



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale de la co-adsorption sur surfaces homogènes : cas du mélange (Kr, CH₄) adsorbé sur graphite et sur MgO à 77,3 K

François Hommeril

► **To cite this version:**

François Hommeril. Étude théorique et expérimentale de la co-adsorption sur surfaces homogènes : cas du mélange (Kr, CH₄) adsorbé sur graphite et sur MgO à 77,3 K. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL007N . tel-01776186

HAL Id: tel-01776186

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776186>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

13600 84437

51 INPL 007N

[M] 1991 HOMMERIL, F.

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure de Géologie

THESE

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL

2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

Présentée pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'I.N.P.L

Géologie, Géochimie, Matières premières

par

François HOMMERIL

Ingénieur Géologue

**Etude théorique et expérimentale de la
coadsorption sur surface homogène : Cas du
mélange (Kr, CH₄) sur Graphite et MgO.**

Soutenue publiquement le 22 Janvier 1991 devant la commission d'examen :

M.M.	X. DUVAL	Président
	J.M. CASES	Rapporteur
	J.P. COULOMB	Rapporteur
	K. KERN	Examineur
	G. LESOULTE	Examineur
	B. MUTAFTSCHIEV	Examineur
	G. PHILIPPONNEAU	Invité

Le présent document est la synthèse de trois années passées au Laboratoire Maurice Letort, unité propre du CNRS. C'est grâce à une bourse allouée par le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur que j'ai pu faire cette thèse. Je remercie ces deux organismes sans le soutien desquels rien n'aurait jamais été possible.

A Sabine,

A la Géologie, mère de toutes les sciences et nourrice de ma curiosité, et à mes parents qui pour elle comme beaucoup de choses de la vie, ont été mes premiers professeurs,

A toute ma famille,

Xavier DUVAL, Professeur à l'Université et à l'Ecole de Chimie de Nancy m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury. Toujours présent aux côtés des jeunes thésards, il m'a apporté sans relâche le fruit de son extraordinaire expérience soutenue par l'oeil vif de l'homme de science, habitué à regarder vivre la matière.

Boyan MUTAFTSCHIEV, Directeur de Recherche au CNRS, Professeur à l'Ecole de Géologie et à l'Université, a éclairé et soutenu ma longue marche de thésard après en avoir dessiné le parcours et désigné l'objectif. Rien n'aurait abouti s'il ne m'avait accompagné de son implacable volonté de toujours faire mieux en innovant sans cesse. Qu'il soit remercié de son soutien scientifique moral et financier qui jamais ne fut démenti. S'il est des expériences humaines qui marquent, celle-ci sans conteste le sera, et pour toute une vie.

Mais l'évocation de mes Maîtres serait incomplète si je n'y associais Jean CASES, pédagogue impeccable, scientifique incomparable, il a illuminé mes études de son humanité. Pour son accueil chaleureux, c'est à lui que je dois d'être rentré dans la grande famille des physico-chimistes naturalistes. Qu'il soit sincèrement remercié, aujourd'hui qu'une page va se tourner, d'avoir été le premier à me faire confiance. Il a accepté d'être l'examineur de cette thèse, c'est pour moi plus qu'un honneur, c'est un symbole.

Jean Paul COULOMB, Professeur à l'Université de Marseille Luminy et chercheur au CRMC2 a accepté lui aussi d'examiner ce travail. Chercheur authentique, école de précision et de rigueur, après avoir apprécié ses exposés lors de congrès j'ai pu mesurer combien nos discussions pouvaient être fructueuses. De tout cela je le remercie.

M. KERN, Chercheur au ISI KFA Jülich, M. PHILLIPONNEAU, Chef du service recherche du centre de l'aluminium de Gardanne et M. LESOULTE, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy ont accepté de juger ce travail en siégeant dans le jury, qu'ils en soient ici remerciés.

