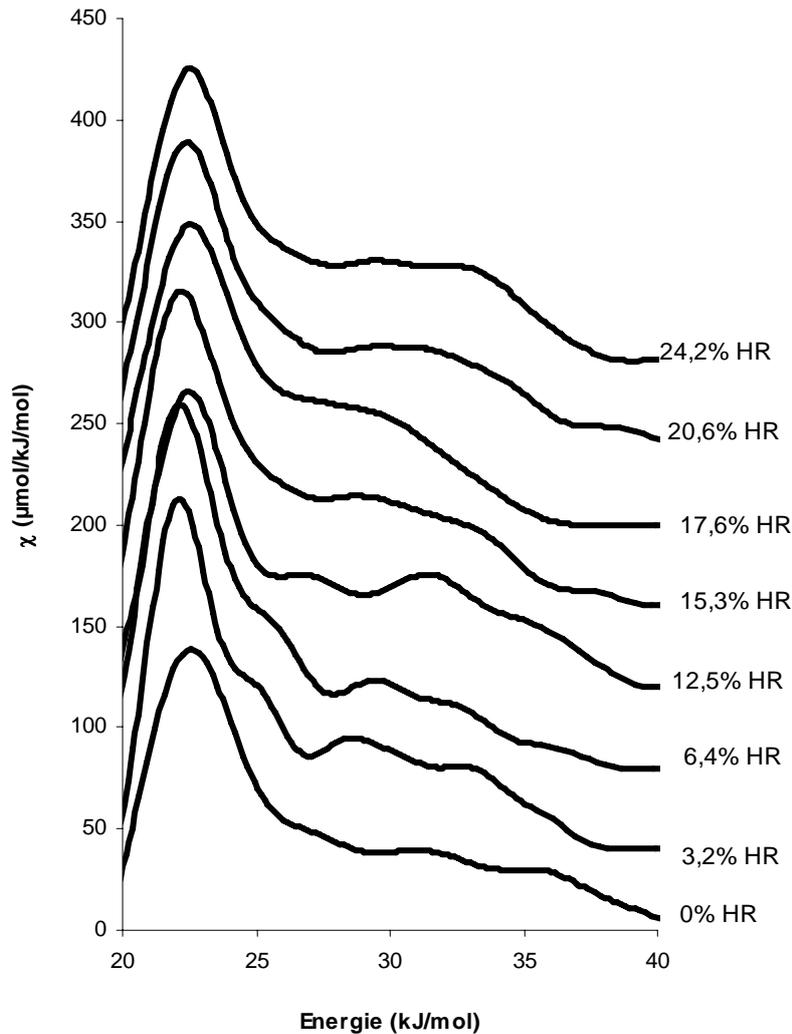


Figure 127 : Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption (FDRJ2) du pentanol sur des billes de verre non traitées en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

L'examen de la figure 127 nous permet de constater que les épaulements que nous distinguons avec les FDCA du pentanol se traduisent par des optimums ou des points d'inflexion sur les FDRJ2. Aux faibles taux d'humidité, et plus particulièrement aux taux de 3,2 %, 6,4 % et 12,5 %, on observe pour la FDRJ2 du pentanol, quatre pics assimilables à quatre types de sites d'énergies différentes : 22, 25, 28 et 33 kJ/mol. Pour les humidités

relatives supérieures à 12,5 %, nous distinguons un « lissage » des pics d'énergie supérieure à 25 kJ/mol, qui disparaissent progressivement lorsque l'humidité relative croît. Les sites énergétiques d'adsorption du pentanol semblent donc s'homogénéiser en terme de nombres de sites au-delà de 25 kJ/mol. La disparition de ces sites, pour des humidités relatives supérieures à 12,5% concorde assez bien avec la valeur de la monocouche que nous avons estimé à partir des résultats obtenus en CGI-DI (tableau 24 p193). Les molécules d'eau semblent donc s'adsorber préférentiellement sur des sites de hautes énergies.

Pour les billes de verre traitées à l'acide sulfochromique, les FDCA des molécules apolaires sont comparables à celles observées avec les billes non traitées : elles se présentent sous la forme d'une fonction monomodale et ne subissent pas de modification lorsque l'humidité relative du gaz vecteur évolue (figure 128). Dans le cas du pentanol, on retrouve un épaulement de la fonction monomodale vers les hautes énergies comme pour les billes non traitées.

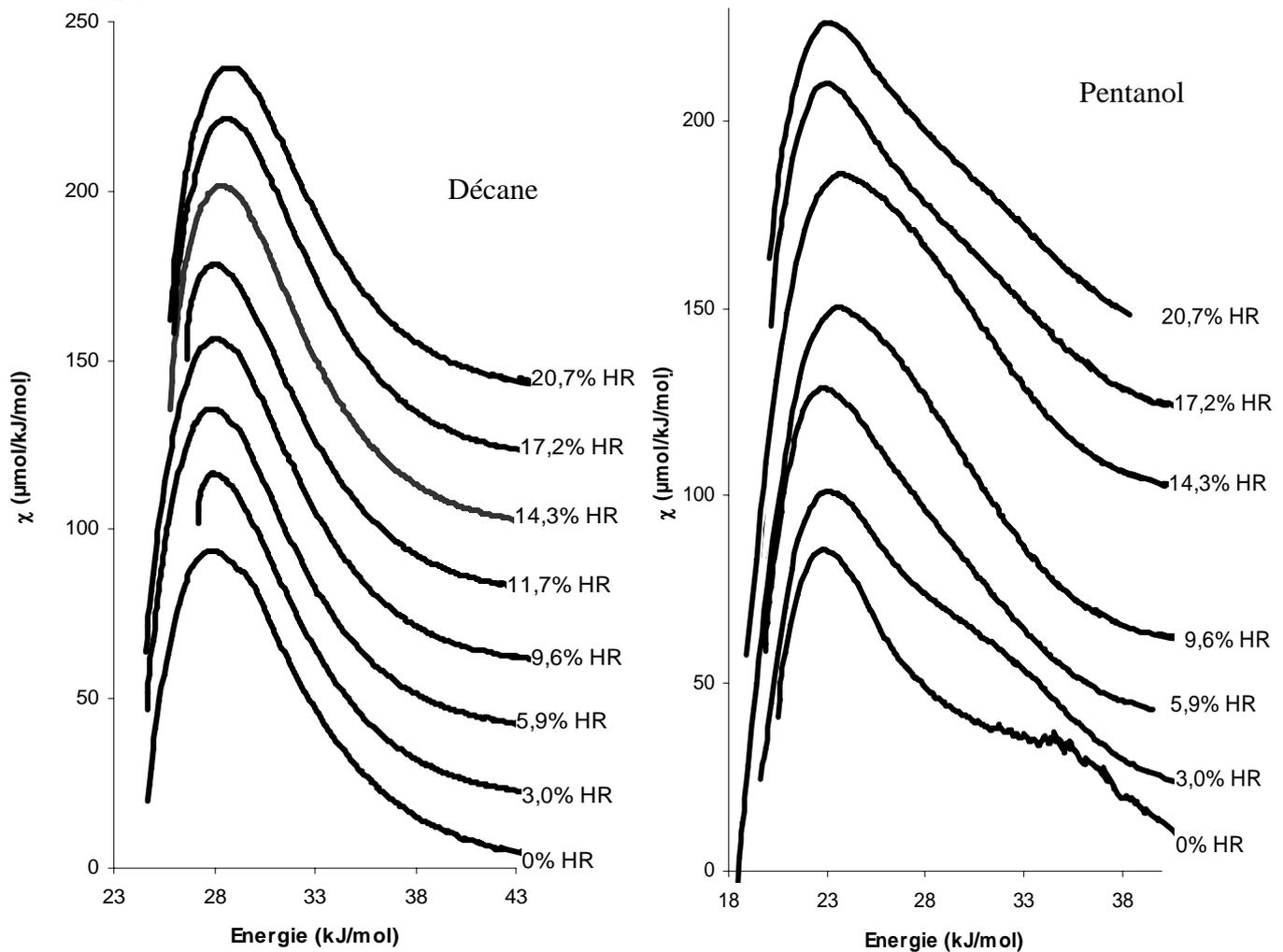


Figure 128 : Evolution des FDCA du décane et pentanol sur des billes de verre traitées en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Pour les billes traitées, comme le montre la figure 129, en l'absence d'humidité, la FDRJ2 du pentanol est une fonction polymodale constituée de quatre maximums à 23 kJ/mol, 28 kJ/mol, 31 kJ/mol et 35 kJ/mol. Comme pour les billes de verre non traitées, l'eau paraît là encore s'adsorber préférentiellement sur les sites de hautes énergies alors que les sites de basses énergies attribués aux ponts siloxanes sont très peu sensibles à l'eau.

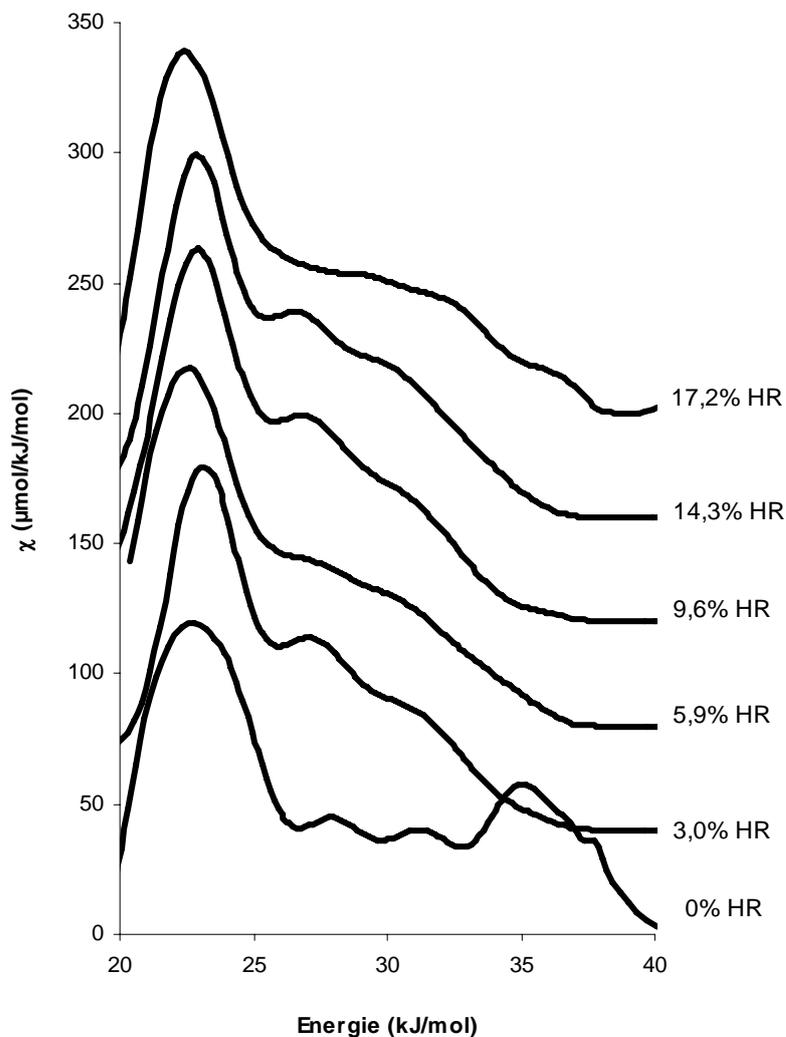


Figure 129 : Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption (FDRJ2) du pentanol sur des billes de verre traitées en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

Nous sommes surpris de constater que les fonctions de distribution du pentanol ne varient pas plus avec l'humidité du gaz vecteur. On aurait en effet pu penser qu'à des valeurs proches de la monocouche, nous observerions une homogénéisation énergétique de la surface. Or comme nous avons pu le montrer entre autre avec les molécules apolaires, les fonctions de distributions sont insensibles à l'humidité. Ces observations peuvent donc indiquer que :

- soit la surface de ces billes de verre non traitées et traitées n'est jamais complètement recouverte de molécule d'eau, ce qui paraît peu probable d'après les résultats obtenus précédemment.
- soit que les molécules d'eau bien que présentes en surface ne suffisent pas à masquer totalement la surface de ces billes. Les interactions entre la surface et les molécules sondes semblent pouvoir être échangées à travers les couches d'eau.
- soit que les molécules sondes injectées ont la capacité de venir s'intercaler entre les molécules d'eau et la surface. Cette dernière hypothèse ne semble pas être vérifiée d'après les valeurs des surfaces spécifiques calculées à partir des isothermes d'adsorption de ces molécules sondes qui montrent qu'au fur et à mesure que l'humidité relative augmente la surface spécifique diminue.

La deuxième hypothèse serait donc la plus vraisemblable et concorderait avec la faible influence de l'humidité relative sur la composante dispersive de l'énergie de surface de ces billes de verre. On peut alors se demander, pourquoi en dilution infinie les enthalpies libres d'adsorption des molécules sondes varient en fonction du taux d'humidité. Il est important de ne pas oublier que lorsque l'on utilise la méthode dite de dilution infinie, très peu de molécules sondes sont injectées en comparaison avec la concentration finie. Seuls les sites les plus énergétiques sont accessibles à la sonde tandis qu'en concentration finie la totalité des sites est mise en jeu. La présence de molécules d'eau en dilution infinie, diminuant les interactions entre la surface des billes et les sondes, est donc un facteur prépondérant. Tandis qu'en concentration finie, l'effet de l'eau est minoré par la forte concentration de molécules sondes injectées qui moyennent les énergies de surface englobant entre autres les énergies d'interaction entre l'eau et la sonde.

D.III.3 Conclusion

Nous avons dans ce paragraphe étudié en dilution infinie et en concentration finie l'influence de l'humidité sur les propriétés de surface de deux types de billes de verre. Nous avons pu montrer que la dilution infinie est sensible à l'humidité relative apportée par le gaz vecteur. En effet, les enthalpies libres d'adsorption des molécules apolaires diminuent fortement avec le taux d'humidité jusqu'à leur stabilisation conduisant à la formation d'un plateau. Nous avons attribué le début de ce dernier au recouvrement total de la surface par

l'eau. Ainsi, nous avons déterminé de façon expérimentale et non calculatoire la valeur de la monocouche. Cette notion de monocouche semble toutefois être une notion qui ne s'adapte pas aux billes de verre, ces molécules d'eau semblent plutôt former des clusters à la surface qu'une réelle monocouche d'eau. Nous avons pu également proposer à partir de l'étude des entropies d'adsorption, la conformation d'adsorption des molécules apolaires. Pour des valeurs d'humidité inférieures au recouvrement total de la surface, les molécules sondes paraissent s'orienter perpendiculairement à la surface des billes de verre ; tandis qu'au-delà du recouvrement de 100%, elles regagnent des degrés de liberté leur permettant de s'adsorber à plat.

L'étude des propriétés acidobasiques de la surface a également montré que l'eau adsorbée influençait fortement les caractères acide et basique de la surface de ces billes de verre.

Enfin, nous avons également été capable par l'étude en concentration finie, de déterminer les surfaces spécifiques de ces billes de verre, nous confortant dans l'hypothèse du recouvrement progressif de la surface des billes par l'eau.

L'étude des fonctions de distribution a mis en évidence que l'humidité relative ne modifie pas foncièrement les sites d'adsorption des molécules apolaires qui ont la capacité de s'adsorber aussi bien sur les groupements siloxanes que silanols. A l'opposé, nous avons pu démontrer que les sites d'adsorption des molécules sondes polaires et plus particulièrement des sondes susceptibles d'échanger des interactions fortes par liaison hydrogène paraissent se fondre dans une même composante énergétique. On peut alors s'interroger quant à l'injection de grandes quantités de molécules sondes ? Est-elle susceptible de rendre compte des faibles modifications engendrées par l'humidité ? Ce résultat en soit est intéressant, car il tendrait à prouver que lorsque l'on désire étudier très précisément de faibles modification de surface, il est peu recommandé de travailler avec des quantités de sondes élevées.

Conclusion Générale

Ces travaux de recherche ont été motivés par un besoin scientifique d'appréhender l'influence souvent mal connue de paramètres tels que l'humidité ou la température sur les propriétés de surface de solides divisés. Notre outil de travail a été la chromatographie gazeuse inverse, technique de caractérisation des surfaces des solides divisés. Cette technique présente l'avantage de caractériser tant les modifications chimiques que morphologiques de surface. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques. Pour ce faire, nous avons conçu un générateur d'humidité que nous avons couplé au chromatographe afin de contrôler l'humidité du gaz vecteur.

Dans un deuxième temps, nous avons examiné les limites de la technique de CGI sur des billes de verre de très faibles surfaces spécifiques. Cette étude a été menée au travers du suivi de l'influence de plusieurs traitements sur les propriétés de surface de ces billes :

- un traitement thermique
- un traitement chimique (à l'acide sulfochromique)
- le recouvrement de la surface par des molécules d'eau

BILAN DE L'ETUDE

L'originalité de ce travail réside dans la complexité d'analyse de surface de solides à faible pouvoir adsorbant ou de très faibles surfaces spécifiques.

Le choix de silices greffées à différents taux de groupements triméthylsilanes (groupements hydrophobes) a permis d'étudier l'évolution de l'hydrophilie de surface mais également des propriétés de surfaces de ces solides en fonction de la variable humidité.

La comparaison des isothermes d'adsorption d'eau a mis clairement en évidence l'évolution du caractère hydrophile de surface vers un caractère hydrophobe au cours du greffage. Cependant, il est apparu très clairement qu'au delà d'un certain taux de recouvrement de la surface, le caractère hydrophobe de la surface des silices pyrogéniques n'évolue plus. Cette stabilisation observée pour un taux de recouvrement proche de 40% est attribuée à l'encombrement stérique des greffons qui masquent alors la totalité de la surface de ces silices.

L'étude des silices très hydrophobes a également permis de prouver la grande sensibilité de la CGI, au contraire de la gravimétrie qui a très rapidement atteint ses limites d'utilisation.

Seules les silices faiblement greffées ont pu être analysées par l'appareil de la société SMS (le Dynamic Vapor System) basé sur des mesures gravimétriques.

Le traitement des isothermes d'adsorption de par l'étude des surfaces spécifiques ainsi que les mesures en dilution infinie et en concentration finie ont mis en évidence que les modèles classiques d'adsorption tels que le modèle BET n'aboutissent pas forcément à la « vérité vraie ». La notion de monocouche de molécules d'eau ne peut être appliquée sur des solides présentant une certaine hydrophobicité de surface. Ainsi, nous avons pu montrer que la valeur de la monocouche théorique calculée à partir du modèle BET était différente de celle que nous avons pu estimer à partir des mesures chromatographiques.

Si l'on compare également, les surfaces spécifiques mesurées au krypton à celles mesurées à l'eau par analyse frontale, quelque soit le taux de greffage des silices, les premières sont toujours supérieures aux deuxièmes, cet écart s'expliquant par l'adsorption sélective de la molécule d'eau sur les sites hydrophiles ou/et soit sur une partie uniquement de la surface.

Dans un deuxième temps, nous avons testé les limites de la CGI sur des billes de verre qui présentaient des surfaces spécifiques mesurées au krypton très faibles, inférieures au m^2/g .

Il est apparu que l'étude de tels solides n'est malgré tout pas si aisée de par la difficulté de contrôler avec précision le volume injecté de molécules sondes.

Par le biais d'un protocole expérimental que nous avons établi, nous avons pu étudier l'influence dans un premier temps d'un traitement thermique sur nos billes de verre. Nous avons mis en évidence en couplant les résultats obtenus en CGI-DI, en CGI-CF et en thermodésorption, que des modifications de surface se produisaient respectivement vers $125^\circ C$ et vers $250^\circ C$. En corrélant ces résultats avec ceux de Trens, nous avons pu proposer des explications à ces phénomènes de surface. Nous avons attribué la modification de surface observée pour une température de traitement proche de $125^\circ C$ à la formation de carbonates disodiques qui serait étroitement liée à la présence de l'hydrogénocarbonate de sodium produit de vieillissement du verre. Il apparaît également qu'à des températures de traitement supérieures à $250^\circ C$, la modification des propriétés de surface coïncide avec la réaction de décomposition du carbonate disodique pour former un oxyde de sodium.

La désorption de molécules d'eau présentes à la surface de ces billes de verre a également été observée et étudiée. Nous sommes arrivés à la conclusion que l'eau désorbée vers $150^\circ C$ était plutôt de l'eau physisorbée présente sur les billes au départ de l'analyse

tandis que celle désorbée vers 300°C proviendrait essentiellement de la condensation des groupements silanols.

Pour asseoir la sensibilité ainsi que l'efficacité du montage générateur d'humidité/chromatographe, nous avons étudié également l'influence d'un traitement à l'acide sulfochromique sur les billes de verre. Nous avons mis en évidence que le traitement à l'acide sulfochromique modifiait la valeur de la surface spécifique en la diminuant. Nous avons attribué cette décroissance au départ de polluants à la surface du verre qui diminue également l'hydrophilie de surface de ces billes de verre.

Nous avons enfin pu démontrer que ce traitement n'homogénéisait pas les énergies de surface mais au contraire créait ou plus précisément libérait des sites d'adsorption spécifiques sous l'effet décapant de l'acide sulfochromique.

L'étude consacrée à l'influence de l'humidité sur ces billes de verre a permis de mettre en évidence en dilution infinie que les propriétés superficielles de ces dernières (à l'exception du γ_s^D) dépendaient fortement de la quantité d'eau adsorbée. Les mesures des paramètres thermodynamiques d'adsorption des molécules sondes ont démontré que les premières molécules d'eau s'adsorbaient sur les sites les plus actifs et étaient fortement liées au solide. Par la suite, les résultats ont démontré la formation par liaison hydrogène de clusters d'eau qui au fil de l'augmentation de l'humidité évoluent au final vers un recouvrement total de la surface du matériau. La structure de l'eau tend alors vers celle de l'eau liquide où ces molécules d'eau ne sont plus influencées par les sites d'adsorption de la surface.

Le suivi de grandeurs mesurées en CGI-DI en fonction de l'humidité relative est donc une méthode expérimentale et non calculatoire (comme le modèle BET) qui permet de déterminer plus justement la quantité d'eau nécessaire au recouvrement total de la surface. Sur ces billes de verre comme sur les silices pyrogéniques, la notion de monocouche d'eau n'a pas de réalité physique puisque l'eau s'adsorbe préférentiellement sur les sites hydrophiles ; cette spécificité de l'eau expliquant ainsi les différences de résultats obtenues à partir de la méthode expérimentale (CGI) et celle dite théorique (modèle mathématique : BET).

Le couplage du générateur de vapeurs avec le chromatographe a permis par conséquent d'aboutir à des résultats extrêmement intéressants. Comme nous venons de le voir, il a permis d'étudier de façon très précise des solides de très faibles surfaces spécifiques

mais également d'étudier des interfaces solides/gaz (vapeur d'eau/ billes de verre ou silices hydrophobe) où les techniques classiques d'adsorption atteignent leurs limites.

Ce montage permet également le tracé d'isothermes d'adsorption d'eau ou de vapeurs organiques dans une gamme de température très large (40°C à 350°C) qui est celle offerte par le four chromatographique, mais aussi d'optimiser le temps d'analyse.

En effet, à partir de l'allure du front d'adsorption de la vapeur étudiée qui nous informe directement de l'état d'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbable, et en ajustant les quantités de poudre placée dans la colonne, nous pouvons minimiser les temps de rétention et par conséquent les temps d'analyse.

PERSPECTIVES ET CONCLUSION

Dans le cadre du montage, des améliorations pourraient être apportées au générateur d'humidité notamment pour permettre un recyclage du gaz évacué par le système de fuite dont le rôle est de maintenir l'équilibre de saturation dans le bulleur. On peut également envisager des modifications pour permettre de balayer une gamme d'humidité plus large. Deux solutions sont envisageables, la première consisterait à placer le générateur d'humidité dans une enceinte chauffée en évitant des condensations de vapeurs d'eau à la jonction générateur-chromatographe. La deuxième solution serait d'équiper le four chromatographique d'un cryostat assurant un abaissement de la température de la colonne.

Dans le cadre des expériences, pour étendre notre étude, on peut envisager d'élargir la gamme des sondes et des solides.

D'une part, l'utilisation des vapeurs organiques (autre que de l'eau) permettrait d'examiner l'influence de la nature chimique et de l'encombrement moléculaire de la sonde sur les phénomènes d'adsorption. D'ailleurs, on a pu mettre en évidence lors des tracés d'isothermes que la nature de la sonde influe sur les mesures en outre de surface spécifique.

