

SPEC902 a – Travaux dirigés n°2

1) Caractérisation d'une poudre nanométrique d'oxyde de manganèse par adsorption d'azote à 77 K

L'isotherme d'adsorption-désorption du diazote à 77 K obtenue pour une poudre nanométrique d'oxyde de manganèse Mn_3O_4 préparée par voie chimique (procédé polyol) est donnée ci-dessous.

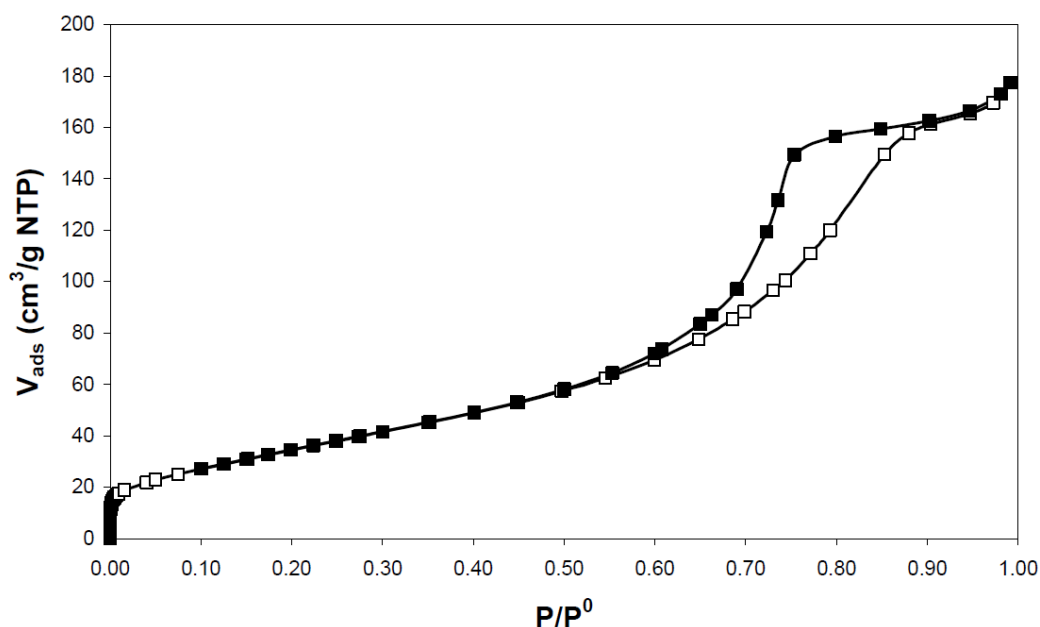


Figure 1 : Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K obtenue sur une poudre de Mn_3O_4

- S'agit-il de physisorption ou de chimisorption. Quel(s) type(s) d'interactions sont concernées dans le cadre de la physisorption ?
- De quel type est cette isotherme ? Quels sont les autres types existants ?
- A partir de cette courbe isotherme quels renseignements peut-on obtenir sur le matériau.

d) Rappeler les quatre principales hypothèses simplificatrices utilisées pour le modèle BET.

e) Déterminer la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la méthode BET à l'aide des données ci-dessous (Tableau 1).

P/P ₀	0,0503	0,0752	0,1005	0,1515	0,2498	0,3006
V _{adsorbé} (cm ³ STP /g)	22,88	25,06	27,14	30,94	38,01	41,62

Tableau 1 : Isotherme d'adsorption du diazote sur une poudre de Mn₃O₄ à 77 K

f) Sachant que les données de microscopie électronique en transmission ont montré que les particules de Mn₃O₄ sont de forme sphérique et ont un rayon moyen de $4,85 \pm 0,3$ nm,

- calculer le volume moyen d'une particule,
- calculer la masse moyenne d'une particule (masse volumique de Mn₃O₄ : $\rho = 4.80 \text{ g cm}^{-3}$),
- en déduire la valeur de la surface spécifique théorique,
- que peut-on en déduire quant à la porosité de l'échantillon ?

g) Comment expliquer alors l'hystérésis observée ?

Données :

- Volume molaire dans les conditions STP = $22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- Aire de la section de la molécule de N₂ : $0,162 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$
- Nombre d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécules/mole}$

2) Etude de l'adsorption du dihydrogène sur le germanium : Isotherme de Langmuir

L'adsorption du dihydrogène sur un film de germanium est mesurée à des températures différentes (Tableaux 1). On sait par ailleurs qu'un mélange de dihydrogène (H_2) et de deutérium (D_2) au contact de germanium conduit à la molécule HD.

.../...

T=551 K

P (mmHg)	0,084	0,219	0,356	0,815	1
VH ₂ (cm ³)	0,0226	0,0353	0,0439	0,0629	0,0685

T=611 K

P (mmHg)	0,189	0,250	0,527	1,000	2,250
VH ₂ (cm ³)	0,0131	0,0150	0,0214	0,0288	0,0418

T=621 K

P (mmHg)	0,250	0,599	1,000	1,346	2,250
VH ₂ (cm ³)	0,0214	0,0322	0,0407	0,0465	0,0581

Tableaux 1 : Isothermes d'adsorption du dihydrogène sur le germanium à différentes températures

a/ En linéarisant la relation de Langmuir, calculer le volume maximal adsorbé $V_{\max}$ (saturation) aux différentes températures.

b/ Discuter les représentations par le modèle de Langmuir. On conclura sur la nature du phénomène d'adsorption.

c/ Calculez la chaleur d'adsorption.

Données : relation de Langmuir :

$$V_{\text{(adsorbé)}}/V_{\max} = KP/(1+KP) \text{ avec } K=K_0 \exp(-q_a/RT)$$

Où q_a est la chaleur d'adsorption.