Un travail de thèse est avant tout un travail d'équipe et mes remerciements seraient incomplets si je n'y associais les forces vives de l'extraordinaire technicité du Laboratoire.

Jean-Pierre MIHE, l'irremplaçable électronicien a réalisé avec Pascal KISSIENNE et Georges ANTOINE toutes les interfaces informatiques de FATIMA. Toujours là dans les moments difficiles, ils ont été pour moi un élixir de calme, de sérénité, et de compétence.

Dominique MULOT a tourné, soudé et assemblé le corps de FATIMA, souvent associé à André THIEMONGE, l'ajusteur inspiré et à Joël THIRION, le tourneur jovial. Tous trois conseillés par Georges SCHEREFFER, ils ont été le ciment indispensable à la réalisation de l'outil expérimental. A l'honneur de tous les techniciens, et sans oublier Albert FUCHS, le compagnon des débuts et Bernard BIGEARD, le conseiller

rigoureux, je suis fier de dire qu'avec eux jamais cette maxime aura trouvé plus de sens : "Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait".

Débutée par Danielle STRUB, la frappe et la mise en page du manuscrit est l'oeuvre des doigts délicats de Christelle LAUNOIS. Avec Marie-Rose TEMPERE, qu'elles soient remerciées pour leur moral à toute épreuve et leur bonne humeur communicative.

Je suis redevable pour les pages qui suivent du travail de Michel LEFORT, Nathalie MAHIEU et Didier ROUXEL. Ils ont accepté de travailler avec moi le temps d'un stage, je les remercie de leur contribution et de leur soutien. Compagnons de bonne fortune, j'ai eu la chance de compter des amis dans la grande famille des thésards. C'est un peu grâce à Jean-Marc BERTOSIO, Angéline RAZAFITIANAMAHARAVO, Mustapha ABDEMOULA et Ahmed HAMDI que tout m'aura semblé un peu plus facile. Enfin, je remercie Nicole DUPONT de m'avoir accueilli pour m'initier à la physisorption expérimentale. Toujours attentive aux premiers pas des débutants, elle peut être fière devant tous les chercheurs qu'elle aura contribué à former.

Mais j'ai eu aussi la chance pendant ces trois ans de pouvoir aller parfois me ressourcer dans une deuxième famille, celle du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'Ecole de Géologie. C'est là avec Jean-Eric POIRIER que j'ai appris à aimer la recherche avec passion. C'est à l'ombre de J. YVON que j'ai appris à respecter le savoir pluri disciplinaire. C'est avec Laurent MICHOT mon compagnon de toujours que j'ai partagé mes doutes et mes certitudes.

Pour finir je remercie tous mes amis de la recherche pour avoir été si patients et si attentifs avec moi, les voisins du laboratoire Maurice Letort : G. PIQUARD, A. CASSUTO, P. DOLLE, J. JUPILLE, R. DUCROS, J. FUSY, M. ALNOT, G. PARISET et J.J. EHRHARDT, et les amis du LEM : M. FRANCOIS, O. BARRES, P. de DANATO, M. KONGOLO et F. THOMAS.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - L'HERITAGE	1
II - L'ETAT TRIDIMENSIONNEL	3
III - L'ETAT BIDIMENSIONNEL	5
IV - ENVOI	8

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE DE LA COADSORPTION : MODELE ET SIMULATION

I - LES BASES D'UN MODELE STATISTIQUE	11
- 1 - <u>Introduction</u>	11
- 2 - <u>Traitement statistique de l'équilibre cristal-vapeur</u>	11
a) Fonction de partition d'un gaz parfait	
b) Fonction de partition d'un cristal monoatomique	
c) Equilibre cristal-vapeur	
II - EQUILIBRE DE LA COUCHE ADSORBEE	15
- 1 - <u>Les hypothèses de bases</u>	15
- 2 - <u>Calcul de la fonction de partition</u>	15
- 3 - <u>Approximation de Bragg-Williams</u>	16
- 4 - <u>Calcul du travail de désorption</u>	16
- 5 - <u>Potentiel chimique de la couche adsorbée</u>	18
- 6 - <u>Loi de Henry</u>	19
- 7 - <u>Isotherme de Langmuir</u>	20
- 8 - <u>Equation réduite de l'équation de Frumkin-Fowler</u>	21
- 9 - <u>Température critique bidimensionnelle</u>	24