Concernant les solides, après avoir travaillé avec des billes de verre de très faible surface spécifique pour tester les limites inférieures de la techniques, il serait intéressant d'étudier des solides de surface spécifique plus élevés en vue de tester les limites supérieures. On pourrait par exemple imaginer de travailler avec des zéolithes afin de suivre l'évolution de l'adsorption de vapeurs d'eau sur ces solides poreux et de très grandes surfaces spécifiques.

Nous aurions également souhaité vérifier nos hypothèses avec d'autres techniques comme les méthodes de spectroscopie en proche infrarouge ou encore l'ESCA qui pourraient peut être permettre l'identification des sites réactionnels par exemple avec l'eau ou encore la compréhension des modifications suite à un traitement thermique.

Pour conclure ce travail de thèse, il ressort que l'étude des surfaces est d'une grande complexité. Les propriétés de surface sont gouvernées par un si grand nombre de facteurs qu'il est extrêmement difficile de modéliser et d'interpréter les résultats. L'histoire de l'échantillon, la méthode de synthèse ou encore son environnement influencent fortement ses propriétés. C'est d'ailleurs pourquoi il n'est pas totalement absurde de considérer que chaque échantillon est un produit unique.

La chromatographie gazeuse inverse a le mérite toutefois d'essayer de répondre à certaines interrogations là où d'autres techniques ont échoué. D'un point de vu scientifique, il est fort à parier que dans les prochaines décennies, un gros effort soit fait tant du point de vue des techniques que des thématiques de recherches pour essayer de mieux comprendre les évènements de surfaces qui régissent de nombreux autres phénomènes.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

[1] **Kaoru T.**, *Surface activity : principles, phenomena and applications*, Academic Press, Collection Polymers, Interfaces and Biomaterials, 1998, 245p.

[2] **Adamson A.W., Gast P.A.**, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^e ed., Wiley Interscience Publication, 1997, 784p.

[3] **Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.**, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, 1999, 467p.

[4] **Carman L.A., Pantano C.G.**, Water-vapour adsorption on calcium-boroaluminosilicate glass fibers, *Journal of non-crystalline solids*, 1990, 120, 1-3, 40-46.

[5] **Trens P., Denoyel R., Guilloeau E.**, Evolution of surface composition, Porosity and surface area of glass fibers in a moist atmosphere, *Langmuir*, 1986, 12, 1245-1250.

[6] **Pavlidou S., Papaspyrides C.D.**, The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength, *Composites Part A : applied science and manufacturing*, 2003, 34, 1117-1124.

[7] **Douillard J.M., Malandrini H.**, Récents développements liés à l'enthalpie d'immersion, *Synthèse organique et organométallique*, 1999, tome 2, série 2c, 1-18.

[8] **Muster T.H., Prestidge C.A., Hayes R.A.**, Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 176, 253-266.

[9] **Sunkersett R., Grimsey M., Doughty S.**, The changes in surface energetics with relative humidity of carbamazepine and paracetamol as measured by IGC, *European J. of P. Sci.*, 2001, 13, 219-225.

[10] **Lagoudaki M., Demertzis P.G., Kontominas G.**, Moisture adsorption behavior of pasta products, *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, 1993, 26, 6, 512-516.

[11] **Riganakos K.A., Demertzis P.G., Kontominas M.G.**, Effect of crystalline sucrose on the water sorption behavior of wheat flour as studied by IGC, *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, 1992, 25, 4, 389-394.

[12] **Lagoudaki M., Demertzis P.G.**, Equilibrium moisture characteristics of dehydrated food constituents as studied by a modified inverse gas chromatographic method, *J. Sci. Food. Agric.*, 1994, 65, 101-109.

[13] **Demertzis P.G., Riganakos K.A., Giannakakos P.N. and al.**, Study of water behavior of pectins using a computerized elution gas chromatographic technique, *J. Sci. Food Agric.*, 1991, 54, 421-428.

[14] **Vareli G., Demertzis P.G., Akrida-Demertzis K.**, Water and ethanol adsorption on starchy substrates as biomass separation systems, *Food Flavors : Generation, analysis and Process influence*, 1995, 37//A, 1187-1199.

[15] **Riganokos K.A., Kontominas M.G.**, Study of water sorption of flours (wheat and soy) using a hygrometric method : effect of relative humidity during heat treatment, *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*, 1997, 204, 369-373.

[16] **Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E.**, On a theory on the Van der Waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723-1732.

[17] **Keller J., Robens E., Von Hohenesche C.**, A note on sorption measuring instruments, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2003, 71, 1, 37-45.

[18] **Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J.**, Caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux (aire spécifique et distribution de taille des pores), *Traité Analyse et Caractérisation, Technique de l'ingénieur*, P1050 , (2003), 1-24.

[19] **Dove J.W., Buckton G., Doherty C.**, Comparison of wetting behavior of theophylline and caffeine using various contact angle measurement methods and inverse gas chromatography, *PHARMACEUTICAL TECHNOLOGY CONFERENCE*, 15, 3, 50-62.

[20] **Riganakos K.A., Demertzis P.G., Kontominas M.G.**, Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods, *J. of Cereal Sci.*, 1993, 20, 1, 101-106 .

[21] **King K.W.**, Determination of the solubility parameter of soybean oil by IGC, *Lebensm. Wiss. U. Techno.*, 28, 2, 190-195.

[22] **De Schaefer C. R., De Holgado M. E. F., Aranciaba E.L.**, Sucrose derivative surfactants studied by inverse gas chromatography, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2001, 239, 1, 222-225.

[23] **Feeley J., York P., Sumbly B.S., Dicks H.**, The Use of Inverse Gas Chromatography (IGC) to highlight Batch-to-Batch variations in powders used for dry powder inhalers (DPIs), *Drug delivery to the lungs-aerosol society*, 8, 159-162.

[24] **Ticehurst M.D., York P., Rowe R.C., Dwivedi S.K.**, Characterization of the surface properties of α -lactose monohydrate with inverse gas chromatography used to detect batch variation, *International J. of Pha.*, 1996, 141, 93-99.

[25] **York P., Ticehurst MD., Osborn J.C., Robert RJ., Rowe RC.**, Characterization of the surface energetics of milled dl-propranolol hydrochloride using IGC and molecular modeling, *International J. of Pha .*, 1998, 174, 1-2, 179-186.

[26] **Grimsey M., Sunkersett R., Osborn J., York P., Rowe R.**, Interpretation of the differences in the surface energetics of two optical forms of mannitol by IGC and molecular modeling, *International J. of Pha.*, 1999, 191, 43-50.

[27] **Feeley J.C., York P., Sumby B.S., Dicks H.**, Determination of surface properties and flow characteristics of salbutamol sulphate, before and after micronisation, *International J. of Pha.*, 1998, 172, 1-2, 89-96.

[28] **Buckton G., Dove J., Davies P.**, Isothermal microcalorimetry and inverse phase gas chromatography to study small changes in powder surface properties, *International J. of Pha.*, 1999, 193, 1, 13-19.

[29] **Santos JMRC A., Fagelman K., Guthrie J.T.**, Characterisation of the surface Lewis acid-base properties of poly(butylenes terephthalate) by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2002, 969, 111-118.

[30] **Panzer U., Schreiber H.**, On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography, *Macromolecules*, 1992, 25, 3633-3637.

[31] **Li B.**, Studies of polymer properties via inverse gas chromatography, *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, 69, 3, 347-376.

[32] **Voelkel A., Andrzejewska E., Maga R., Andrzejewski M.**, Examination of surfaces of solids polymers by IGC. I : dispersive properties, *Polymer*, 1996, 37,3 ,455-462.

[33] **Hadjar H., Balard H., Papirer E.**, An inverse gas chromatography study of crystalline and amorphous silicas, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 99, 45-51.

[34] **Balard H., Sidqi M., Papirer E., Donnet J.B., Tuel A., Hommel H., Legrand A.P.**, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Part I : influence of chain length on grafting ratio, *Chromatographia*, 1988, 25, 8, 707-711.

[35] **Balard H., Sidqi M., Papirer E., Donnet J.B., Tuel A., Hommel H., Legrand A.P.**, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Part II : influence of chain length on surface properties of silicas grafted with α - ω diols, *Chromatographia*, 1988,25, 8, 712-716.

[36] **Balard H., Sidqi M., Papirer E., Donnet J.B., Tuel A., Hommel H., Legrand A.P.**, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Influence of chain length on the conformation of n-alcohols grafted on a pyrogenic silica, *Chromatographia*, 1989, 27, 7/8, 311-315.

[37] **Balard H., Aouadj O., Papirer E.**, Grinding of mica monitored by IGC, *Eurofillers 95*, 1995, 49-52.

[38] **Saada A., Papirer E., Balard H., Siffert B.**, Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography, *Journal of colloid and interface science*, 1995, 175, 212-218.

[39] **Anton**, Mesure de l'énergie de surface de poudre par CGI, Stage de fin d'étude de l'ENS de géologie de Nancy.

[40] **Kazayawoko M., Balatinecz J.J., Romansky M.**, Thermodynamics of adsorption of n-alkanes on maleated wood fibers by inverse gas chromatography, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 1997, 190, 2, 408-415.

[41] **Herruzo F.G., Maroto J. M. R., Delgado R. A.G., Lahoz C.G., Alonso C.V.**, Column study of the influence of air humidity on the retention of hydrocarbons on oil, *Chemosphere*, 1999, 41, 1167-1172.

[42] **Conder J.R., Young C.L.**, Physicochemical measurement by gas chromatography, *Wiley-interscience*, 1979, 632p.

[43] **Derminot J.**, Physicochimie de polymères & surfaces par chromatographie gazeuse, *collection de l'ANRT*, Paris, 1900, 178p.

[44] **Kemball C., Rideal E.K.**, The adsorption of vapours on mercury. I) Non polar substances, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1946, 187, 53-73.

[45] **De Boer J.H., Kruyer S.**, Entropy and mobility of adsorbed molecules. I) Procedure; atomic gases on charcoal, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 1952, 55, 452-463.

[46] **Papirer E., Brendlé E.**, Progrès récents dans l'utilisation de la chromatographie gazeuse inverse pour la détermination des propriétés acide-base des surfaces solides, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 122-149.

[47] **Tsutsumi K., Ohsuga T.**, Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography, *Colloid Polym. Sci.*, 1990, 268, 1, 38-44.

[48] **Dutschk V., Mader E., Rudoy V.**, Determination of polarity parameters for glass fibers by inverse gas chromatography : some results and remarks, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2001, 15, 11, 1373-1389.

[49] **G.Garnier, W.G. Glasser**, Measuring the surface energies of spherical cellulose beads by IGC, *Polymer Eng. And Sci.*, 1996, 36, 6, 885-894.

[50] **Khalfi A., Papirer E., Balard H., Barthel H., Heinemann M.G.**, Characterization of Silylated silicas by inverse gas chromatography : Modelization of the Poly(dimethylsiloxane) monomer unit/surface interactions using Poly(dimethylsiloxane) oligomers as probes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184, 586-593.

[51] **Fowkes F.**, Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces, *Journal of physical chemistry*, 1962, 66, 382-382.

[52] **Fowkes F., Mostafa M.A.**, Acid-Base interactions in polymer adsorption, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1978, 17, 1, 3-7.

[53] **Dorris M. G., Gray D.G.**, Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, 77, 2, 353-362.

[54] **Van Hove M.A., Somorjai G.A.**, Adsorption and adsorbate-induced restructuring : a LEED perspective, *Surface Science*, 1994, 299/300, 487-501.

[55] **Vakarelski I.**, Characterization : Scanning probe microscopy techniques, *Particle Science summer school in winter 2003*, Gainesville, 2003.

[56] **Horn R., Smith D.T.**, Measuring surface forces to explore surface chemistry : mica, sapphire and silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 120, 1, 72-81.

[57] **Balard H., Papirer E.**, Characterization and modification of fillers for paints and coatings, *Prog. Org. Coat.*, 1993, 22, 1-17.

[58] **Brendlé E., Papirer E.**, A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation : 1 Method of evaluation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194, 1, 207-216.

[59] **Brendlé E.**, 1997, Etude des propriétés de surface d'oxydes de fer (goethite, hématite). Influence de traitements thermiques, *thèse de l'Université de Haute Alsace*, Mulhouse, 336p.

[60] **Flour C.S., Papirer E.**, Gas solid chromatography. A quick method of estimating surface free energy variations induced by the heat treatment of short glass fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 91, 1, 69-75.

[61] **Schultz J., Lavielle L., Martin C.**, Propriétés de surface des fibres de carbone déterminées par chromatographie gazeuse inverse, *J. Chim. Phys.*, 1987, 84, 2, 231-237.

[62] **Hamieh T., Schultz J.**, Etude par chromatographie gazeuse inverse de l'influence de la température sur l'aire de molécules adsorbées, *J. Chim. Phys.*, 1996, 93, 7, 1292-1331.

[63] **Donnet J.B., Park S. J., Balard H.**, Evaluation of specific interactions of solid surfaces by inverse gas chromatography: a new approach based on polarizability of the probes, *Chromatographia*, 1991, 31, 9/10, 434-440.

[64] **Dorris G.M., Gray D.G.**, Adsorption of hydrocarbons on water-swollen cellulose, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1981, 1, 77, 725-740.

[65] **Brendlé E., Papirer E.**, A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography : 2 Application for the evaluation of the solid surface specific interaction potential, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194, 1, 217-224.

[66] **Drago R.S.**, Physical Methods in inorganic Chemistry, *Reinhold publishing corporation*, New York, 1965, 430p.

[67] **Guttman V.**, The donor-acceptor approach to molecular interactions, *Plenum Press*, New York, 1978, 87p.

[68] **Gritti F., Piatkowski W., Guiochon G.**, Comparison of the adsorption equilibrium of a few low-molecular mass compounds on a monolithic and a packed column in reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2002, 978, 81-107.

[69] **Charmas B., Leboda R.**, Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents, *Journal of Chromatography A*, 2000, 886, 133-152.

[70] **Ross S., Olivier J.P.**, On physical adsorption, *Interscience*, New York, 1964.

[71] **Hill T.L.**, Statistical mechanics of adsorption. VI. Localized unimolecular adsorption on a heterogeneous surface, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 762-771.

[72] **Balard H., Aouadj O., Papirer E.**, Monitoring by inverse gas chromatography of the variation of the surface energetic heterogeneity of ground muscovite samples, *Langmuir*, 1997, 13, 1251-1255.

[73] **Tijburg I., Jagiello J., Vidal A., Papirer E.**, Inverse gas chromatographic studies on silica : infinite dilution and finite concentration measurements, *Langmuir*, 1991, 7, 2243-2247.

[74] **Jagiello J., Ligner G., Papirer E.**, Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration : determination of the adsorption energy distribution function, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, 137, 128-136.

[75] **Donnet J.B, E., Custodéro, Wang T.K., Hennebert G.**, Energy site distribution of carbon black surfaces by inverse gas chromatography at finite concentration conditions, *carbon*, 2002, 40, 163-167.

[76] **Hobson J.P.**, Analysis of physical adsorption isotherms on heterogeneous surfaces at very low pressures, *Canadian Journal of Physics*, 1965, 43, 1941-1950.

[77] **Brendlé E., Balard H., Papirer E.**, Etude par chromatographie gazeuse inverse à concentration finie des propriétés de surface d'échantillons obtenus par traitement thermique de la goéthite : distribution des sites d'adsorption des alcanes, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 1685-1710.

[78] **Balard H.**, Estimation of the Surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography, *Langmuir*, 1997, 13, 1260-1269.

[79] **Hadjar H., Balard H., Papirer E.**, Comparison of crystalline (H-magadiite) and amorphous silicas using inverse gas chromatography at finite concentration conditions, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 1995, 103, 111-117.

[80] **Rudzinski W., Jagiello J., Grillet Y.**, Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 87, 2, 478-491.

[81] **Aouadj O.**, 1994, Etude du broyage humide de la muscovite. Influence d'additifs de broyage acryliques : l'acide polyacrylique et ses oligomères, *thèse de l'Université d'Alger*.

[82] **Papirer E., Balard H.**, Chemical and morphological characteristics of inorganic sorbents with respect to gas adsorption, *Adsorption on new and modified inorganic sorbents*, Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 99, 479-502.

[83] Hancock B. C. , Dalton, C. R. , The effect of temperature on water vapor sorption by some amorphous, *Pharmaceutical development and technology*, 1999, 4, 1, 125-131.

[84] Smith D.S., Mannheim C.H., Gilbert S.G., Water sorption isotherms of sucrose and glucose by inverse gas chromatography, *J. of food science*, 1981, 46, 1051-1053.

[85] Thielmann F., Williams D., Determination of the glass transition temperatures T_g of maltose and its dependance on relative humidity by infinite dilution inverse gas chromatography, *SMS Application note 204*.

[86] Riganakos K.A., Demertzis P.G., Kontominas M.G., Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods, *J. of Cereal Sci.*, 1993, 20, 1, 101-106.

[87] Riganakos K.A, Kontominas M.G., Effect of Heat Treatment on Moisture Sorption Behavior of Wheat Flours Using a Hygrometric Technique, *Developments in food science*, 1995, 37//B, 995-1005.

[88] Riganakos K.A, Kontominas M.G., GC study of the effect of specific heat treatment on water sorption by wheat and soy flour, *Z. Lebensm Unters Forsch A*, 1993, 198, 47-51.

[89] Shamblin S.L., Hancock B.C., Zografis G., Water vapor sorption by peptides, proteins and their formulations, *European J. of Pharmaceutics and biopharmaceutics*, 1997, 45, 239-247.

[90] Telis V., Gabas A.L., Menegalli F.C., Telis-Romero J., Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp, *Thermochimica Acta*, 2000, 343, 49-56.

[91] Tolaba M.P., Peltzer M., Enriquez N., Pollio M.L., Grain sorption equilibria of quinoa grains, *Journal of food engineering*, 2004, 61, 365-371.

[92] Resio A.C., Aguerre R.J., Suarez C., Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch, *Journal of food engineering*, 1999, 42, 51-57.

[93] Dorris G. M., Gray D. G., Effect of relative humidity on the external area of paper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1980, 77, 713-724.

[94] Cantergiani E., Benczedi D., Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity, *J. of Chromatography A*, 2002, 969, 103-110.

[95] Balard H., Saada A., Siffert B., Papirer E., Influence of water on the retention of organic probes on clays studied by IGC, *Clays and Clay Mineral*, 1997, 45, 4, 489-495.

[96] Saada A., Papirer E., Balard H., Siffert B., Influence of water on the surface properties of illites and kaolinite, *Eurofillers 95 proc*, Mulhouse 1995, 143-146.

- [97] **Chughtai A.R., Williams G.R., Atteya M.M.O., Miller N.J., Smith D.M.**, Carbonaceous particle hydration, *Atmospheric environment*, 1999, 33, 2679-2687.
- [98] Encyclopedia universalis, *Universalis Multimedia*, version CDrom, 1998.
- [99] **Ettlinger M.**, Colloidal silica, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Es Elvers B, A23, 1993, 614-626.
- [100] **Unger**, Porous silica, *Journal of Chromatography Library*, Elsevier ed., Amsterdam et New York, 1979.
- [101] **Zang C.**, 2004, Etude par chromatographie liquide inverse de l'adsorption du squalène à la surface de silices., *thèse de l'Université de Haute Alsace*, Mulhouse, 123p.
- [102] **Hoffman V., Endell K., Wilm D.**, *Angew. Chem.*, 1934, 30, 539-558.
- [103] **Ettlinger M.**, Pyrogenic silica, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Es Elvers B, A23, 1993, 635-642.
- [104] **Zhuravlev L.T.**, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 2000, 173, 1-38.
- [105] **Ettlinger M.**, Silica Gel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Es Elvers B, A23, 1993, 629-634.
- [106] **Comard M.P.**, 2001, Caractérisation de surfaces solides hétérogènes : étude du couplage de la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie avec la modification de surface par imprégnation contrôlée par des macromolécules, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, Albi, 304p.
- [107] **Khalfi A.**, 1998, Etude par Chromatographie Gazeuse Inverse des propriétés de surface de silices pyrogéniques modifiées par silanisation contrôlée par le triméthylchlorosilane, *thèse de l'université de Haute Alsace*, Mulhouse, 128p.
- [108] **Ulrich G.D., Riehl J.W.**, Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, 87, 257.
- [109] **Ulrich G.D., Milnes B.A., Subramanian N.S.**, Particle Growth in Flames II. Experimental results for Silica Particles, *Combustion Sci. And Technol.*, 1976, 14, 243-452.
- [110] **Balard H., Papirer E., Khalfi A., Barthel H., Weis J.**, Initial and silylated silica surfaces: assessing polydimethylsiloxane-silica interactions using adsorption techniques, *Organosilicon chemistry IV: from molecules to material*, 2000, N Auner, Weis J., Wiley J., Eds., Weinheim, Germany.
- [111] **Baker F.S., Sing K.S.W.**, Specificity in the adsorption of nitrogen and water on hydroxylated and dehydroxylated silicas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, 55(3), 605-613.

[112] **Li Y.**, 2001, Etude par chromatographie gazeuse/liquide inverse des propriétés de a surface de silices modifiées par silanisation et de noirs de carbone, *Thèse de l'Université de Haute Alsace*, Mulhouse, 176p.

[113] **Vidal A., Papirer A., Jiao W.M., Donnet J.B.**, Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I-Characterization of silica surfaces by inverse gas solid chromatography at zero surface coverage, *Chromatographia*, 1987, 23, 2, 121-128.

[114] **Hadjar H., Balard H., Papirer E.**, An inverse gas chromatography study of crystalline and amorphous silicas, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects* 99, 1995, 45-51.

[115] **Papirer E., Balard H.**, Chemical and morphological characteristics of inorganic sorbents with respect to gas adsorption, *Studies in surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1995, 99, 479-502.

[116] **Ligner G., Vidal A., Balard H., Papirer E.**, London component of the surface energy of heat treated silicas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 133, 1, 200-210.

[117] **Papirer E., Balard H., Sidqi M.**, The grafting of perfluorinated silanes onto the surface of silica: characterization by inverse gas chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 159, 238-242.

[118] **Papirer E., Ligner G., Balard H., Vidal A., Mauss F.**, Surface energy of silica and γ -alumina modified by heat treatment, *Chemically modified oxide surfaces*, Proceedings of the Chemically Modified Surfaces Symposium, Michigan, 1989, 15-26.

[119] **Ligner G., Vidal A., Balard H., Papirer E.**, Variation of the specific interaction capacity of heat treated amorphous and crystalline silicas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, 134, 2, 486-496.

[120] **Brinker C.J., Brow R.K., Tallant D.R., Kirkpatrick**, Surface structure and chemistry of high surface area silica gels, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1990, 120, 26-33.

[121] **Kessaissia Z., Papirer E., Donnet JB.**, Gas chromatographic study of grafted alkyl chains used as stationary phases, *Journal of chromatography*, 1980, 196, 481-484.

[122] **Roshchina T. M., Shonia N. K., Kazmina A. A., Gurevich K. B., Fadeev A. Y.**, Adsorption study of alkyl-silicas and methylsiloxy-silicas, *Journal of Chromatography A*, 2001, 931, 1-2, 119-127.

[123] **Hamieh T., Rezzaki M., Schultz J.**, Study of the transition temperatures and acid base properties of poly(methyl methacrylate) adsorbed on alumina and silica, by inverse gas chromatography technique, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 2001, 189, 279-291.

[124] **Hamdi S., Hamdi B., Kessaissia Z., Barthel H., Balard H.**, Influence of PMMA Impregnation ratio on the surface properties of fumed silica and on glassy temperature of PMMA using IGC analysis, *Chromatographia*, 969, 1, 2002.

[125] **Papirer E., Vidal A., Balard H.**, Inverse gas chromatography : a valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas), *Eur. Polym.*, 1988, 24, 8, 783-790.

[126] **Comard M.P., Calvet R., Balard H., Dodds J.A.**, The influence of polymer impregnation ratios on the surface properties of fumed silicas as determined by inverse gas chromatography, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 2004, 232, 269-274.

[127] **Ouada H.B., Hommel H., Legrand A.P., Balard H., Papirer E.**, Organization of the layers of polyethylene oxide grafted with different densities on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 122, 2, 441-449.

[128] **Ouada H.B., Hommel H., Legrand A.P., Balard H., Papirer E.**, Dynamics of adsorption of poly(ethylene oxide) on a silica surface modified by grafting, *Polymer*, 1992, 33, 1, 181-189.

[129] **Papirer E., Balard H., Sidqi M.**, The grafting of perfluorinated silanes onto the surface of silica: characterization by inverse gas chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 159, 238-242.

[130] **Balard H., Sidqi M., Papirer E., Donnet J.B., Tuel A., Hommel H., Legrand A.P.**, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Part II : influence of chain length on surface properties of silicas grafted with α - ω diols, *Chromatographia*, 1988, 25, 8, 712-716.

[131] **Balard H., Sidqi M., Papirer E., Donnet J.B., Tuel A., Hommel H., Legrand A.P.**, Study of modified silicas by inverse gas chromatography . Influence of chain length on the conformation of n-alcohols grafted on a pyrogenic silica, *Chromatographia*, 1989, 27, 7/8, 311-315.

[132] **Papirer E., Vidal A., Balard H.**, Control of solid surface modification by inverse gas chromatography, *Polymeric materials science and engineering*, 1988, 58, 727-729.

[133] **Papirer E., Balard H., Vergelati C.**, Surface energetics of silica investigated by IGC, *Surfactant Science Series*, 2000, 90, 205-241.

[134] **Scholze H.**, Le verre : nature, structure et propriétés, *Institut du verre*, Paris, 1980, 2^{ème} Edition, 364p.

[135] **Zarzycki J.**, Les verres et l'état vitreux, *Manson*, Paris, 1982, 391p.

[136] **Chagnoux L., Leseney L.**, Les microbilles de verre, des utilisations diverses dans les matériaux composites, le marquage routier et le traitement de surface : deux procédés essentiels et tout est dans le savoir. Travaux de fin de 3^{ème} année d'élève de l'ENSTIMAC, Albi, 1999.

[137] **Garofalini S.H., Zirl D.M.**, Onset of alkali adsorption on the vitreous silica surface, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1988, A6, 975-981.

[138] **Libourel G., Barbey P., Chaussidon M.**, L'altération des vitraux, *la recherche*, 1994, 262, 168-188.

[139] **Wassick T.A., Doremus R.H., Lanford W.A., Burman C.**, Hydration of soda-lime silicate glass, effect of alumina, *Journal of non-crystalline solids*, 1983, 54, 139-151.

[140] **Lanford W.A., Davis K., Lamarche P., Laursen T., Groleau R., Doremus R.H.**, Hydration of soda lime glass, *Journal of non-crystalline solids*, 1979, 33, 249-266.

[141] **Zisman W.A.**, Recent advances in wetting and adhesion, *Polymer science and technology*, 1975, 9A, 55-91.

[142] **Nishioka G.M.**, Adsorption / desorption water glass fiber surfaces, *Journal of non-crystalline solids*, 1990, 120, 34-39.

[143] **Papirer E., Balard H.**, Influence of surface chemistry and surface morphology on the acid-base interaction capacities of glass fibers and silicas, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1990, 4, 5, 357-371.

[144] **Papirer E.**, Characterization of fibers and fillers for composite materials using inverse gas chromatography, *Proceedings of the first international conference on composite interfaces*, 1986, 203-213.

[145] **Flour C. S., Papirer E.**, Gas solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers.1 Through adsorption isotherms, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 1982, 21, 337-341.

[146] **Flour C. S., Papirer E.**, Gas solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers.2 Through retention volumes measured near zero surface coverage adsorption isotherms, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 1982, 21, 666-669.

[147] **Flour C. S., Papirer E.**, Gas solid chromatography. A quick method of estimating surface free energy variations induced by the heat treatment of short glass fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 91, 1, 69-75.

[148] **Dutschk V., Mader E., Rudoy V.**, Determination of polarity parameters for glass fibres by inverse gas chromatography : some results and remarks, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2001, 15, 11, 1373-1389.

[149] **Tsutsumi K., Ohsuga T.**, Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography, *Colloid Polym. Sci.*, 1990, 268, 1, 38-44.

[150] **Tiburcio A.C., Manson J.A.**, Acid base interactions in filler characterization by inverse gas chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42, 2, 427-438.

[151] **Bakaev V. A., Bakaeva T.I., Pantano C.G.**, A study of glass surface heterogeneity and silylation by inverse gas chromatography, *J. Phys Chem B*, 2002, 106, 12231-12238.

- [152] **Fetsch D.**, Dynamic Vapor System Guide/ Manuel de l'utilisation, *SMS*, V.8.2, 2000.
- [153] **Zybill C.E., Ang G.H., Lan L., Choy W.Y., Meng E.F.K.**, Monomolecular silane films on glass surfaces-contact angle measurements, *Journal of Organometallic Chemistry*, 547, 1997,167-172.
- [154] **Fuji M., Iwata H., Takey T., Watanabe T., Chikazawa M.**, The change in water vapor affinity of fine silica particles loaded with trimethylsilyl, *Advanced Powder Technol.*, 1997, 8, 4, 325-334.
- [155] **Carteret C.**, 1999, Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, *thèse de l'Université de Nancy*.
- [156] **Nakamura Y., Shinoda M., Danjo K., Iida K., Otsuka A.**, Preparation of trimethylsilylate silica and its interaction with water, *Advanced Powder Technol.*, 1990, 1, 1, 39-50.
- [157] **Jagiello J., Papirer E.**, A new method of evaluation of specific surface area of solids using inverse gas chromatography at infinite dilution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142, 1, 232-235.
- [158] **Jupille J.**, Les surfaces du verre: structure et physico-chimie, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, Série IV, 2001, 303-320.
- [159] **Langmuir I.**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1361-1403.
- [160], **Hill L.**, *Journal Chem. Phys.*, 14, 441, 1946.
- [161] **Hamieh T., Schultz J.**, Etude par chromatographie gazeuse inverse de l'influence de la température sur l'aire de molécules adsorbées, *J. Chim. Phys.*, 1996, 93, 1292-1331.
- [162] **Bell L.N., Labuza T.P.**, Moisture sorption, practical aspects of isotherm measurement and use, *American Association of cereal chemists*, Second Edition, 2000, 122p.
- [163] **Ruthven D.M.**, Principles of adsorption and adsorption processes, *Wiley interscience publication*, 1984, 433p.
- [164] **Aster A.V., Verendaal N.V., Koster S.**, Surface characterization of industrial fibers with Inverse Gaz Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2000, 888, 175-196.
- [165] **Wexler A.**, Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100°C. A revision., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, USA, 80A, Nos. 5 and 6, 1976, 775-785.
- [166] **Cretinon B.**, Mesure des paramètres de l'air humide, *Techniques de l'ingénieur*, R3047, 2004, 1-17.

[167] **Blanquart B.**, 2001, Etude et réalisation d'un nouveau générateur d'air humide ; vers la définition d'une référence en température de rosée, *thèse du Conservatoire National des Arts et Métiers*, Paris.

[168] **Cretinon B.**, Méthodes d'étalonnage et de vérification des hygromètres, *Bulletin BNM*, 1994, 98.

[169] **Lovell S.J.**, Uncertainty analysis for humidity generators. The measurement standards laboratory, Wellington, New Zealand, *Industrial research limited report*, 988, 2000, 99p.

[170] **Cretinon B.**, Etalonnage des hygromètres mesurant l'humidité relative avec des solutions salines, *Document de stage CETIAT (Villeurbanne)*, 1999, 1-20.

[171] **Villieras F., Cases J.M., Francois M., Michot L.J., Thomas F.**, Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, *Langmuir*, 1992, 8, 1789-1795.

Nomenclature

NOMENCLATURE

A	Surface totale de la phase stationnaire
A'	Constante qui tient compte entre autre des interactions intermoléculaires
$a_{(CH_2)}$	Aire moléculaire du groupement méthylène
AF	Analyse frontale
a(t)	Surface externe
a°_s	Activité de la phase adsorbée dans son état standard
AN	Nombre accepteur d'électrons
a_s	Activité de la phase adsorbée
b	Constante de Langmuir
C	Constante BET
c	Concentration massique de l'adsorbable par unité de volume
C'	Constante de l'état de référence
C_1	Constante du modèle GAB
C_A	Paramètre covalent d'acidité
C_B	Paramètre covalent de basicité
C_e	Concentration en entrée de colonne du soluté
CGI-CF	Chromatographie gazeuse inverse en concentration finie
CGI-DI	Chromatographie gazeuse inverse en dilution infinie
C_s	Concentration en sortie de colonne du soluté
D_C	Débit corrigé en sortie de colonne
D_m	Débit mesuré
DN	Nombre donneur d'électrons
D_s	Débit corrigé en sortie de colonne mesuré par un débit à bulle
dx	Longueur d'une section de la colonne
E	Energie d'ionisation
E_1	Energie d'adsorption de la première couche
E_A	Paramètre électrostatique d'acidité
E_B	Paramètre électrostatique de basicité
ECP	Elution du point caractéristique
E_D	Energie liée aux forces de Debye

E_K	Energie liée aux forces de Keesom
E_L	Energie liée aux forces de London
$E_{L'}$	Energie de liquéfaction de l'adsorbable
F	Force d'interaction
FDCA	Fonction de distribution aux approximations de la condensation
f	Constante du modèle Freundlich
G	Enthalpie libre
G_t	Energie libre de Gibbs totale
H	Enthalpie
h	Constante de Planck
h'	Hauteur du plateau
H°_G	Enthalpie molaire partielle en phase gaz
H_G	Enthalpie molaire en phase gaz
H_S	Enthalpie molaire en phase adsorbée
I_M	Indice de morphologie
$I_{M(\chi_T)}$	Indice de morphologie calculé à partir du paramètre χ_T
J	Coefficient de James Martin
K	Constante de Boltzmann
k	Constante du modèle GAB
k'	Constante de Henry
K'	Constante d'adsorption à l'équilibre
k''	Constante du détecteur
k_{-1}	Constante cinétique de désorption
K_A	Paramètre acide du solide
K_B	Paramètre basique du solide
L	Longueur de la colonne
m	Masse de gaz humide
M	Masse molaire
m'	Masse d'eau adsorbée suivant le modèle GAB
m_0	Masse d'eau adsorbée à la monocouche d'après le modèle GAB
M_G	Masse de gaz sec
M_G	Masse molaire du gaz sec
m^S	Masse d'adsorbant

M_V	Masse de vapeur d'eau
M_V	Masse molaire de la vapeur d'eau
\dot{m}_i	Débit massique en i
N	Nombre de couches
n	Nombre de carbone
$N(P_m, T)$	Isotherme d'adsorption mesurée
n'	Masse d'adsorbable adsorbé par unité de volume
N_0	Nombre total de sites d'adsorption
n_1^a	Masse d'adsorbable adsorbé
n^a	Nombre de moles d'adsorbable adsorbé
N_a	Nombre d'Avogadro
n_m^a	Masse d'adsorbable adsorbé par gramme de solide
n_G	Nombre de moles de gaz sec
n_g	Nombre de molécules de TMS greffés par nm^2
$N_{\text{H}_2\text{O}}$	Nombre de molécules d'eau pour aboutir à la monocouche
$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}}$	Nombre de sites susceptible d'adsorber des molécules d'eau
n_m	Nombre de moles nécessaire pour aboutir à la monocouche
n°_{OH}	Nombre de silanols par nm^2
n_{OH}	Nombre résiduel de silanols par nm^2
$N_{\text{OH}}^{\text{OH}}$	Nombre de silanols libres recouvert par du TMS
n_V	Nombre de moles de vapeur d'eau
P	Pression
p	Nombre de domaines homogènes pour décrire la surface du solide
P'	Pression de la sonde corrigée de l'adsorption multicouches
P''	Pression d'équilibre entre la phase gaz non adsorbée et les molécules adsorbées
P°	Pression de vapeur saturante
p_0	Moment dipolaire d'une molécule
P_{atm}	Pression atmosphérique
P_C	Pression caractéristique de l'isotherme de Langmuir
P_e	Pression entrée de colonne

P_G	Pression partielle de gaz sec
P_m	Pression mesurée
$P_{relative}$	Pression relative
P_{sat}	Pression de vapeur du soluté
P_V	Pression partielle de vapeur d'eau
P_{Vsat}	Pression de vapeur saturante de l'eau
q_i	Quantité injectée
r	Distance moyenne entre deux atomes
R	Constante des gaz parfaits
S	Entropie
$s(t)$	Pente de la transformée t
S'	Section droite de la colonne
S_{libre}	Surface libre après greffage de TMS
S_g	Surface occupée par un groupement TMS prise égale à $0,43\text{nm}^2$
S°_G	Entropie molaire en phase gaz dans son état standard
S_{ads}	Surface du front d'adsorption
S_{des}	Surface du front de désorption
S_G	Entropie molaire en phase gaz
S_S	Entropie molaire en phase adsorbée
S_{SP}	Surface spécifique
T	Température
t	Temps
t'	Epaisseur de la couche multimoléculaire
t_0	Temps mort de la colonne
T_{amb}	Température ambiante
T_C	Température de la colonne
t_N	Temps net de rétention
t_R	Temps de rétention de la sonde
V	Volume de la phase mobile passée jusqu'à l'apparition du front
V_0	Volume libre de la colonne et le
$V_{adsorbant}$	Volume d'adsorbant
V_G	Volume spécifique de rétention
V^l	Volume de l'adsorbable liquide

V_N	Volume net de rétention
$V_N(n)$	Volume net de rétention d'une sonde à n carbones
W	Indice de Wiener
w	Section droite non remplie par l'adsorbant
$W_{a(CH_2)}$	Travail d'adhésion qui existe entre un solide et un alcane
W_a^D	Travail d'adhésion entre deux surfaces échangeant des interactions dispersives
X_{CA}	Primitive de la fonction de distribution
x_G	Fraction molaire du gaz sec
x_V	Fraction molaire de la vapeur d'eau
Y	Humidité absolue
z	Constante du modèle Freundlich

Lettres grecques

α_p	Polarisabilité de la molécule apolaire
γ	Tension superficielle
γ_L^D	Composante dispersive de l'énergie de surface de la sonde
γ_S	Composante de l'énergie de surface du solide
γ_S^D	Composante dispersive de l'énergie de surface du solide
γ_S^{SP}	Composante spécifique de l'énergie de surface du solide
γ_{CH_2}	Energie de surface d'un solide constitué uniquement de groupements méthylène
δ	Rapport des masses molaires respectivement de la vapeur d'eau et du gaz sec
$\Delta G_{a(CH_2)}$	Enthalpie libre d'adsorption du groupement méthylène
ΔG_a^D	Enthalpie libre d'adsorption due aux forces de London
ΔG_a^{SP}	Enthalpie libre d'adsorption spécifique
ΔG_{ads}	Variation de l'enthalpie libre d'adsorption
ΔH	Enthalpie d'adsorption

ΔH^{AB}	Enthalpie d'adsorption de molécule sonde acide ou basique
ΔH_S	Enthalpie isostérique d'adsorption
ΔH^{SP}	Enthalpie d'adsorption spécifique
ΔP	Perte de charge de la colonne
ΔS_{ads}	Variation d'entropie d'adsorption
ε_C	Energie des sites d'adsorption
η	Viscosité du gaz
θ	Fraction de sites recouverts
$\theta^i(P_m, T)$	Taux de recouvrement relatif des sites du ième domaine (isotherme locale d'adsorption)
θ_F	Fraction de sites non recouverts
θ'	Isotherme locale
Π_0	Pression d'étalement de référence
μ	Moment du dipôle permanent d'une molécule dipolaire
μ_G	Potentiel chimique de l'adsorbable
μ_G°	Potentiel chimique de l'adsorbable à l'état standard
μ_S	Potentiel chimique de la surface
μ_S°	Potentiel chimique de la surface à l'état standard
ν	Fréquence électronique caractéristique de la sonde
ρ	Masse volumique
ρ^l	Densité de l'adsorbable liquide
σ	Aire occupée par une molécule d'adsorbable
σ'	Coefficient de condensation
τ	Taux de recouvrement de la surface par des groupements TMS
X_{esp}	Paramètre χ_T déterminé expérimentalement
χ_T	Paramètre qui traduit le nombre de carbone que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière qu'une molécule ramifiée
$\chi(i)$	Nombre de sites du ième domaine
χ_{CA}	Fonction de distribution en appliquant l'approximation de la condensation
δ	Epaisseur de la couche d'adsorbable

Annexes

CLASSIFICATION DES ISOTHERMES

En 1985, l'IUPAC en se basant sur les travaux de Brunauer, Deming et Teller a distingué six types d'isothermes d'adsorption physique.

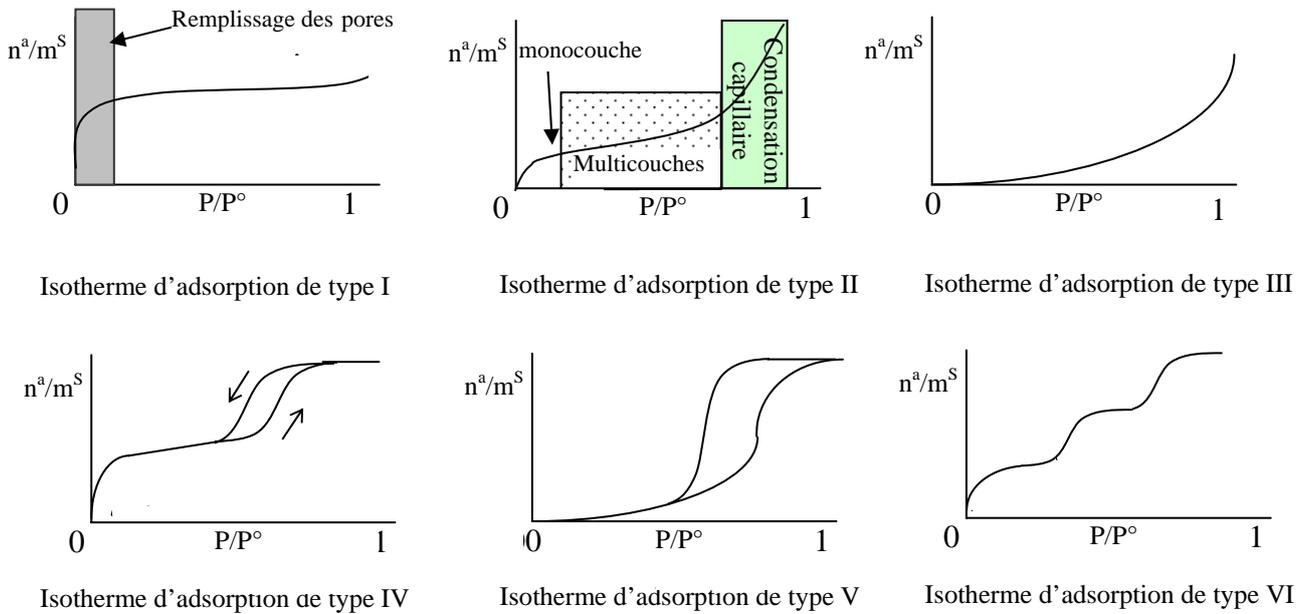


Figure 130 : les types d'isothermes d'adsorption.

➤ Isotherme d'adsorption de type I

L'isotherme d'adsorption de type I est caractéristique de produits microporeux ($\varnothing_{\text{pores}} < 2\text{nm}$). Dans un premier temps, l'adsorbable s'adsorbe à l'intérieur des pores où le potentiel est très élevé. Puis à des pressions plus importantes les pores se remplissent pour finalement saturer l'adsorbant. La partie horizontale de l'isotherme observée lors de l'augmentation de la pression relative symbolise cette saturation.

➤ Isotherme d'adsorption de type II

L'isotherme d'adsorption de type II est rencontrée lorsque l'adsorbant est non poreux ou macroporeux. Les quantités adsorbées augmentent avec la pression relative de l'adsorbable. Ce type d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. En effet on considère qu'au point d'inflexion de l'isotherme, les quantités adsorbées forment une

monocouche à la surface de l'adsorbant. Lorsque la pression relative est supérieure à celle de la monocouche, la couche adsorbée s'épaissit pour former des multicouches.

➤ **Isotherme d'adsorption de type III**

Les isothermes d'adsorption de type III sont peu courantes. Elles sont observées lorsque les interactions adsorbable/adsorbant sont très faibles, ce qui est le cas lors d'études d'adsorption d'eau sur des solides hydrophobes. La chaleur d'adsorption est dans ce cas inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbable.

➤ **Isotherme d'adsorption de type IV**

Les isothermes de type IV sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux ($\varnothing_{\text{pores}}$ compris entre 2 et 50 nm). A de faibles pressions relatives, elles sont sensiblement identiques à celles de type II. Par contre pour les pressions relatives élevées, un palier de saturation est observé. De plus, à ces fortes pressions relatives l'adsorbable a tendance à se condenser à l'intérieur des mésopores ce qui se traduit par une hystérésis d'adsorption/désorption.

➤ **Isotherme d'adsorption de type V**

Les isothermes de type V sont comparables aux isothermes de type III c'est à dire qu'elles résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbable-adsorbant. Elles sont également assez rarement observées. Toutefois l'hystérésis de désorption révèle la présence de mésopores contrairement à l'isotherme de type III.

➤ **Isotherme d'adsorption de type VI**

L'isotherme de type VI rajoutée en 1952, a été rencontrée dans le cas où l'adsorption se fait par la formation successive de couches d'adsorbable sur des solides de surface énergétiquement homogène. Elle est également appelée « isotherme à marche ».

Ces modèles d'isothermes d'adsorption ne sont représentatifs que d'adsorbants typiques et qui ont fait l'objet de nombreuses études. Suivant les adsorbants étudiés, il n'est

pas rare de rencontrer des isothermes d'adsorption hybrides avec des caractéristiques propres à différents types d'isothermes. De plus, l'évolution des techniques mais aussi celle de nouveaux matériaux peut laisser à penser que nous ne sommes pas à l'abri de résultats encore surprenants.

LES THEORIES DE L'ADSORPTION

Une théorie par définition est un ensemble de lois systématiquement organisées soumis à une vérification expérimentale. Dans le domaine de l'adsorption, on s'attend par conséquent à estimer les quantités de molécules d'adsorbables adsorbées en surface suivant la nature de l'adsorbant et des conditions expérimentales.

Différentes approches basées sur différentes hypothèses ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption.

➤ **Théorie de Langmuir**

La notion de monocouche est apparue en 1916 [159] proposée par Langmuir qui avait constaté que la quantité de molécules adsorbées avait tendance à tendre vers une limite lorsque les pressions de l'adsorbable augmentaient. En considérant que la surface du solide est énergétiquement homogène et que chaque site ne peut être occupé que par une seule molécule n'échangeant aucune interaction avec ces voisines, Langmuir a écrit la relation :

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \quad [\text{Eq. 66}]$$

avec θ la fraction de sites recouverts à la température T.

b la constante d'activation de l'adsorption caractéristique du couple adsorbant/adsorbable.

P la pression de la phase gazeuse.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est caractérisée par une asymptote horizontale reflétant la formation de la monocouche à des pressions élevées correspondant à un taux de recouvrement proche de θ_0 .

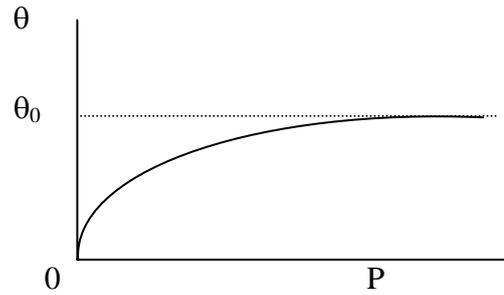


Figure 131 : Isotherme de Langmuir.

Expérimentalement, en déterminant la quantité de molécules adsorbées à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire :

$$n^a = \frac{n_m \times bP}{1 + bP} \quad [\text{Eq. 67}]$$

avec n_m le nombre de moles nécessaire pour aboutir à la monocouche.

La relation précédente peut également s'exprimer sous la forme :

$$\frac{P}{n^a} = \frac{1}{n_m} \times P + \frac{1}{n_m b} \quad [\text{Eq. 68}]$$

En traçant P/n^a en fonction de la pression, nous pouvons calculer le nombre de moles nécessaire à la formation de la monocouche ainsi que la valeur de l'énergie d'activation b à partir respectivement du coefficient directeur de cette droite et de l'ordonnée à l'origine.

➤ Le modèle Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Le modèle BET a étendu la théorie de Langmuir à plusieurs couches supposant que l'énergie de la première couche est différente de la seconde qui devient comme les suivantes égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable. Les autres hypothèses sont celles émises par Langmuir, à savoir pas interaction entre molécules adsorbées et existence d'un seul type de site d'adsorption.

La relation qui a donc été proposée par Brunauer, Emmett et Teller s'écrit :

$$\frac{n^a}{n_m} = \frac{C \frac{P}{P^o}}{1 - \frac{P}{P^o}} \times \frac{1 - (N+1)\left(\frac{P}{P^o}\right)^N + N\left(\frac{P}{P^o}\right)^{N+1}}{1 + (C-1)\left(\frac{P}{P^o}\right) - C\left(\frac{P}{P^o}\right)^{N+1}} \quad [\text{Eq. 69}]$$

C la constante BET traduisant l'affinité de l'adsorbable avec l'adsorbant

N le nombre de couches

n^a le nombre de molécules adsorbées

La théorie de Langmuir reste toutefois applicable sur chaque fraction de couches de la surface. Ainsi, on ramène le système constitué d'un ensemble de multicouches à une succession de systèmes formés de monocouche. Par exemple, on peut assimiler la couche n^a à la surface du solide sur laquelle la couche $n^a + 1$ est susceptible de venir se former.

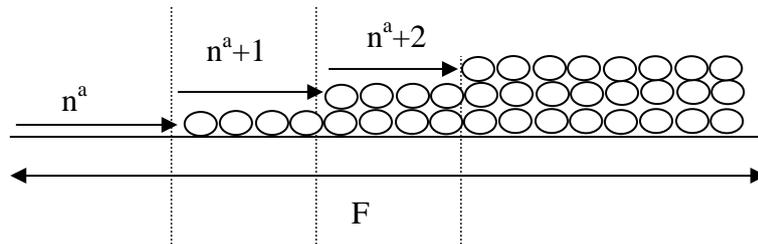


Figure 132 : Représentation de 3 couches adsorbées à la surface d'un solide.

La théorie BET, appliquée avec les hypothèses de départ citées précédemment est reconnue comme la méthode la plus répandue pour la détermination des surfaces spécifiques. Pour cela, il est recommandé dans un premier temps de calculer la quantité de molécules adsorbées nécessaires à la formation de la monocouche n_m à partir de la relation de la transformée BET (Equation 70).

$$\frac{\frac{P}{P^\circ}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P^\circ}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad [\text{Eq. 70}]$$

La constante C est une donnée proportionnelle à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 et à celle de la liquéfaction E_L de l'adsorbable à la température T d'adsorption.

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad [\text{Eq. 71}]$$

Hill [160] a montré que la constant BET C permet d'estimer la fraction de surface non recouverte θ_F à la monocouche calculée.

$$\theta_F = \frac{(C^{1/2} - 1)}{(C - 1)} \quad [\text{Eq. 72}]$$

On constate finalement que θ_F tend vers zéro uniquement lorsque C tend vers l'infinie. Par conséquent la formation de monocouche uniforme en physisorption est une notion très simpliste. Pour un C égal à 100, par exemple, on a alors 9,1% de la surface à la monocouche qui n'est pas recouverte.

Toutefois bien que le modèle BET soit fondé sur des hypothèses restrictives, il est très souvent appliqué pour la détermination des surfaces spécifiques.

Connaissant la valeur de l'aire occupée par une molécule d'adsorbable σ adsorbée à la monocouche, il est possible de calculer la surface spécifique de l'adsorbant S_{sp} .

$$S_{sp} = \sigma \times n_m \quad [\text{Eq. 73}]$$

Emmet et Brunauer [18] ont estimé que pour un empilement hexagonal compact de sphères, la valeur moyenne de la surface occupée par une molécule de gaz σ est donnée par :

$$\sigma = 1,091 \times \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{2/3} \quad [\text{Eq. 74}]$$

avec M la masse molaire de l'adsorbable

ρ sa masse volumique

N nombre d'Avogadro

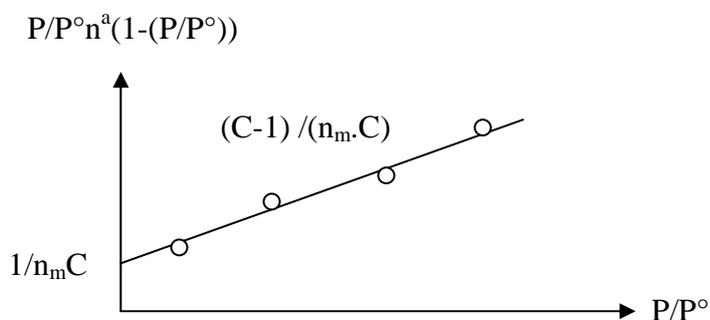
Cette notion de surface d'aire moléculaire est très importante car elle joue un rôle prépondérant dans la détermination des surfaces spécifiques des solides. Il a été démontré très clairement que la nature des interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant ainsi que la température et la structure de la surface du solide peuvent influencer la valeur des aires d'adsorption de molécules d'adsorbable [161].

Le tableau 29 témoigne des différentes valeurs observées dans la littérature.

Tableau 29 : Aires moléculaires de quelques molécules [3, 155].

Adsorbable	Température (K)	Aires de molécules sondes (nm ²)		
		littérature	Calculée	Valeur courante
azote	77	0,13-0,20	0,162	0,162
argon	77	0,10-0,19	0,138	0,138
krypton	77	0,14-0,24	0,152	0,202
xenon	77	0,16-0,25	0,168	0,170
oxygène	77	0,13-0,20	0,141	0,141
Dioxyde de carbone	195	0,14-0,22	0,163	0,210
n-butane	273	0,32-0,53	0,321	0,430
benzene	293	0,25-0,51	0,307	0,430
Eau ²¹	298	0,10-0,15	0,102	0,105

Expérimentalement, à partir du tracé de la transformée BET (Equation 70), il est possible de remonter à n_m , à la constante C et par conséquent à la surface spécifique.

Figure 133 : Détermination de n_m et C.

Bien que très utilisé, le modèle BET n'est pas exempt de critiques. Notamment l'hypothèse de l'homogénéité énergétique de l'adsorbant limite la portée de ce modèle.

De même il est peu probable que la chaleur d'adsorption de la deuxième couche soit égale à celle de la condensation. Il est raisonnable d'imaginer que pour les « premières » couches adsorbées, l'influence de la surface va aller en diminuant pour finalement devenir négligeable (les couches supérieures présentant une structure semblable à celle du liquide).

➤ **Le modèle t de de Boer (1965)**

Dans le cadre du modèle BET, on considère que la formation d'une couche multimoléculaire est permise malgré la présence de pores. Cette condition implique que ces pores soient suffisamment larges, ce qui est le cas pour des adsorbants macroporeux ou mésoporeux.

Si le solide est microporeux, la méthode t de de Boer donne une aire externe $a(t)$ différente de celle obtenue en BET. Cette différence représente la surface liée à la microporosité.

Par conséquent à partir du modèle t de de Boer, il est permis de remonter à la surface externe de tous les adsorbants. Les hypothèses du modèle émises sont :

- Chaque couche est monomoléculaire
- Chaque couche adsorbée a la même épaisseur et est supposée liquide

Expérimentalement, cela consiste :

Dans un premier temps à comparer les épaisseurs t de couches adsorbées sur deux solides, celui étudié et celui pris comme référence. On entend par référence un solide non poreux.

Harkins et Jura ont proposé une relation reliant l'épaisseur t' de la couche multimoléculaire à la pression relative :

$$t' = \left[\frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P^\circ}\right)} \right]^{1/2} \quad [\text{Eq. 75}]$$

Dans un second temps, à tracer l'isotherme d'adsorption en fonction de la variable t' .

Trois cas sont susceptibles d'être rencontrés :

- Soit le solide est macroporeux. La différence entre la surface obtenue en appliquant le modèle BET ou la méthode t est nulle. La transformée t est alors une droite dont la pente $s(t)$ est proportionnelle à l'aire externe :

$$s(t') = \frac{V^l \times \rho^l}{M \times t} = a(t) \times \frac{\rho^l}{M} \quad [\text{Eq. 76}]$$

avec $a(t')$ la surface externe, V^l le volume d'adsorbable liquide

ρ^l la densité de l'adsorbable liquide et M la masse molaire de l'adsorbable

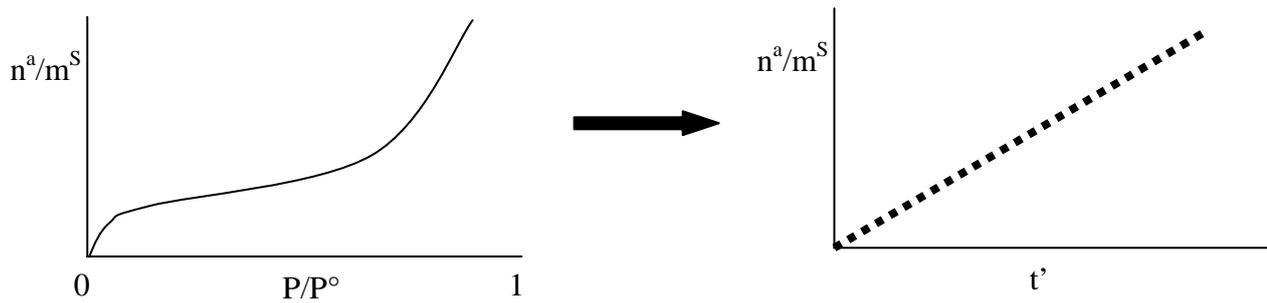


Figure 134 : Isotherme d'adsorption et courbe transformée t de solides non poreux.

- Soit le solide est mésoporeux, la différence de surface suivant le modèle appliqué n'est plus nulle mais reste toutefois faible. La courbe transformée t comprend une partie linéaire pour les faibles épaisseurs et un plateau représentatif de la condensation capillaire à des fortes pressions relatives. Le coefficient directeur de la partie linéaire permet comme dans le cas d'adsorbants non poreux de remonter à la surface externe.

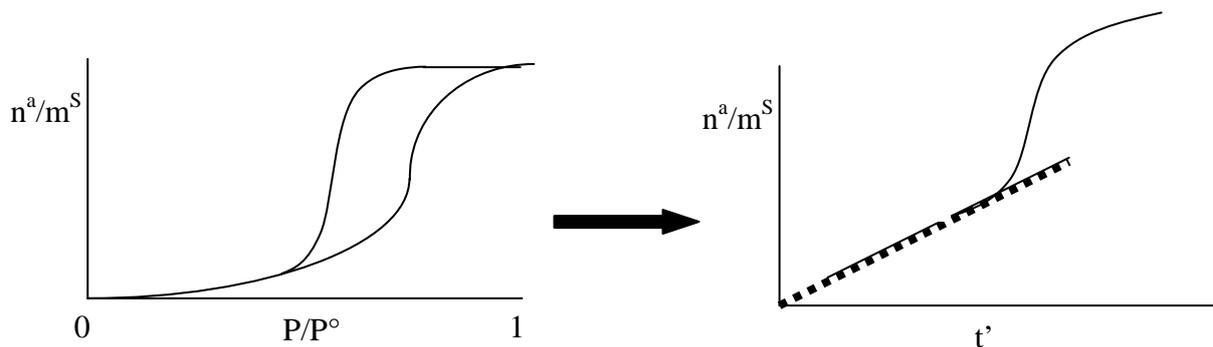


Figure 135: Isotherme d'adsorption et courbe transformée t de solides mésoporeux.

- Soit le solide est microporeux, dans ce cas précis il peut y avoir une grande différence entre la surface déterminée avec le modèle BET et avec la méthode t de de Boer. On observe alors une courbe transformée qui ne passe pas par l'origine et qui tend vers une asymptote quasi horizontale. La pente de cette droite comme précédemment nous donne accès à la surface externe du solide.

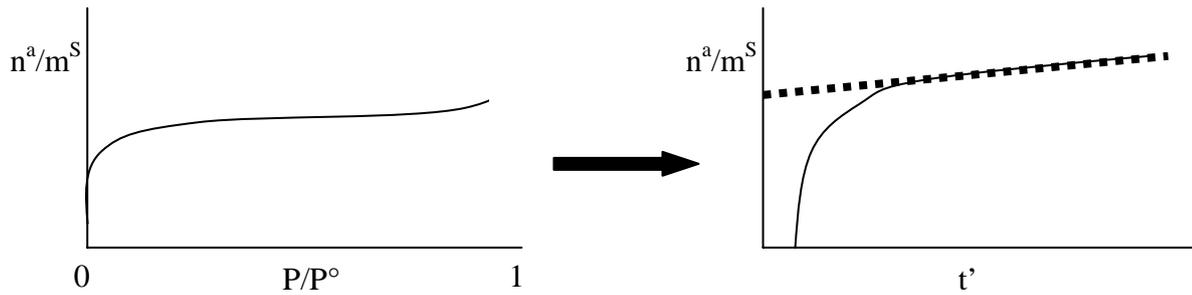


Figure 136 : Isotherme d'adsorption et courbe transformée t de solides microporeux.

➤ **Le modèle GAB de Guggenheim, Anderson, de Boer**

Ce modèle mathématique est très utilisé pour la détermination d'isotherme d'adsorption d'eau sur des produits agroalimentaire [162]. Il a été d'ailleurs reconnu comme le meilleur modèle pour de tels solides au congrès international sur les propriétés de l'eau en 1983 (IOPOW).

Il s'écrit :

$$m' = \frac{C_1 k m_0 \frac{P}{P^o}}{(1 - k \frac{P}{P^o})(1 - k \frac{P}{P^o} + C_1 k \frac{P}{P^o})} \quad [\text{Eq. 77}]$$

avec m' la quantité d'eau adsorbée

m_0 la quantité d'eau adsorbée à la monocouche

C_1 et k des constantes

L'équation de GAB est souvent exprimée sous forme polynomiale facilitant ainsi sa résolution.

$$\frac{P}{P^o m'} = k m_0 \left(\frac{1}{C_1} - 1 \right) \left(\frac{P}{P^o} \right)^{0,5} + \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{2}{C_1} \right) \left(\frac{P}{P^o} \right) + \frac{1}{m_0 C_1} \quad [\text{Eq. 78}]$$

L'équation du modèle GAB peut être également résolue par régression non linéaire.

➤ **Modèle de Freundlich (1926)**

Le modèle de Freundlich fut l'un des premiers à être utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption.

Ce modèle sans fondement théorique mais strictement empirique relie les quantités adsorbées d'adsorbable en fonction de la pression de l'adsorbable par :

$$n^a = fP^{\frac{1}{z}} \quad [\text{Eq. 79}]$$

avec z ($z < 1$) et f des constantes

En traçant $\ln(n^a)$ en fonction de $\ln(P)$, on peut déterminer expérimentalement la constante k et z caractéristiques du couple adsorbable-adsorbant.

$$\ln(n^a) = \frac{1}{z} \ln(P) + \ln(f) \quad [\text{Eq. 80}]$$

Ce modèle s'applique uniquement pour des taux de recouvrement moyen. En effet l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite d'adsorption pour des pressions élevées.

Cette liste de modèles d'adsorption qui vient d'être exposée est loin d'être exhaustive. D'autres modèles comme celui de Polanyi, de Dubinin-Radushkevich, de Fowler-Guggenheim existent mais ne seront pas développés dans cette étude.

LA THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION

L'approche thermodynamique d'un système à l'équilibre peut s'appliquer aux phénomènes d'adsorption. La phase adsorbée sur l'adsorbant est alors considérée comme une phase distincte. L'adsorbant quant à lui est supposé thermodynamiquement inerte. En effet ses propriétés thermodynamiques et géométriques sont supposées indépendantes de la pression et de la température de la phase gaz ainsi que de la concentration de molécules adsorbées de l'adsorbable.

➤ **L'enthalpie libre d'adsorption**

En s'appuyant sur le modèle de Gibbs, à l'équilibre, si l'adsorption de molécules de gaz à la surface est réversible alors nous pouvons écrire que le potentiel chimique de

l'adsorbable μ_G est égal à celui du potentiel chimique de cette surface μ_S recouverte de la phase adsorbée.

$$\mu_G = \mu_S \quad [\text{Eq. 81}]$$

En émettant que le gaz se comporte comme un gaz parfait alors le potentiel chimique de ce dernier peut s'écrire :

$$\mu_G = \mu_G^\circ + RT \ln(P / P^\circ) \quad [\text{Eq. 82}]$$

où μ_G° est le potentiel chimique de la phase gaz dans son état standard et P° la pression de référence.

L'équation 81 peut donc s'écrire :

$$\mu_G = \mu_S = \mu_G^\circ + RT \ln(P / P^\circ) \quad [\text{Eq. 83}]$$

Le potentiel chimique de la phase adsorbée peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln\left(\frac{a_S}{a_S^\circ}\right) \quad [\text{Eq. 84}]$$

avec a_S l'activité de la phase adsorbée

a_S° l'activité de la phase adsorbée dans son état standard

μ_S° le potentiel chimique de la surface dans son état standard

A partir des équations 83 et 84 nous pouvons donc écrire :

$$\mu_S^\circ - \mu_G^\circ = RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ} \times \frac{a_S^\circ}{a_S}\right) \quad [\text{Eq. 85}]$$

Or, l'enthalpie libre G est reliée au potentiel chimique par la relation suivante :

$$\Delta\mu_i^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G_i^\circ}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P} \quad [\text{Eq. 86}]$$

Par conséquent, la variation d'enthalpie libre d'adsorption d'une mole de composé i est égale:

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta\mu_i^\circ = \mu_{iS}^\circ - \mu_{iG}^\circ = RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ} \times \frac{a_S^\circ}{a_S}\right) \quad [\text{Eq. 87}]$$

où la constante d'adsorption à l'équilibre est égale à :

$$K' = \left(\frac{P^\circ}{P_i} \times \frac{a_S}{a_S^\circ} \right) \quad [\text{Eq. 88}]$$

Donc l'équation 87 peut également s'exprimer de la manière suivante:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(K') \quad [\text{Eq. 89}]$$

➤ Les enthalpies d'adsorption

Les chaleurs d'adsorption donnent de précieuses informations sur la nature de la surface du solide étudiée ainsi que sur la phase adsorbée.

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} = \frac{-H}{T^2} \quad [\text{Eq. 90}]$$

A concentration de molécules adsorbées constante et en employant la relation de Gibbs-Helmholtz [équation 90], à partir de l'équation 82 nous pouvons en déduire que :

$$\frac{-H_s}{T^2} = \frac{-H^{\circ}_G}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad [\text{Eq. 91}]$$

Or pour un gaz parfait l'enthalpie molaire partielle H°_G est égale à l'enthalpie molaire H_G .

On appelle communément l'enthalpie isostérique d'adsorption $-\Delta H_s$ la différence des enthalpies molaire en phase gaz et molaire en phase adsorbée. Par conséquent, on en déduit de l'équation 91 que :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q = \frac{H_G - H_s}{RT^2} = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad [\text{Eq. 92}]$$

Si la chaleur capacitive de l'adsorbable adsorbé est peu différente de celle de l'adsorbable non adsorbé (phase gaz) alors l'enthalpie isostérique d'adsorption est indépendante de la température. Cela nous amène à intégrer directement la relation 92 pour donner :

$$\frac{-\Delta H_s}{RT} = \ln(P) + C^{ST} \quad [\text{Eq. 93}]$$

En traçant $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ nous obtenons une isostère d'adsorption donc la pente de cette isostère est proportionnelle à l'enthalpie isostérique d'adsorption.

Ces enthalpies d'adsorption nous renseignent sur les interactions que peuvent échanger un couple adsorbable /adsorbant ainsi que sur l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

Sur les figures 137 et 138 sont représentées les variations des enthalpies d'adsorption sur des solides de constitutions différentes. On constate que la nature des cations contribue fortement à la variation de ces enthalpies.

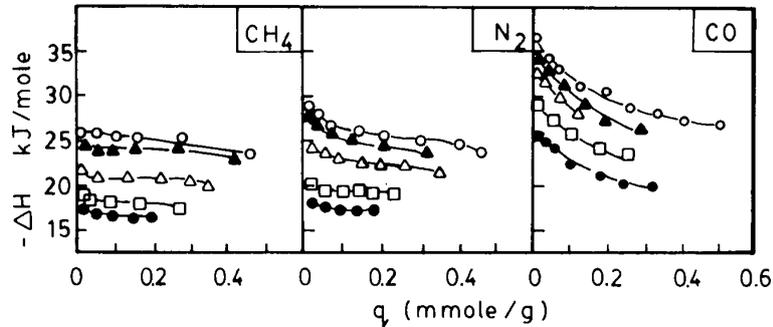


Figure 137 : Variation des chaleurs d'adsorption sur différentes NaCa A zéolites (• NaA ; □ 30% Ca-NaA ; △ 46% Ca-NaA ; ▲ 85% Ca-NaA ; o CaA). [163]

Pour un solide énergétiquement homogène, on remarque pour des taux de recouvrement faibles de molécules apolaires que les enthalpies d'adsorption ne varient pas. Par contre à des taux de recouvrement proches de la saturation, une légère variation des enthalpies d'adsorption est constatée (figure 138).

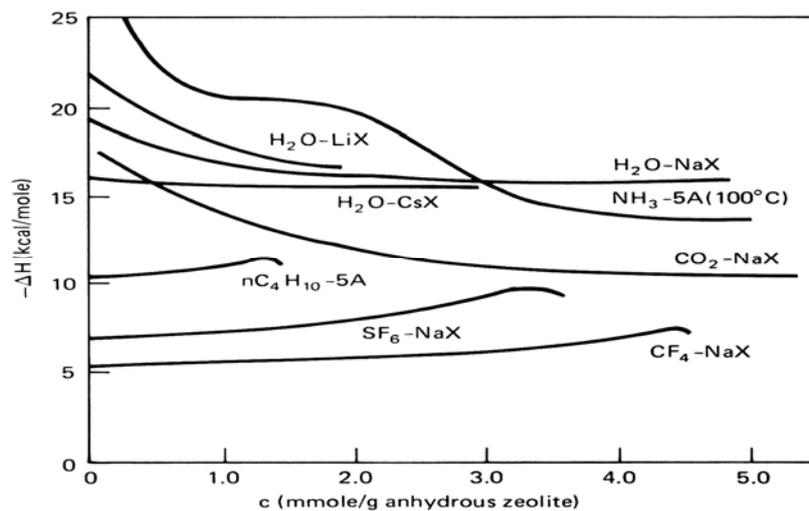


Figure 138 : Variation des enthalpies isostériques d'adsorption sur différents solides à différents taux de recouvrement de molécules polaires et apolaires. [163]

Toutefois il existe beaucoup plus de solides énergétiquement hétérogènes qu'homogènes. La notion de couple adsorbable/adsorbant est alors très importante. En effet,

suivant la nature de l'adsorbable, la surface du solide étudié peut avoir deux « visages » antagonistes.

Par exemple si le solide possède en surface des sites très énergétiques mais uniquement accessibles par des petites molécules alors le solide pourra :

-soit avoir un caractère énergétique hétérogène si l'on utilise un adsorbable constitué de petites molécules.

-soit un caractère homogène si les molécules de l'adsorbable sont grosses. Elles auront tendance à moyenniser les potentiels d'interactions.

Les enthalpies d'adsorption contribuent fortement à la quantification des interactions qui peuvent être échangées lors de phénomènes d'adsorption.

Par contre, cela ne nous informe en rien de l'orientation des molécules adsorbées. Pour essayer de comprendre comment s'adsorbent alors les molécules de gaz, il est possible d'étudier les entropies d'adsorption.

➤ Les entropies d'adsorption

Pour un système à pression et température constante, la fonction de Gibbs s'écrit :

$$G = H - TS \quad [\text{Eq. 94}]$$

En appliquant l'équation 94 à l'équation 81 on peut également démontrer qu'à l'équilibre :

$$S_s - S_G = \frac{H_s - H_G}{T} = \frac{\Delta H_s}{T} \quad [\text{Eq. 95}]$$

De plus l'entropie molaire partielle d'un gaz parfait est donnée par la relation suivante :

$$S_G = S_G^\circ - R \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad [\text{Eq. 96}]$$

avec S_G° l'entropie molaire dans son état standard à pression P°

Par conséquent, en appliquant les relations 95 et 96, la variation de l'entropie d'adsorption peut s'écrire :

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_s}{T} - R \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \frac{\Delta H_s}{T} - \frac{\Delta G_{ads}}{T} \quad [\text{Eq. 97}]$$

A partir de l'équation précédente, on vérifie bien que l'adsorption est un phénomène exothermique. En effet, l'adsorption est un phénomène spontané ($\Delta G < 0$) où les molécules de gaz adsorbées ont tendance à s'organiser à la surface du solide. Cette diminution du désordre se traduit par une diminution de l'entropie ($\Delta S < 0$). Par conséquent, on a bien une variation de l'enthalpie d'adsorption négative reflétant l'exothermicité du phénomène.

Comme on vient de le voir, la détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption permet de quantifier les interactions échangées entre l'adsorbable et l'adsorbant, d'estimer l'hétérogénéité énergétique de la surface mais aussi de prévoir la conformation que prennent les molécules d'adsorbable lorsque ces dernières s'adsorbent sur le solide.

LISTE DES MOLECULES POLAIRES COMMUNEMENT
UTILISE EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE
POUR LA CARACTERISATION DES INTERACTIONS

ACIDE BASE [164]

Probe	Character	AN (kcal/mol)	DN (kcal/mol)
Water	amphoteric	15.1	18.0
Acetic acid	amphoteric	14.2	
Methanol	amphoteric	12.0	20
Ethanol	amphoteric	10.3	19
Formamide	amphoteric	9.3	24
<i>n</i> -Butanol	acidic (s)	9.1	
Chloroform	acidic (m)	5.4	0
Acetonitrile	amphoteric	4.7	14.1
Nitromethane	acidic (m)	4.3	2.7
Dichloromethane	acidic (m)	3.9	0
Dimethylsulfoxide	amphoteric	3.1	29.8
Acetone	amphoteric	2.5	17.0
Dichloroethane	acidic (w)	1.8	
Methylacetate	amphoteric	1.6	16.5
Ethylacetate	amphoteric	1.5	17.1
Diethylether	amphoteric	1.4	19.2
Carbon tetrachloride	apolar	0.7	0
Tetrahydrofuran	basic (m)	0.5	20.0
Benzene	apolar	0.17	0.1
Pyridine	basic (m)	0.14	33.1
Benzonitrile	basic (w)	0.06	11.9
Dioxane	basic (w)	0	14.8
<i>t</i> -Butylamine	basic (s)	0	57.5
Diethylamine	basic (s)	0	58.0
Triethylamine	basic (s)	0	61.0

EQUATION BILAN MASSIQUE D'UNE COLONNE

CHROMATOGRAPHIQUE

Hypothèses des conditions « idéales » en chromatographie :

- La température de la colonne est constante et uniforme sur toute sa longueur
- Il existe un équilibre à tout instant entre les phases adsorbée et adsorbante
- L'adsorbable a la même vitesse que le gaz vecteur
- La diffusion longitudinale est négligeable

➤ **Démonstration :**

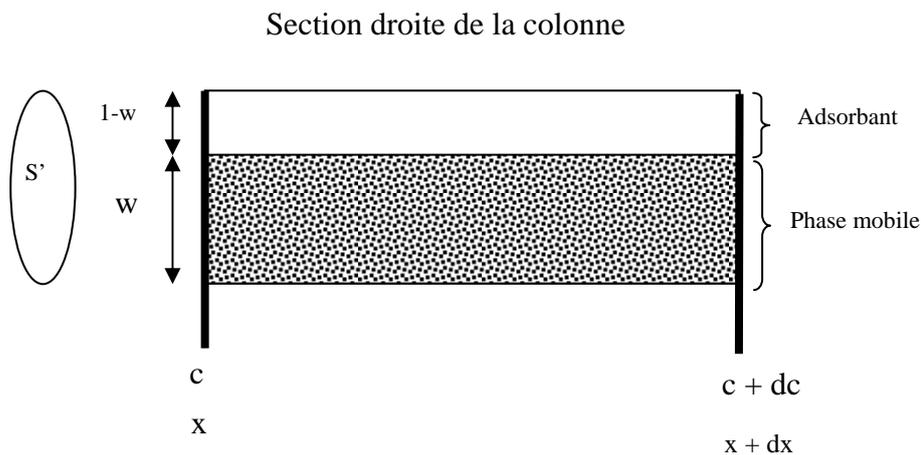


Figure 139 : Schématisation d'une colonne.

On envoie une phase mobile constituée d'un gaz vecteur et d'un adsorbable à un débit D_s avec la concentration de l'adsorbable variant entre l'entrée et la sortie de la colonne.

On pose :

S' la section droite de la colonne (en cm^2)

c la concentration massique de l'adsorbable par unité de volume (en g/cm^3)

t le temps (en seconde)

dx la longueur d'une section de la colonne (en cm)

w la section droite non remplie par l'adsorbant

n' la masse d'adsorbable adsorbé par unité de volume (g/cm^3)

Pour une partie de la colonne de longueur dx , la phase mobile correspond à un volume égal à :

$$w.S'.dx \quad [\text{Eq. 98}]$$

De même, le volume de l'adsorbant pour ce segment de colonne est donné par :

$$(1-w).S'.dx \quad [\text{Eq. 99}]$$

La variation de la concentration de l'adsorbable dans la phase mobile le long du segment dx induit une variation de masse du soluté entre l'entrée et la sortie de la section égale à :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx.Ds.dt \quad [\text{Eq. 100}]$$

La masse de soluté adsorbé par unité de volume dans la section dx croit de :

$$\left(\frac{\partial n'}{\partial t}\right)_x dt.S'.(1-w)dx \quad [\text{Eq. 101}]$$

De même la masse de soluté dans la phase mobile croit sur la section dx de :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x dt.S'.w.dx \quad [\text{Eq. 102}]$$

Des équations 100, 101 et 102, il est possible d'écrire l'équation bilan de la section droite de la colonne :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx.Ds.dt = \left(\frac{\partial n'}{\partial t}\right)_x dt.S'.(1-w)dx + \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x dt.S'.w.dx \quad [\text{Eq. 103}]$$

Soit après simplification :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t Ds = \left(\frac{\partial n'}{\partial t}\right)_x S'.(1-w) + \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x S'.w \quad [\text{Eq. 104}]$$

D'après les hypothèses de départ, la diffusion longitudinale du soluté à l'intérieur de la colonne est considérée comme négligeable et l'équilibre d'adsorption est donc établi instantanément :

$$dn' = \left(\frac{\partial n'}{\partial c} \right)_{x,t} dc \quad [\text{Eq. 105}]$$

D'après les équations 104 et 105, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial n'}{\partial c} \times \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x \cdot (1-w) \cdot S' = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t Ds - \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x S' \cdot w \quad [\text{Eq. 106}]$$

Soit encore :

$$\left(\frac{\partial n'}{\partial c} \right) = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t Ds - \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x S' \cdot w}{\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x \cdot (1-w) \cdot w} \quad [\text{Eq. 107}]$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $\frac{\partial x}{\partial c}$, on obtient :

$$dn' = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial x} \times \frac{\partial x}{\partial c} \right)_t Ds - \left(\frac{\partial c}{\partial t} \times \frac{\partial x}{\partial c} \right)_x S' \cdot w}{\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x \times \left(\frac{\partial x}{\partial c} \right)_x \cdot (1-w) \cdot S'} dc \quad [\text{Eq. 108}]$$

En simplifiant, l'équation 108 peut s'écrire :

$$dn' = \frac{Ds - \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_x S' \cdot w}{\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_x \cdot (1-w) \cdot S'} dc \quad [\text{Eq. 109}]$$

En posant L la longueur de la colonne, $LS'(1-w)$ le volume d'adsorbant, m la masse d'adsorbant, V_0 le volume libre de la colonne et V le volume de la phase mobile passée jusqu'à l'apparition du front avec :

$$V = \frac{LDs}{\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_c} \quad [\text{Eq. 110}] \quad \text{et} \quad V_0 = L \cdot w \cdot S' \quad [\text{Eq. 111}]$$

L'équation 109 devient :

$$dn' = \frac{D_s - \frac{D_s L}{V} \cdot S' \cdot w}{\frac{D_s L}{V} \cdot (1-w) \cdot S'} dc = \frac{V - L \cdot S' \cdot w}{L \cdot (1-w) \cdot S'} dc = \frac{(V - V_0)}{V_{\text{adsorbant}}} dc \quad [\text{Eq. 112}]$$

Puisque par définition n' et c sont ramenés à l'unité de volume on a :

$$\text{donc } \frac{dn_1^a}{dc} = (V - V_0) = V_N = \frac{dn_1^a}{dP} RT \quad [\text{Eq. 113}]$$

Avec $dn_1^a = dn' \times V_{\text{adsorbant}}$

Or d'après l'équation 113, en injectant de faibles quantités de molécules sondes afin de négliger la variation de débit due à la vaporisation du soluté, supposé se comporter comme un gaz parfait, l'équation fondamentale de la CGI CF par unité de masse d'adsorbant s'écrit :

$$\left(\frac{dn_{m'}^a}{dP} \right)_{L,t_R} = \frac{D_C \cdot t_N}{m^S \cdot R \cdot T} \quad [\text{Eq. 114}]$$

avec $n_{m'}^a = \frac{n_1^a}{m^S}$ la masse de soluté adsorbée par gramme de solide

La quantité d'adsorbable adsorbé peut donc s'écrire par unité de masse d'adsorbant à partir de l'équation 114 :

$$n_{m'}^a = \frac{D_C}{m^S R T} \int_0^P t_N dP = \frac{D_C}{m^S} \int_0^c (t_R - t_0) dc \quad [\text{Eq. 115}]$$

L'humidité est un facteur souvent négligé qui a la particularité d'influencer un certain nombre de processus physicochimiques. Sa connaissance et sa maîtrise jouent un rôle clé dans de nombreux secteurs comme le confort thermique dans l'habitat, le stockage des aliments, ou la stabilité de produits pharmaceutiques. Le besoin de contrôler l'humidité dans les gaz se rencontre donc dans un grand nombre d'installations industrielles et de laboratoires.

La mesure de l'humidité dans un gaz fait intervenir différents paramètres, parmi lesquels la concentration en vapeur d'eau, le rapport de mélange, la température de rosée, la température humide ou bien encore l'humidité relative. Nous rappellerons ici les définitions des principaux paramètres utilisés en pratique, les relations qui permettent de passer de l'un à l'autre et nous présenterons également le principe des générateurs d'humidité.

LES PRINCIPAUX PARAMETRES HYGROMETRIQUES

On considère un volume de gaz humide V à la température T . Un gaz humide est constitué de deux composantes, la vapeur d'eau et le gaz sec, il peut être défini à partir de trois paramètres : la pression, la température et la fraction molaire de ces deux constituants.

Les fractions molaires du gaz sec x_G et de la vapeur d'eau x_V s'écrivent :

$$x_G = \frac{n_G}{n_G + n_V} \quad [\text{Eq. 116}] \quad \text{et} \quad x_V = \frac{n_V}{n_V + n_G} \quad [\text{Eq. 117}]$$

où n_G et n_V sont respectivement les nombres de moles de gaz sec et de vapeur d'eau

La masse m de gaz humide contenu dans ce volume est la somme de la masse de gaz sec m_G et m_V de vapeur d'eau.

$$m = m_G + m_V \quad [\text{Eq. 118}]$$

La pression totale P est également la somme des pressions partielles P_G du gaz sec et P_V de la vapeur d'eau.

$$P = P_G + P_V \quad [\text{Eq. 119}]$$

➤ **Le rapport de mélange ou humidité absolue**

Par définition, le rapport de mélange également appelé humidité absolue est le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse de gaz sec. Ce rapport est indépendant de la température et de la pression.

$$Y = \frac{m_V}{m_G} \quad [\text{Eq. 120}]$$

A partir des équations 117 et 120, on peut écrire que la fraction molaire x_V de la vapeur d'eau en fonction du rapport de mélange est égale :

$$x_V = \frac{Y}{Y + \delta} \quad [\text{Eq. 121}]$$

avec $\delta = \frac{M_V}{M_G}$ le rapport des masses molaires respectivement de la vapeur d'eau M_V et du gaz sec M_G

Dans un mélange de gaz parfaits, les pressions partielles sont proportionnelles aux fractions molaires du gaz et de la vapeur d'eau. La pression partielle de vapeur d'eau s'écrit en fonction de la fraction molaire de la vapeur d'eau et de la pression totale P sous la forme :

$$P_V = x_V \times P \quad [\text{Eq. 122}]$$

On écrit de même pour le gaz sec :

$$P_G = x_G \times P \quad [\text{Eq. 123}]$$

En combinant les équations 121 à 123, on peut exprimer l'humidité absolue en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau :

$$Y = \delta \times \frac{P_V}{P - P_V} \quad [\text{Eq. 124}]$$

➤ **La saturation**

Pour une pression et une température données, un gaz humide est dit saturé en vapeur d'eau, s'il existe un état d'équilibre indifférent entre la phase gazeuse (vapeur) et la phase condensée (liquide ou solide) à la même pression et à la même température. A la saturation, la quantité de vapeur d'eau contenue dans le gaz ne peut excéder une certaine valeur, au delà de laquelle toute quantité d'eau supplémentaire ne peut apparaître que sous la forme condensée (liquide ou solide suivant la température).

On définit alors la pression de vapeur saturante P_{sat} comme étant la pression de vapeur à l'équilibre à la saturation à une température donnée [165].

➤ **L'humidité relative**

Par définition, l'humidité relative hr est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à une température donnée [166].

$$hr = \frac{P_v}{P_{vsat}} \quad [\text{Eq. 125}]$$

Dans la pratique, on exprime l'humidité relative HR sous la forme d'un taux d'humidité relative donné par la relation :

$$HR = 100 \times hr = 100 \times \frac{P_v}{P_{vsat}} \quad [\text{Eq. 126}]$$

LES PROCEDES DE CONTROLES D'HUMIDITE

Au XVIII^{ème} siècle, les premiers générateurs d'humidité étaient très rudimentaires. Constitués d'une cloche étanche, on plaçait une éponge humide qui assurait la saturation de l'air présent sous cette cloche. L'utilisation de desséchants permettait de faire varier le taux d'humidité relative de la cloche.

Ces générateurs ont été améliorés au cours des siècles pour finalement aboutir aujourd'hui à des appareils très précis. Toutefois quel que soit le principe de fonctionnement de ces générateurs, ils ont tous en commun un certains nombre d'éléments comme un

saturateur, un thermostat et une chaîne de mesure de différents paramètres (comme la pression, les débits ou la température).

Le saturateur joue un rôle très important puisqu'il doit permettre en sortie de saturer le gaz en vapeur d'eau. Si l'échange entre la vapeur d'eau et la surface d'eau est complet, la pression de vapeur d'eau dans le saturateur est alors égale à la pression de vapeur saturante à la température du saturateur qui est elle-même égale à la température de rosée. Cette saturation en pratique se fait soit par barbotage soit par léchage.

Pour la plupart des générateurs d'humidité, le maintien en température est un paramètre primordial (puisque la pression de vapeur saturante et la température sont étroitement liées). Il est assuré en général par un bain thermostaté de dimension adaptée.

Pour pouvoir ensuite balayer une large gamme d'humidité, le gaz saturé en humidité peut alors soit être mélangé avec une proportion connue du même gaz sec (générateur à mélange) soit subir une variation de pression ou de température (voire les deux) qui concerne alors l'enceinte où l'expérience d'adsorption est réalisée.

Il est également possible de contrôler l'humidité d'un gaz par l'intermédiaire de solutions salines saturées (Annexe 14).

➤ Les générateurs à mélange

Ces générateurs fonctionnent en circuit ouvert. On envoie un gaz initial sec qui va être partagé en deux courants dont l'un va passer au travers du saturateur [167-168]. En sortie du saturateur, le gaz saturé en vapeur d'eau est mélangé avec le gaz sec pour donner suivant les débits relatifs des deux circuits, des taux d'humidité relatives variables et contrôlés. Ce genre de générateur exige cependant un haut niveau de maîtrise des débits et un gaz initial sec.

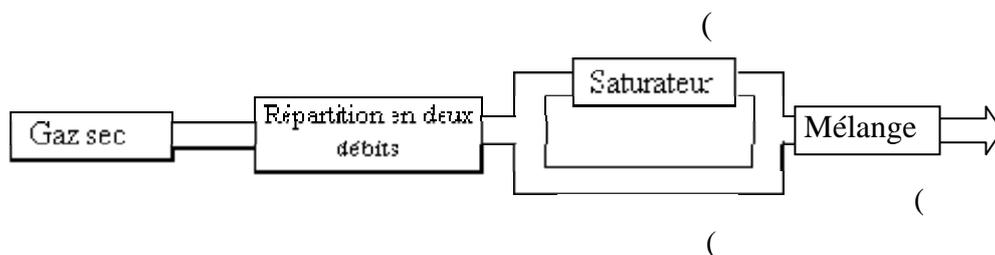


Figure 140 : Générateur à mélange.

En appliquant l'équation bilan sur ce générateur, on peut écrire :

$$\dot{m}_1 Y_1 + \dot{m}_2 Y_2 = (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) Y_3 \quad [\text{Eq. 127}]$$

avec \dot{m}_i le débit massique en i et Y_i l'humidité absolue en i

Si on considère que l'on est à température constante, alors :

$$Y_3 = \frac{(\dot{m}_1 Y_1 + \dot{m}_2 Y_2)}{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)} \quad [\text{Eq. 128}]$$

Si le gaz initial est sec on peut alors poser $Y_2 = 0$ donc l'humidité absolue en 3 est égale d'après l'équation 128 à :

$$Y_3 = \frac{\dot{m}_1 Y_1}{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)} \quad [\text{Eq. 129}]$$

L'humidité relative de ce générateur est donc égale à :

$$hr = \frac{P_V}{P_{vsat}} = \frac{Y_3}{Y_1} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad [\text{Eq. 130}]$$

Les incertitudes de ce genre de générateur sont essentiellement dues aux mesures de débit ainsi qu'au saturateur qui peut ne pas assurer une saturation parfaite en vapeur d'eau.

➤ Les générateurs à deux pressions

Ces générateurs consistent à saturer un gaz à une pression donnée et de le détendre, à température constante à une pression qui permet d'accéder à l'humidité relative souhaitée [167-168].



Figure 141 : Générateurs à deux pressions.

Si on considère que la température reste constante, l'humidité relative est donnée par la relation suivante :

$$hr = \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{Eq. 131}]$$

avec P_1 et P_2 les pressions respectivement dans le saturateur et dans la chambre.

Si la température n'est pas constante, il faut alors appliquer une correction dans le calcul de l'humidité relative :

$$hr = \frac{P_V(T_1)}{P_V(T_2)} \times \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{Eq. 132}]$$

avec T_1 et T_2 les températures respectivement dans le saturateur et la chambre.

Les incertitudes de ce type de générateur sont principalement liées à la qualité des prises de pressions et de températures.

➤ Les générateurs à deux températures

Le principe de ces générateurs est basé sur le réchauffement d'un gaz saturé en vapeur d'eau [167-168].

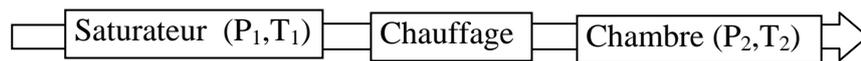


Figure 142 : Générateur à deux températures.

En raison des pertes de charges, la pression dans le saturateur P_1 est légèrement supérieure à celle dans la chambre P_2 .

Pour le calcul de l'humidité relative, il faut alors tenir compte de cette variation de pression :

$$hr = \frac{P_V(T_1)}{P_V(T_2)} \times \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{Eq. 133}]$$

Lovell [169] ont montré que les générateurs les plus adaptés pour contrôler l'humidité relative sont les générateurs à deux pressions et les générateurs à mélange qui présentent les plus

faibles incertitudes. De surcroît, ces deux types de générateurs d'humidité sont plus souples à utiliser et présentent des temps de mise en régime plus courts que le générateur à deux températures.

➤ **Les solutions salines**

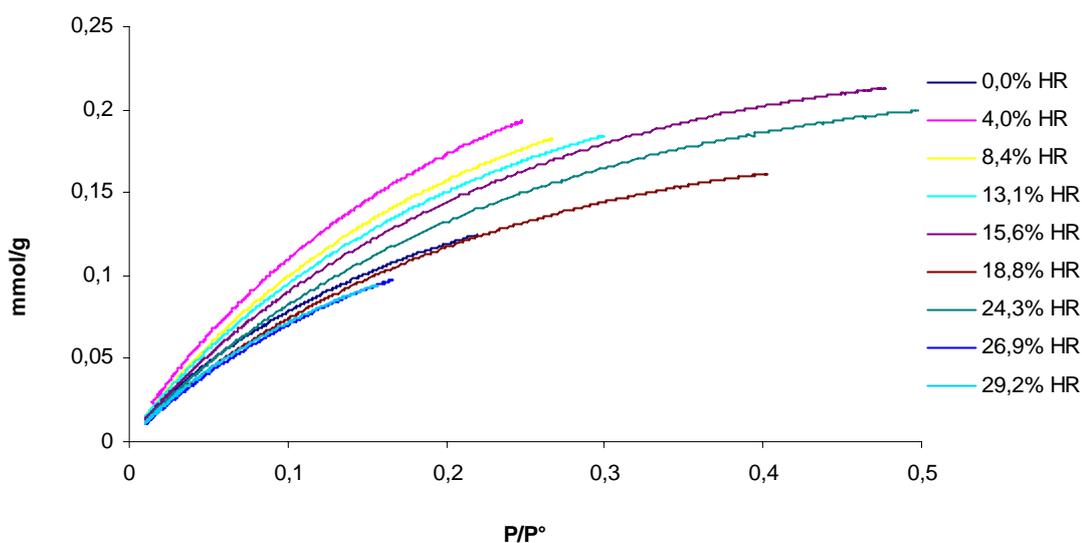
L'emploi de solutions salines saturées est largement répandu en tant que moyen pour parvenir ponctuellement à contrôler un taux d'humidité relative d'un gaz en raison de la facilité de mise en œuvre, d'utilisation et de leurs faibles coûts.

Cette méthode est basée sur l'état d'équilibre des phases solide liquide et gaz qui se traduit par le fait que la pression de vapeur d'eau au dessus de la surface du liquide d'une solution saturée ne dépend que de la température à pression constante : elle est inférieure à celle de l'eau pure et chaque sel suit sa propre loi d'évolution [170].

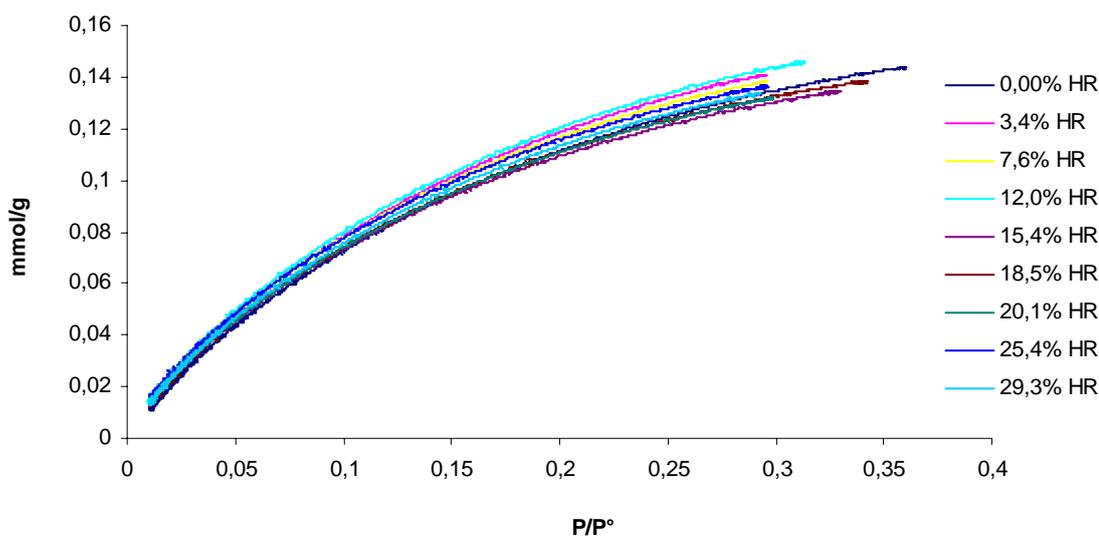
Pour un certain nombre de solutions salines saturées, le rapport entre la pression de vapeur au dessus de la solution en équilibre thermodynamique et la pression de vapeur saturante au dessus de l'eau pure reste constante quelle que soit la température. On parle alors dans ces cas précis de point fixe d'humidité relative.

La gamme d'humidité relative qu'il est possible d'atteindre est très large : elle peut varier de quelques pourcents à plus de 98 % d'humidité relative.

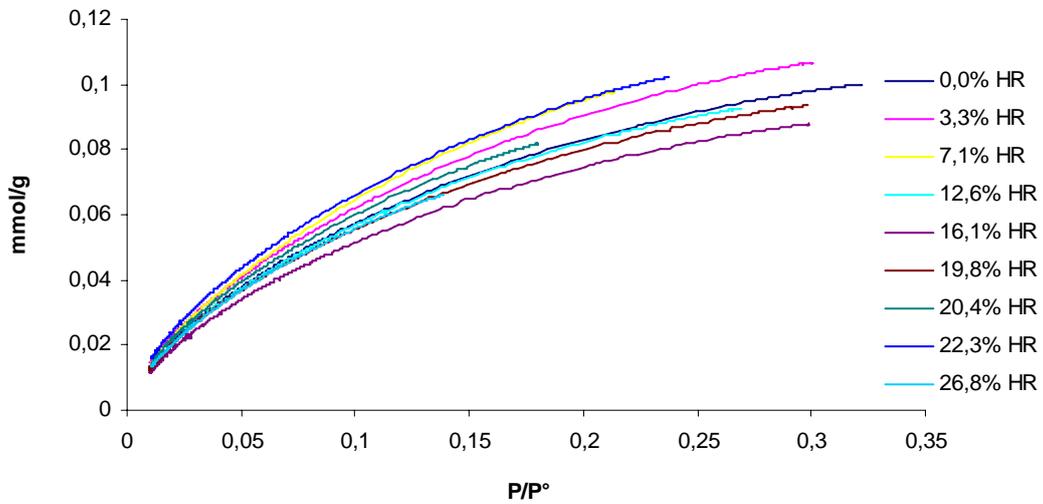
ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'OCTANE ET DE
L'ISOPROPANOL SUR LES SILICES S13, TMS90,
TMS44, TMS32 EN FONCTION DE L'HUMIDITE
RELATIVE DU GAZ VECTEUR A 35°C



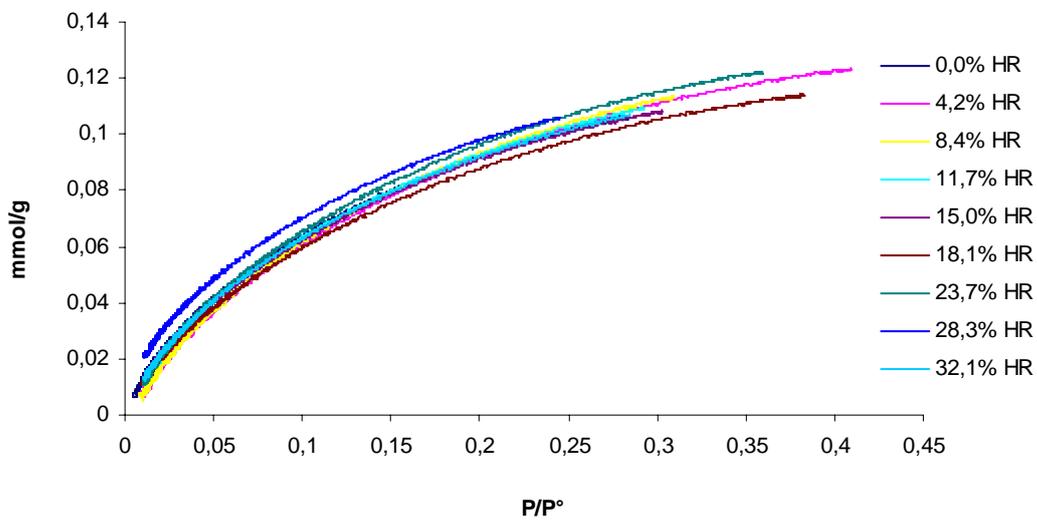
Isotherme d'adsorption d'octane sur la silice S13 à 35°C.



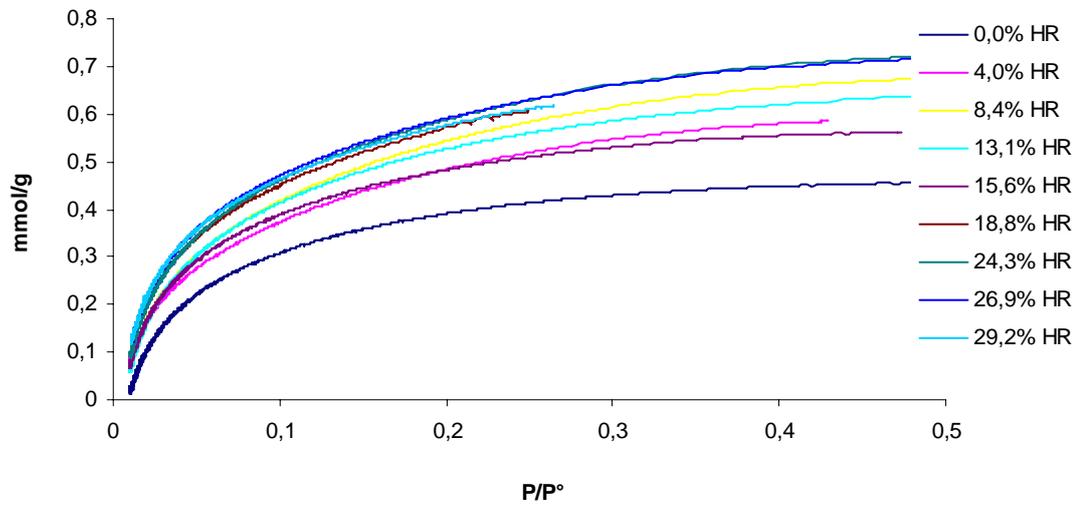
Isotherme d'adsorption de l'octane sur la silice TMS90 à 35°C.



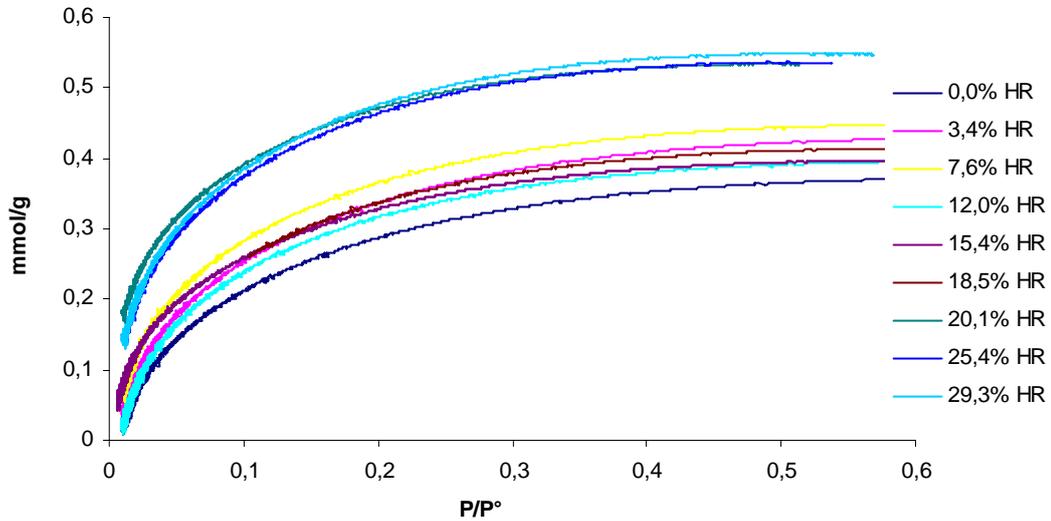
Isotherme d'adsorption de l'octane sur la silice TMS44.



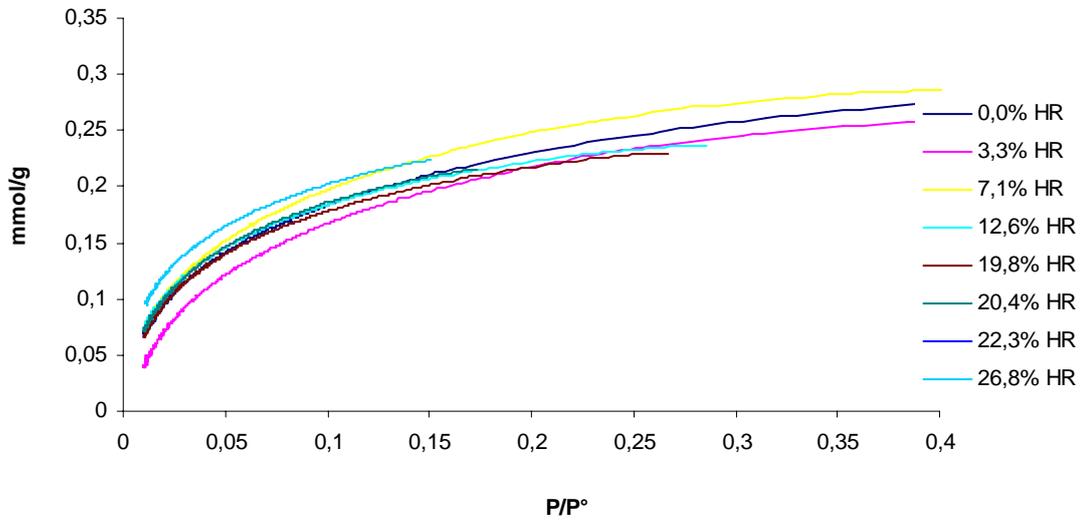
Isotherme d'adsorption de l'octane sur la silice TMS32.



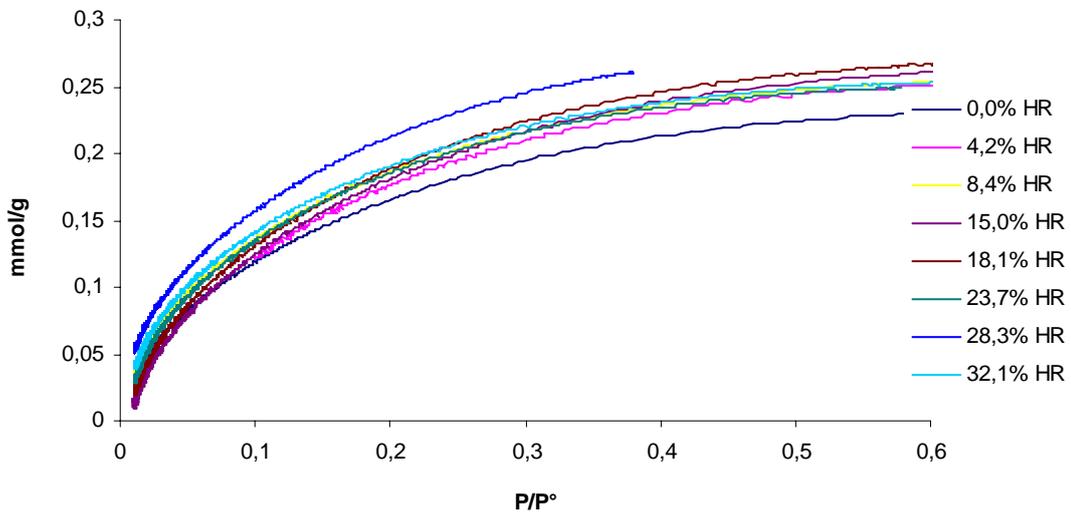
Isotherme d'adsorption de l'isopropanol sur la silice S13 à 35°C.



Isotherme d'adsorption de l'isopropanol sur la silice TMS90 à 35°C.

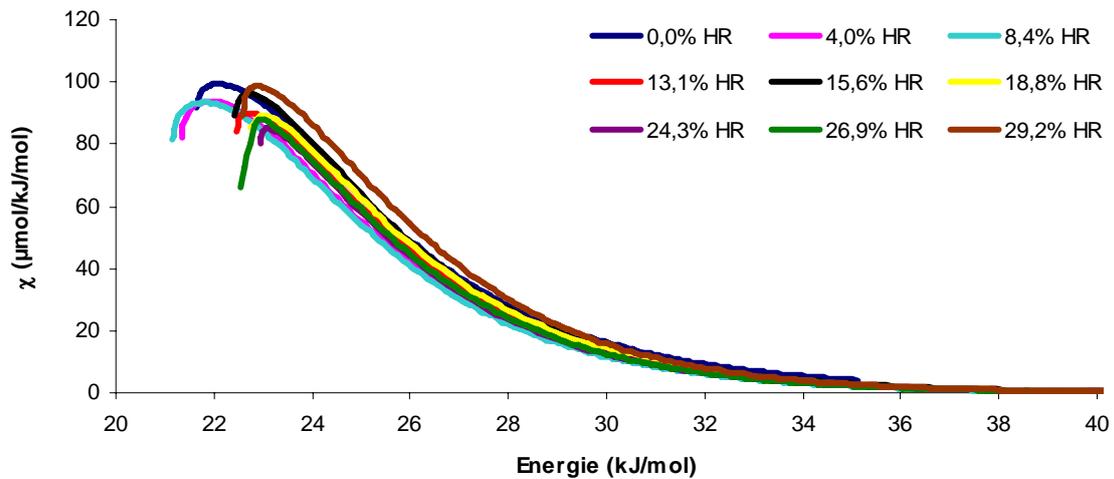


Isotherme d'adsorption de l'isopropanol sur la silice TMS44.

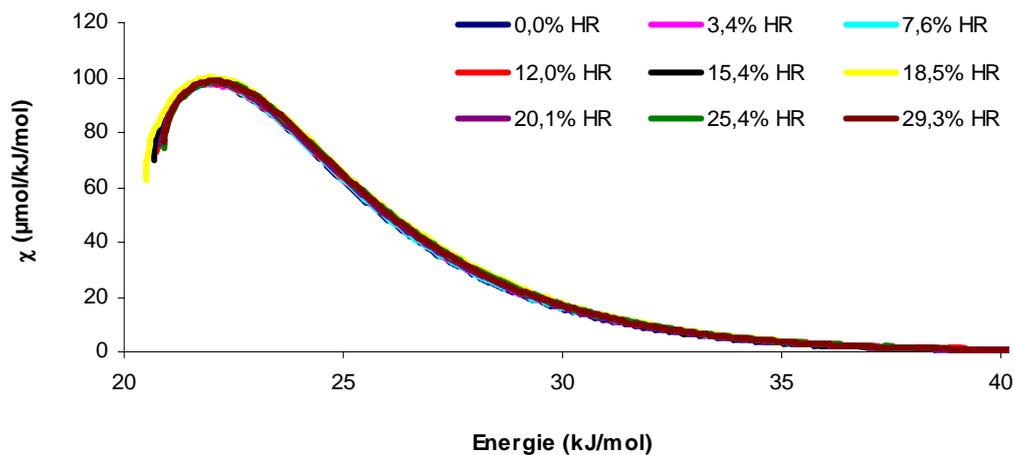


Isotherme d'adsorption de l'isopropanol sur la silice TMS32.

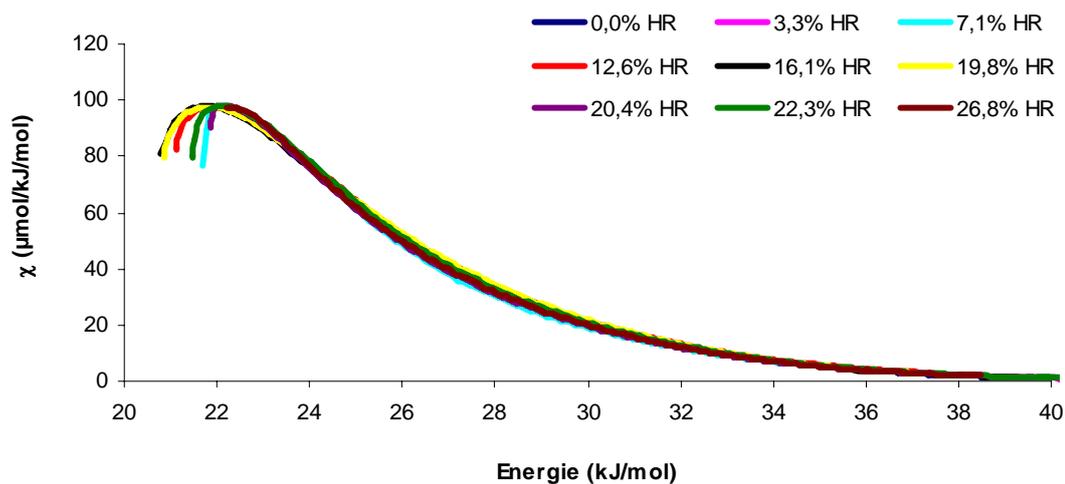
FONCTIONS DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES SITES
D'ADSORPTION DE L'OCTANE ET DE L'ISOPRONALO
SUR LES SILICES S13, TMS90, TMS44, TMS32 EN
FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE DU GAZ
VECTEUR A 35°C



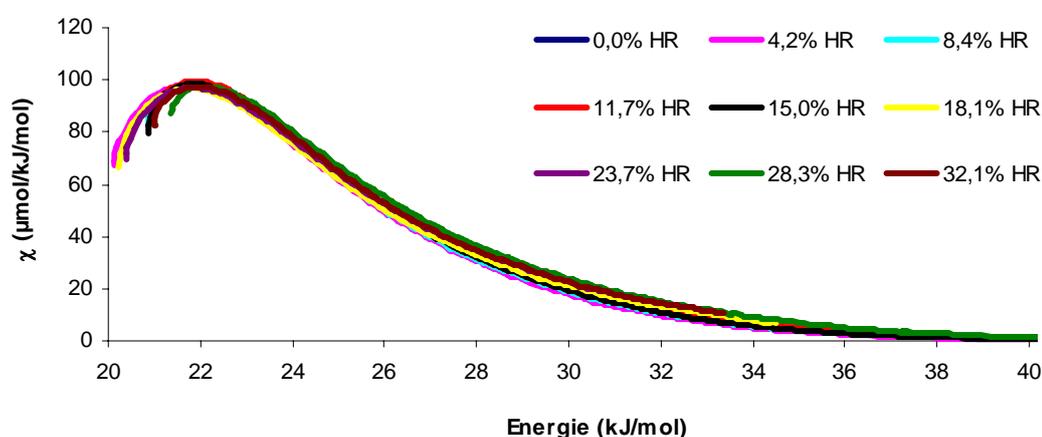
Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'octane (FDCA) sur la silice S13.



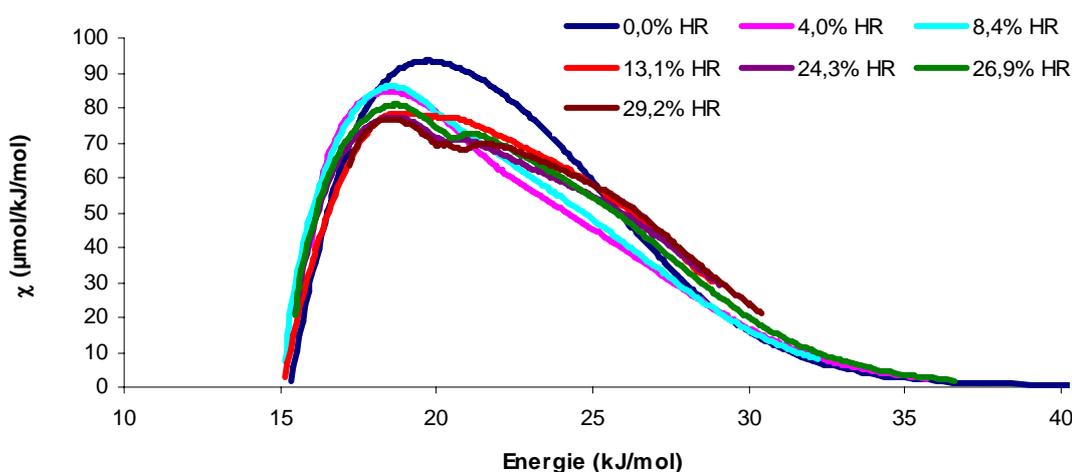
Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'octane (FDCA) sur la silice TMS90.



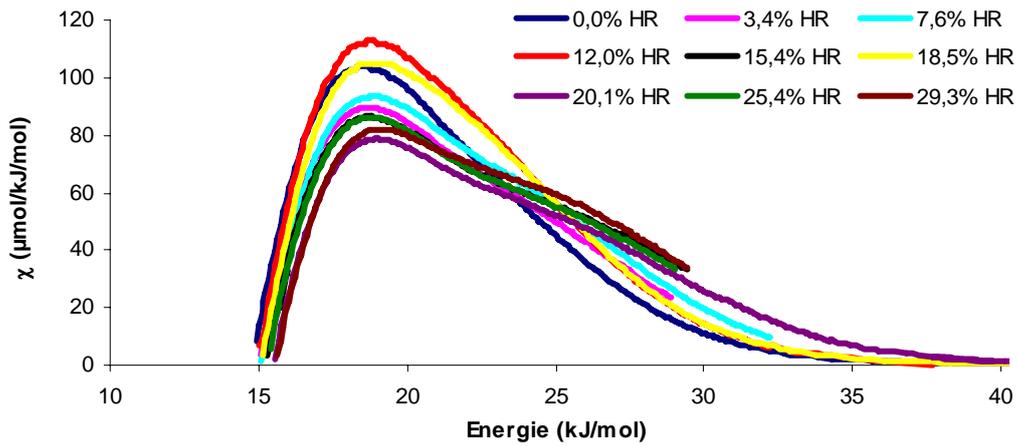
Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'octane (FDCA) sur la silice TMS44.



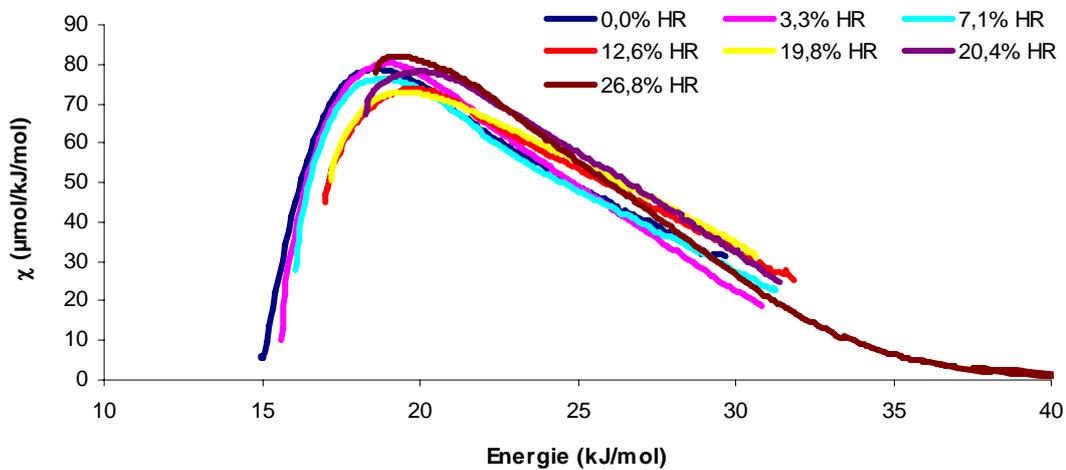
Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'octane (FDCA) sur la silice TMS32.



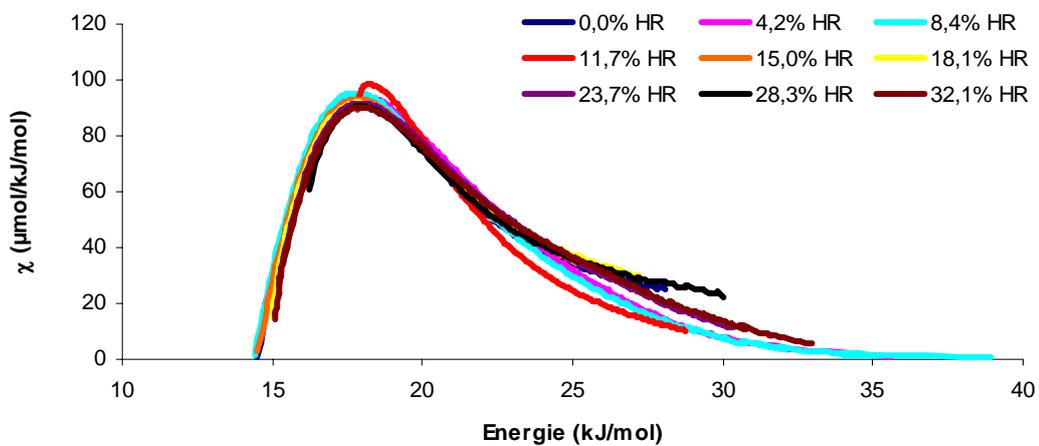
Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'isopropanol (FDCA) sur la silice S13.



Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'isopropanol (FDCA) sur la silice TMS90.



Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'isopropanol (FDCA) sur la silice TMS44.



Fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'isopropanol (FDCA) sur la silice TMS32.

CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE A PARTIR DE LA METHODE DE JAGIELLO [157]

➤ Théorie

En chromatographie gazeuse, le volume de rétention spécifique (V_g) d'un alcane non ramifié varie linéairement avec le nombre de carbone (n).

$$\log (V_g)_n = n \log (V_{CH_2}) + C \quad [\text{Eq. 134}]$$

Avec V_{CH_2} relié à la composante dispersive de l'énergie de surface

Et C une constante prise égale à $\log (V_g)_0$, où V_{g_0} est le volume spécifique de rétention d'une molécule hypothétique comprenant zéro carbone.

En tenant compte de l'équation de Henry, on peut écrire :

$$V_{g_n} = k_n \times S_{SP} \quad [\text{Eq. 135}]$$

$$\log (V_g)_n = \log (k_n) + \log(S_{SP}) \quad [\text{Eq. 136}]$$

avec k_n la constante de Henry

et S_{SP} la surface spécifique

A partir des équations 134 et 136, nous pouvons écrire :

$$\log (k_n) + \log (S_{SP}) = n \log (V_{CH_2}) + C \quad [\text{Eq. 137}]$$

De l'équation 136, nous pouvons en déduire que :

$$\log (k_n) = n \log (V_{CH_2}) + \log (k_0) \quad [\text{Eq. 138}]$$

avec $\log (k_0) = C - \log (S_{SP})$

et k_0 la constante de Henry de l'alcane hypothétique à zéro carbone.

En intégrant dans l'équation 136 la relation décrite par l'équation 138, nous pouvons écrire :

$$\log (Vg)_n = n \log (V_{CH_2}) + \log (k_0) + \log (S_{SP}) \quad [\text{Eq. 139}]$$

en posant $\log (A) = \log (k_0) + \log (S_{SP})$, alors l'équation 139 devient :

$$\log (Vg)_n = n \log (V_{CH_2}) + \log (A) \quad [\text{Eq. 140}]$$

Or le $\log (A)$ n'est pas totalement indépendant du $\log (V_{CH_2})$. Par conséquent, on écrit plus généralement que :

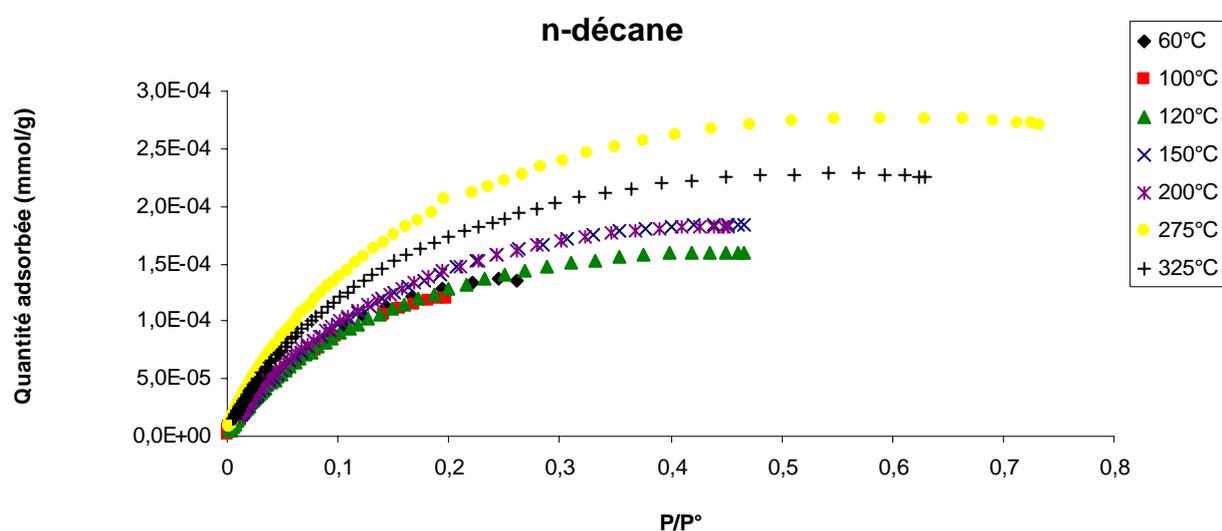
$$\log (A) = \log (k_0) + \alpha \log (S_{SP}) + \beta \log (V_{CH_2}) \quad [\text{Eq. 141}]$$

Il a été démontré de manière empirique que :

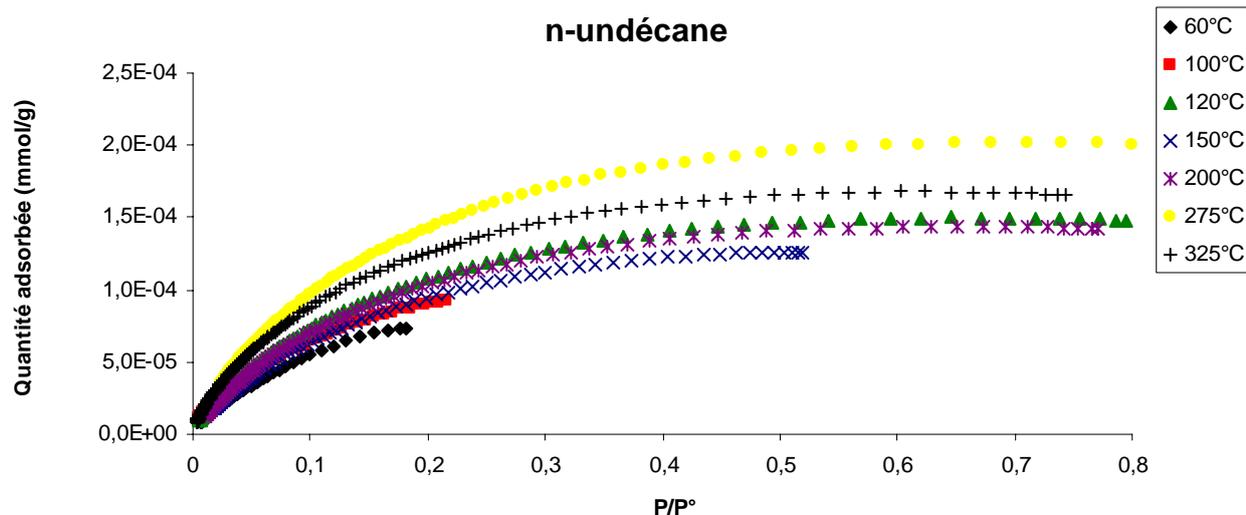
$$\log (S_{SP}) = 2,67 + 0,94[\log (A) + \log (V_{CH_2})] \quad [\text{Eq. 142}]$$

Expérimentalement, à partir des équations 140 et 142, il est aisé connaissant les volumes spécifiques de rétention de plusieurs sondes (alcane linéaires) de calculer la valeur de la surface spécifique du solide.

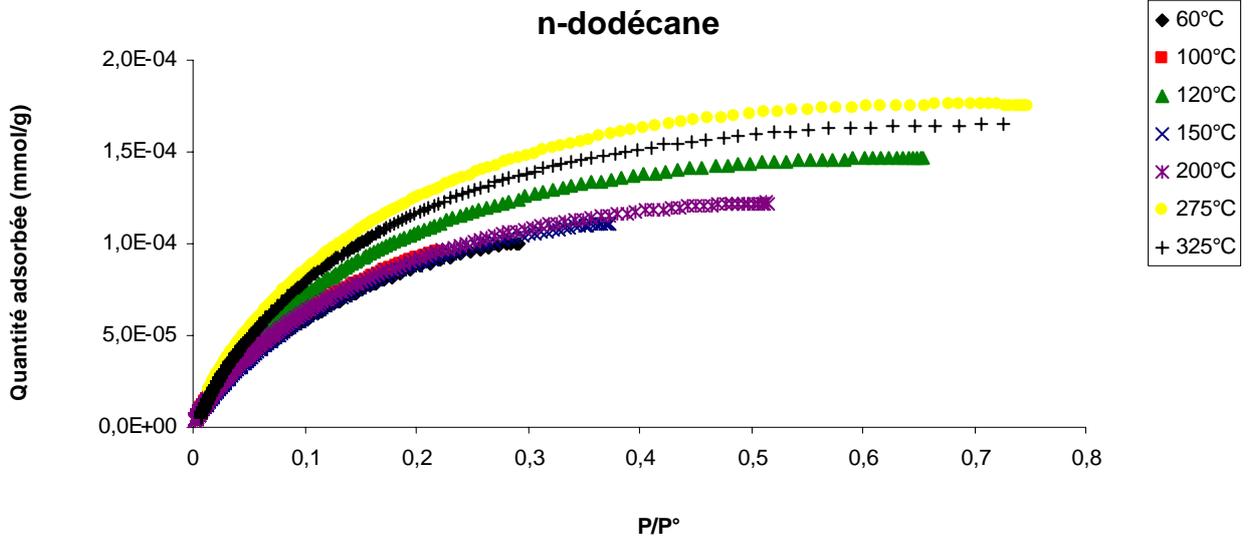
ISOTHERMES D'ADSORPTION DU N-DECANE, N-UNDECANE,
N-DODECANE ET DU PENTANOL SUR LES BILLES DE
VERRE



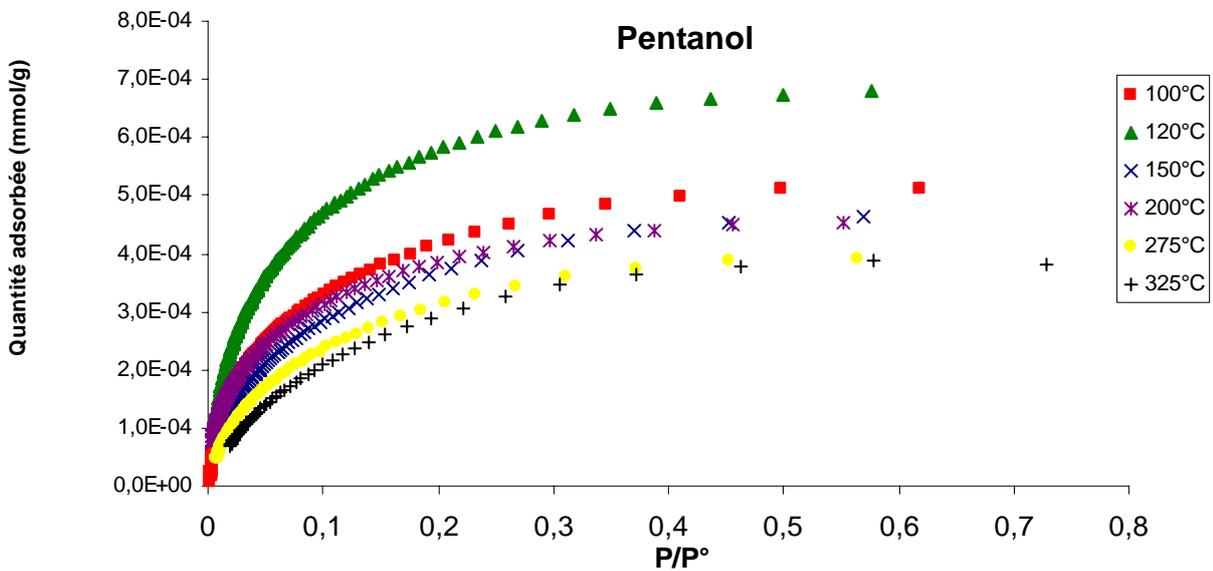
Isothermes d'adsorption du n-décane sur des billes de verre non traitées en fonction de la température du traitement thermique.



Isothermes d'adsorption du n-undécane sur des billes de verre non traitées en fonction de la température du traitement thermique.

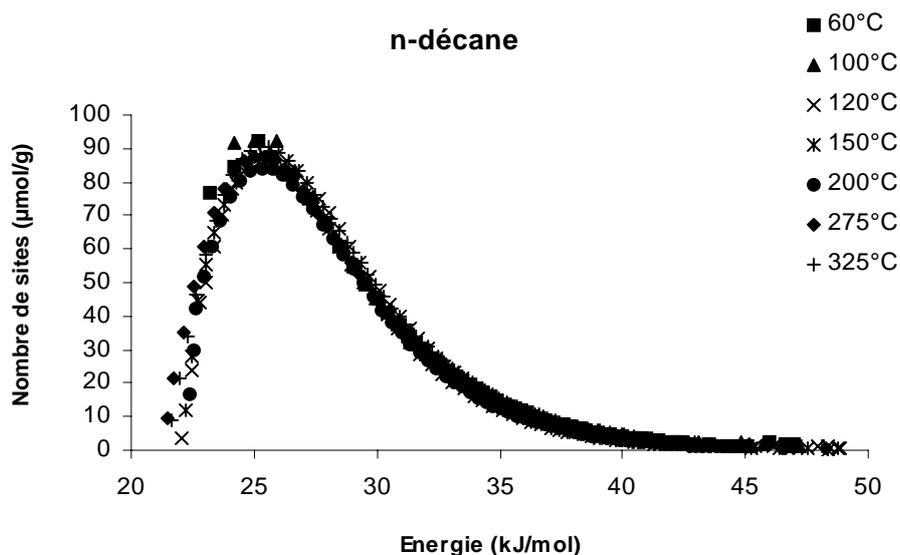


Isothermes d'adsorption du n-dodécane sur des billes de verre non traitées en fonction de la température du traitement thermique.

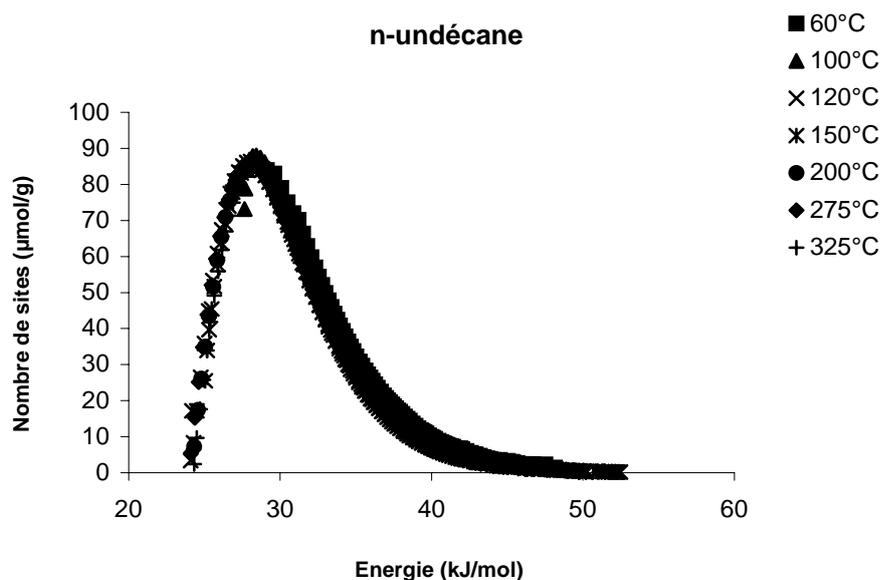


Isothermes d'adsorption du pentanol sur des billes de verre non traitées en fonction de la température du traitement thermique.

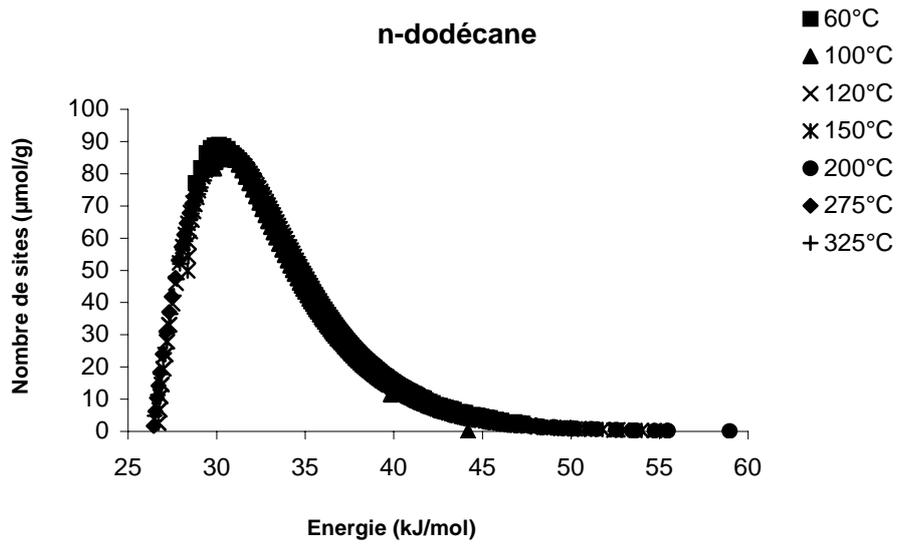
FONCTIONS DE DISTRIBUTIONS EN ENERGIE DES SITES
D'ADSORPTION DU N-DECANE,
N-UNDECANE, N-DODECANE ET DU PENTANOL A 80°C SUR
DES BILLES DE VERRE NON TRAITÉES EN FONCTION
DU TRAITEMENT THERMIQUE



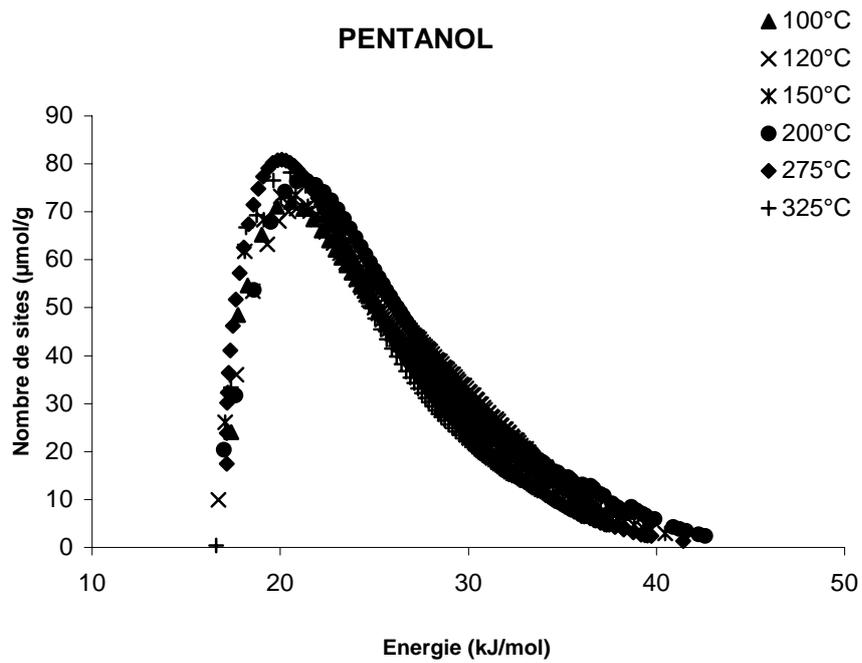
Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du n-décane sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.



Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du n-undécane sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.

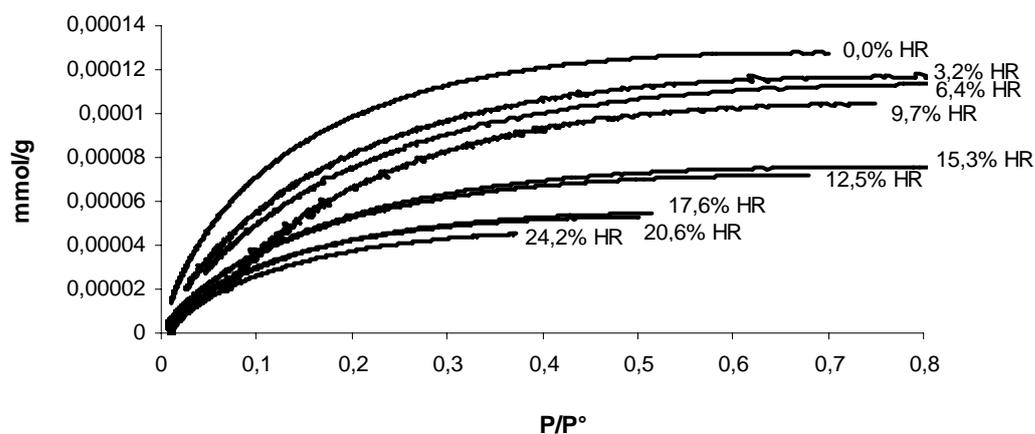


Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du n-dodécane sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.

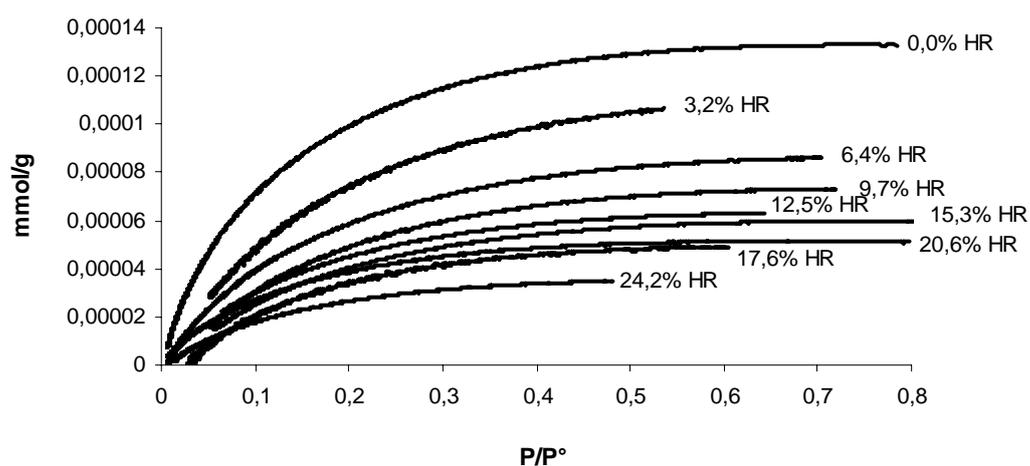


Fonctions de distributions en énergie des sites d'adsorption du pentanol sur des billes de verre en fonction du traitement thermique.

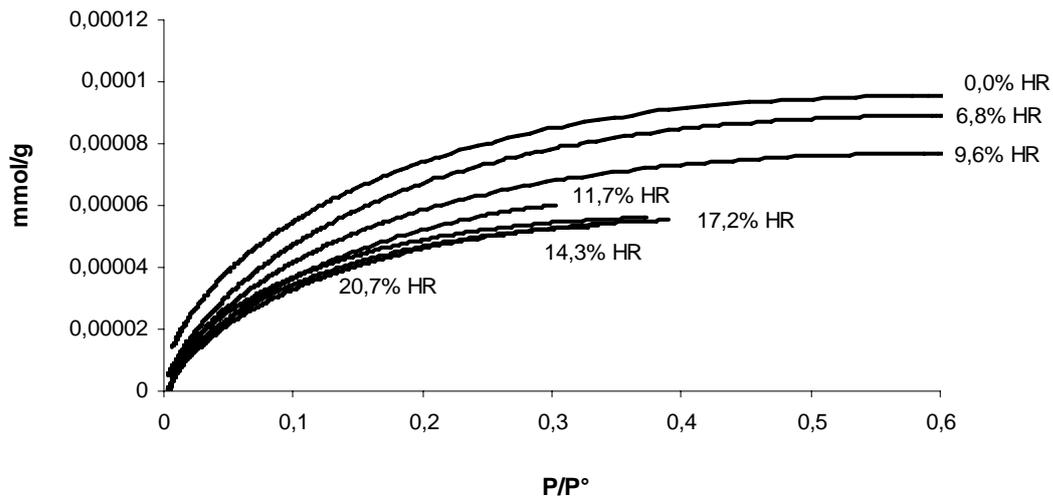
**ISOTHERMES D'ADSORPTION DU DECANE, UNDECANE ET
DU DODECANE DETERMINEES PAR CGI-CF A 40°C
SUR LES BILLES DE VERRE TRAITES A L'ACIDE
SULFOCHROMIQUE ET SUR LES BILLES NON
TRAITEES**



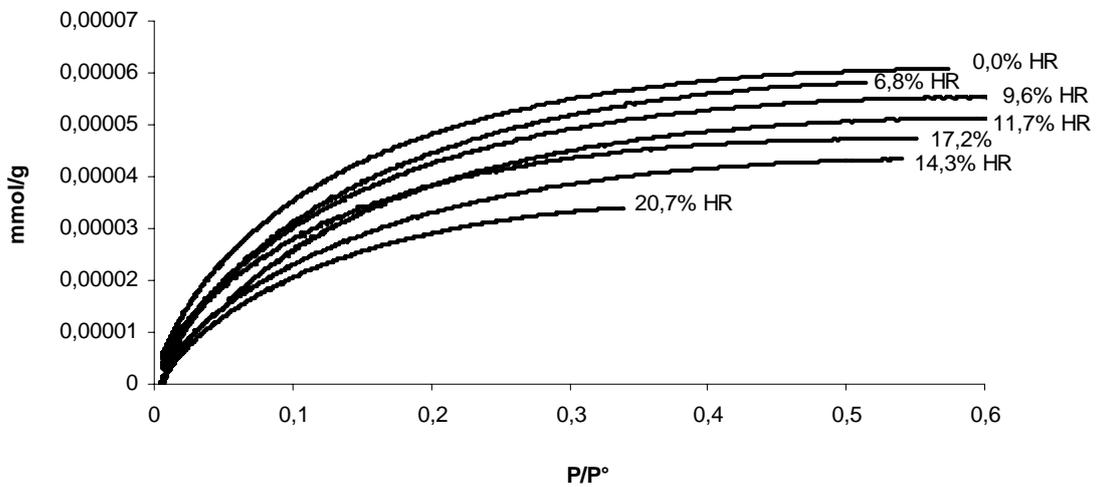
Isothermes d'adsorption du undécane sur des billes de verre non traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative.



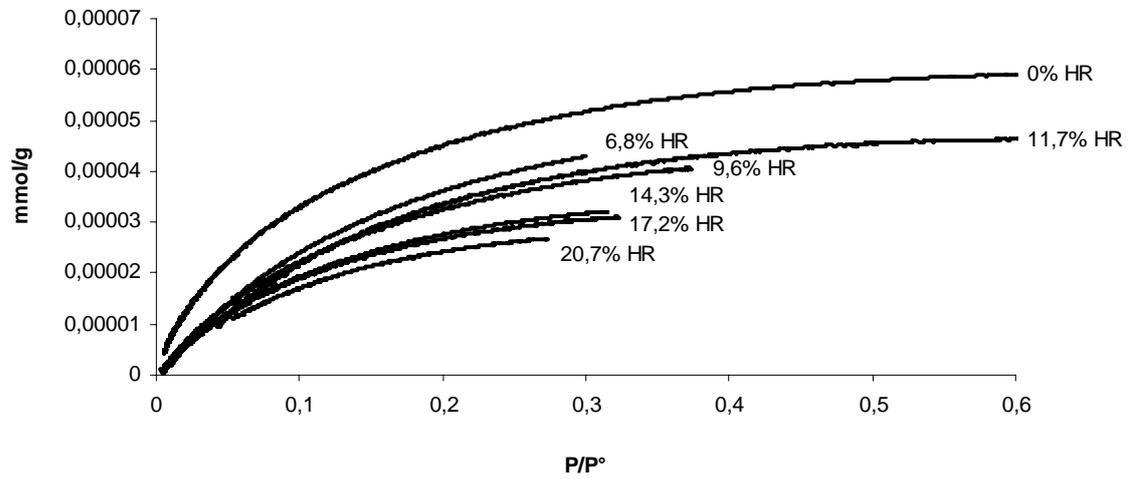
Isothermes d'adsorption du dodécane sur des billes de verre non traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative.



Isothermes d'adsorption du décane sur des billes de verre traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative.



Isothermes d'adsorption du undécane sur des billes de verre traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative.



Isothermes d'adsorption du undécane sur des billes de verre traitées en fonction du pourcentage d'humidité relative.

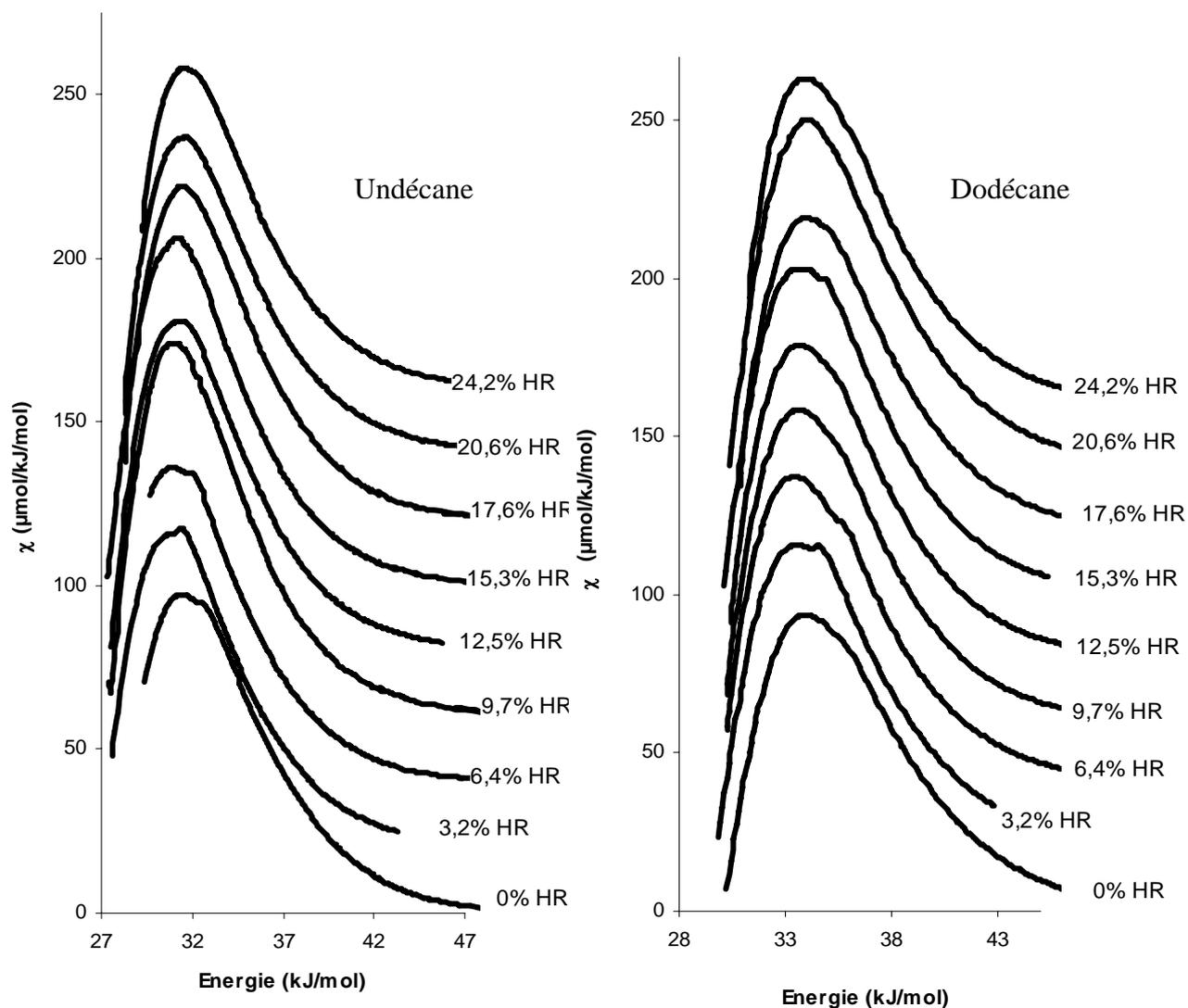
GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES ISOTHERMES DU
UNDECANE ENREGISTRES A 40°C SUR LES DEUX
TYPES DE BILLES DE VERRE EN FONCTION DU
POURCENTAGE D'HUMIDITE RELATIVE DU GAZ
VECTEUR

UNDECANE				
	% Humidité Relative	Constante BET	Monocouche (mmol/g)	Surface spécifique (m ² /g)
Billes de verre non traitées	0,0	15,51	1,01E-04	0,032
	3,2	9,14	8,78E-05	0,028
	6,0	10,44	8,89E-05	0,028
	9,7	8,16	7,71E-05	0,024
	12,5	11,08	5,49E-05	0,017
	15,3	11,75	5,78E-05	0,018
	17,6	14,15	4,37E-05	0,014
	20,6	16,61	4,22E-05	0,013
	24,2	13,88	3,88E-05	0,012
Billes de verre traitées	0,0	15,69	4,98E-05	0,016
	3,0	11,50	5,24E-05	0,017
	6,8	8,74	6,47E-05	0,021
	9,6	15,64	4,29E-05	0,014
	11,7	11,49	4,15E-05	0,013
	14,3	14,04	3,41E-05	0,011
	17,2	18,40	3,75E-05	0,012
	20,7	15,78	2,93E-05	0,009

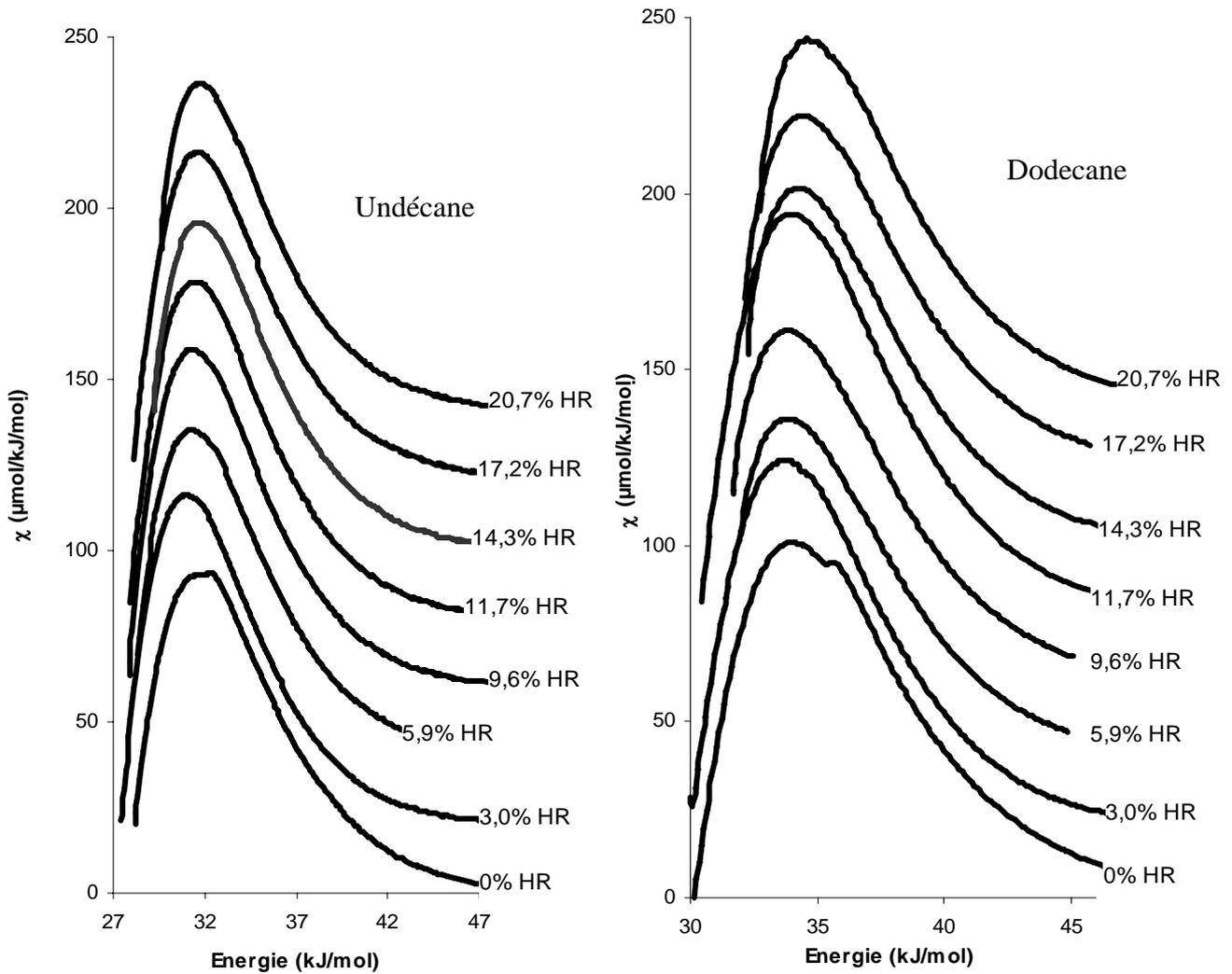
GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES ISOTHERMES DU
DODECANE ENREGISTRES A 40°C SUR LES DEUX
TYPES DE BILLES DE VERRE EN FONCTION DU
POURCENTAGE D'HUMIDITE RELATIVE DU GAZ
VECTEUR

DODECANE				
	% Humidité Relative	Constante BET	Monocouche (mmol/g)	Surface spécifique (m ² /g)
Billes de verre non traitées	0,0	14,73	1,03E-04	0,034
	3,2	8,95	8,70E-05	0,029
	6,0	10,60	6,53E-05	0,022
	9,7	7,91	5,93E-05	0,020
	12,5	11,11	4,94E-05	0,016
	15,3	10,91	4,91E-05	0,016
	17,6	9,71	3,81E-05	0,013
	20,6	13,62	4,04E-05	0,013
	24,2	11,44	2,89E-05	0,010
Billes de verre traitées	0,0	17,15	4,51E-05	0,015
	3,0	8,49	5,40E-05	0,018
	6,8	10,83	3,98E-05	0,013
	9,6	12,77	3,43E-05	0,011
	11,7	13,67	3,83E-05	0,013
	14,3	14,66	2,83E-05	0,009
	17,2	15,47	2,71E-05	0,009
	20,7	14,60	2,50E-05	0,008

FONCTIONS DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES SITES
D'ADSORPTION DU UNDECANE ET DODECANE SUR
LES BILLES DE VERRE TRAITÉES A L'ACIDE
SULFOCHROMIQUE ET SUR LES BILLES NON
TRAITÉES

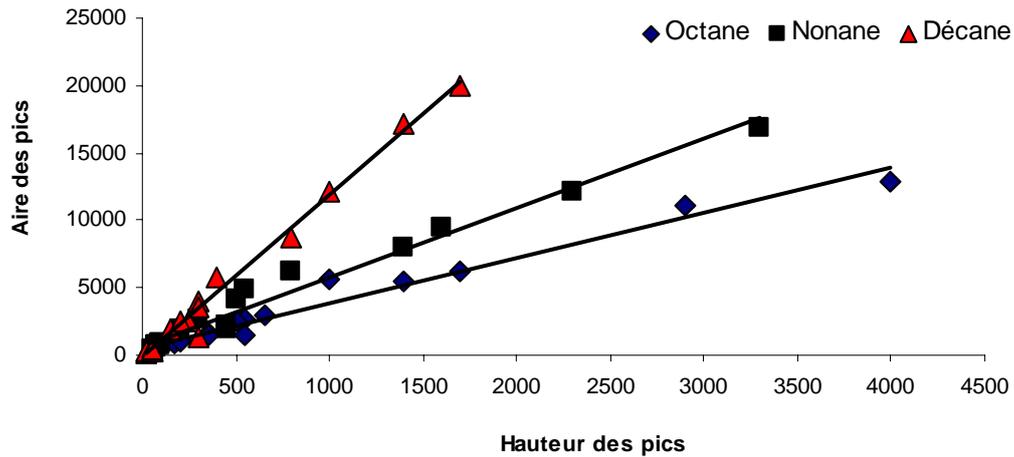


Evolution des FDCA du undécane et du dodécane sur des billes de verre non traitées en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

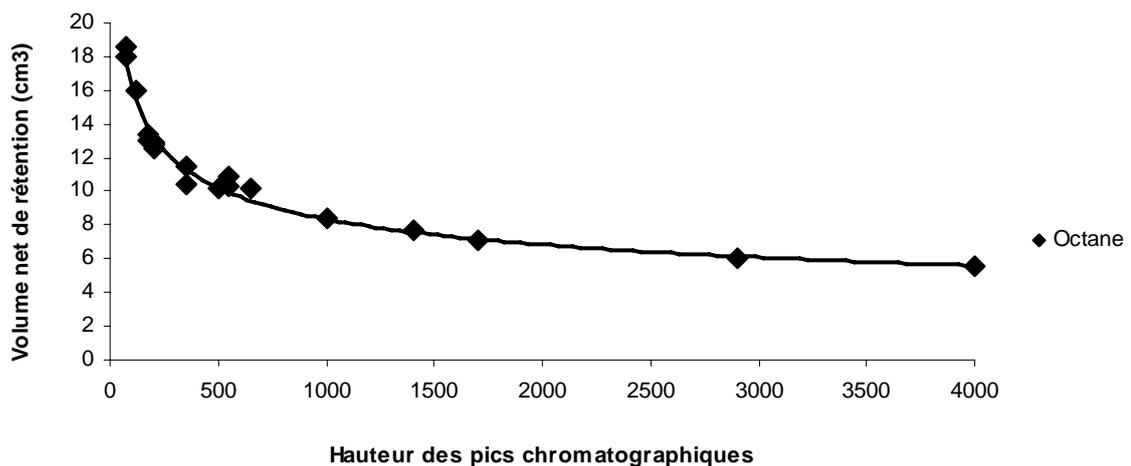


Evolution des FDCA du undécane et du dodécane sur des billes de verre traitées à l'acide sulfochromique en fonction de l'humidité relative du gaz vecteur.

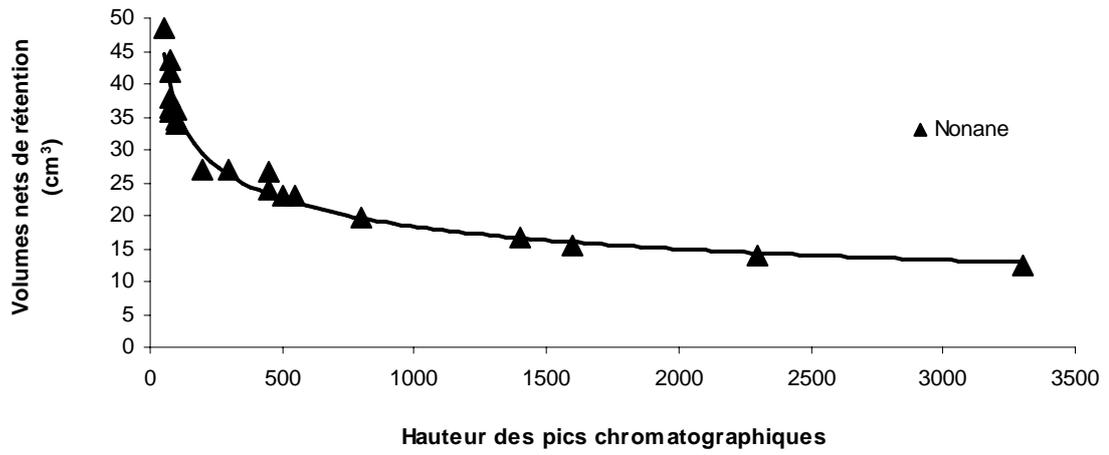
**PROPORTIONNALITE ENTRE LA HAUTEUR, L'AIRE DES
PICS CHROMATOGRAPHIQUES ET LES VOLUMES
NETS DE RETENTION**



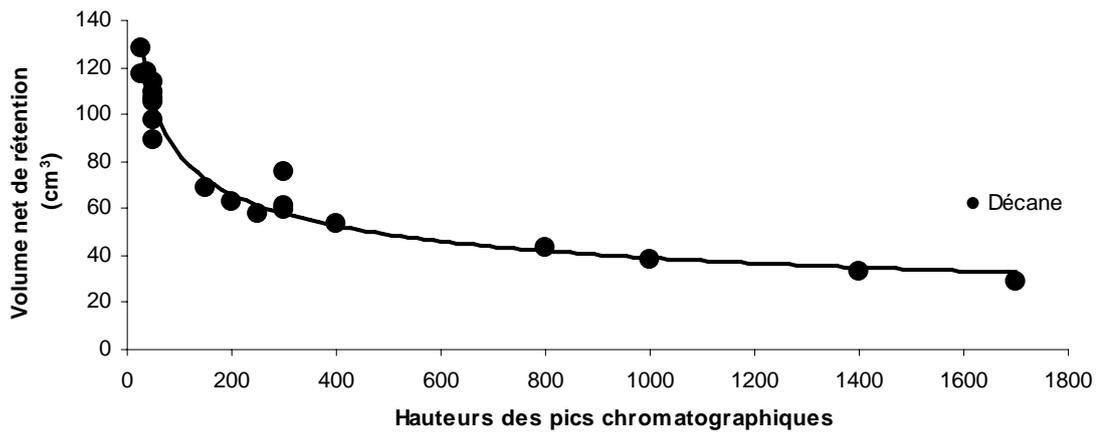
Aires d'adsorption des pics chromatographiques en fonction des hauteurs des pics.



Volume net de rétention de l'octane en fonction des hauteurs des pics chromatographiques.



Volume net de rétention du nonane en fonction des hauteurs des pics chromatographiques.



Volume net de rétention du décane en fonction des hauteurs des pics chromatographiques.

LISTE DE SOLUTIONS SALINES SATUREES UTILISEES POUR
FIXER L'HUMIDITE RELATIVE EN FONCTION DE LA
TEMPERATURE [170]

Solutions salines saturées	Humidité relative en pourcentage pour température en degrés Celsius									
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Hydroxyde de potassium KOH (voir note 3)	14	13	10	9	8	7	6	6	6	-
Chlorure de lithium LiCl.XH ₂ O (*)	14	14	13	12	12	12	12	11	11	10
Acétate de potassium K CH ₃ CO ₂	-	21	21	22	22	22	21	20	-	-
Chlorure de magnésium MgCl ₂ .6H ₂ O (*)	35	34	34	33	33	33	32	32	31	30
Carbonate de potassium K ₂ CO ₃ .2H ₂ O (*)	-	47	44	44	43	43	43	42	-	36
Nitrate de magnésium Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ O (*)	58	57	56	55	53	52	50	49	46	43
Bichromate de sodium NaCr ₂ O ₇ .2H ₂ O	59	58	56	55	54	52	51	50	47	-
Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃ (voir note 1)	-	73	69	65	62	59	55	53	47	42
Nitrite de sodium NaNO ₂ (voir note 2) (*)	-	-	-	66	65	63	62	62	59	59
Chlorure de sodium NaCl (*)	76	76	76	76	75	75	75	75	76	76
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ (*)	82	82	81	81	80	80	80	79	79	-
Chlorure de potassium KCl	88	88	87	86	85	85	84	82	81	80
Nitrate de potassium KNO ₃ (*)	96	95	94	93	92	91	89	88	85	82
Sulfate de potassium K ₂ SO ₄	98	98	97	97	97	96	96	96	96	96
(*)	Sels recommandés pour des niveaux d'une humidité relative particulière et tels que les variations en fonction de la température soient très faibles entre 20 °C et 30 °C.									
Note	<p>1 Les sels d'ammonium peuvent provoquer la corrosion des pièces en cuivre.</p> <p>2 L'addition de 1 à 2 % de tétraborate de sodium permet de retarder le changement de coloration des solutions de nitrite de sodium. Par cette addition, l'humidité relative est réduite de 1 % à 20 °C.</p> <p>3 La solution d'hydroxyde de potassium est corrosive et l'on doit éviter le contact avec la peau.</p>									

Résumé :

La chromatographie gazeuse inverse est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des propriétés de surface. Ces paramètres superficiels sont essentiels tant dans la compréhension que dans la prévision des comportements des solides divisés. Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de billes de verre, solides de très faibles surfaces spécifiques afin de démontrer de la grande sensibilité de la chromatographie gazeuse inverse face aux autres techniques. Parallèlement, l'influence d'un traitement thermique, d'un traitement chimique mais aussi de l'humidité a été étudiée sur les propriétés physicochimiques de surface en dilution infinie et en concentration finie. Les travaux menés avec l'humidité ont nécessité la conception d'un générateur d'humidité qui a été couplé à la chromatographie gazeuse inverse. Ce couplage a également permis de suivre l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques au cours d'une silanisation par des groupements triméthoxysilanes.

Il a pu alors être démontré par exemple, la formation de carbonates et d'oxydes à la surface du verre au cours d'un traitement thermique. Mais également de déterminer expérimentalement la quantité d'eau nécessaire pour aboutir à la formation de la monocouche sur la totalité de la surface des billes de verre ou encore sur les sites hydrophiles des silices silanisées.

Mots clés : Chromatographie Gazeuse inverse, Dilution infinie, Concentration finie, Analyse frontale, Adsorption, Billes de verre, Silices pyrogéniques, Traitement thermique, Humidité.

Abstract

The inverse gas chromatography (IGC) is a technique particularly well adapted for the study of the surface properties. These superficial parameters are essential both in the understanding and in the forecast of the behavior of the divided solids. This thesis was dedicated to the study of glass beads, solid of very low specific area to demonstrate the large sensibility of the inverse gas chromatography in comparison with the other techniques. At the same time, the influence of a heat treatment, a chemical treatment and also the humidity were followed to study thermodynamic superficial parameters of adsorption of probe molecules. In order to observe the influence of the humidity, an humidity generator has been designed and coupled with the inverse gas chromatography. The using of this apparatus also allowed to study the hydrophobicity of pyrogenic silicas modified by groupings trimethoxysilanes and to plot adsorption isotherms of water on these silicas.

The formation of carbonates have been confirmed during the heat treatment. And from experiments carried in infinite dilution with the humidity generator, the percentage of relative humidity at which the totality of the surface of these beads is covered with water molecules has been determined experimentally.

Key words : Inverse gas chromatography, Infinite dilution, Finite concentration, Frontal analysis, Adsorption, Glass beads, Pyrogenic Silicas, Heat treatment, Humidity