III - CO-ADSORPTION	26
- 1 - <u>Introduction</u>	26
- 2 - <u>La fonction de partition</u>	26
- 3 - <u>Expression du potentiel chimique</u>	28
- 4 - <u>Les équations du champ moyen</u>	29
- 5 - <u>Premier cas particulier, la loi de Henry</u>	30
- 6 - <u>Deuxième cas particulier $\theta_A + \theta_B \sim 1$</u>	31
IV - LA RESOLUTION DES EQUATIONS DU CHAMP MOYEN	32
- 1 - <u>Nature du problème posé</u>	32
- 2 - <u>Résolution itérative</u>	33
- 3 - <u>Elimination des boucles</u>	35
a) Point de vue thermodynamique	
b) Solution itérative	
c) Valeurs des bornes $\Delta\mu_{2D,B}^{1,1,2}$	
- 4 - <u>Conclusion</u>	42
V - SIMULATION DU PHENOMENE DE CO-ADSORPTION	42
- 1 - <u>Introduction</u>	42
- 2 - <u>Fréquences, probabilités et équilibre</u>	43
a) Equilibre d'une phase 2D condensée	
b) Pour toute autre pression p	
c) Probabilités normalisée	
d) Equilibre d'une couche adsorbée	
- 3 - <u>Réalisation de la simulation</u>	47
a) Modèle de substrat	
b) Algorithme	
- 4 - <u>Traitement des données</u>	50
VI - RESULTATS ET COMMENTAIRES DU MODELE ET DE LA SIMULATION	52
- 1 - <u>Les isothermes d'un mélange binaire bidimensionnel</u>	52
- 2 - <u>Le déplacement</u>	59
- 3 - <u>Comparaison avec les résultats de la simulation</u>	61
- 4 - <u>Un autre mode de représentation, la surface topographique</u>	62

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

I - GENESE DE L'APPAREILLAGE	63
II - SCHEMA GENERAL	65
III - LE GROUPE DE POMPAGE	71
- 1 - <u>Descriptif technique</u>	71
- 2 - <u>Etuvage, le vide-limite</u>	72
IV - LES VANNES	76
- 1 - <u>Description</u>	76
- 2 - <u>Performances, fuites au siège</u>	76
- 3 - <u>L'interface électronique de commande de vannes</u>	80
V - SYSTEME DE MESURE DES PRESSIONS PRIMAIRES D'INTRODUCTION	80
VI - MESURE DE LA PRESSION TOTALE : LA JAUGE CAPACITIVE	82
- 1 - <u>Descriptif technique</u>	82
- 2 - <u>Limites et performances</u>	82
- 3 - <u>L'interface</u>	84
VII - MESURE DE LA PRESSION PARTIELLE EN KRYPTON : LE DETECTEUR A SCINTILLATION	89
- 1 - <u>Descriptif technique</u>	89
- 2 - <u>L'isotope 85 du Krypton</u>	93
a) Caractéristiques	
b) Fourniture	
- 3 - <u>Etalonnage de la mesure</u>	94
- 4 - <u>Incertitude</u>	97
- 5 - <u>L'interface</u>	105
VIII - LA CELLULE	105

CHAPITRE III

OBJETS ET METHODES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

I - CARACTERISTIQUE DES ADSORBANTS	107
- 1 - <u>Le graphite exfolié</u>	107
a) Propriétés cristallographiques	
b) Fabrication de l'échantillon	
c) Préparation de l'échantillon	
- 2 - <u>Le MgO</u>	110
a) Propriétés structurales et cristallographiques	
b) Fabrication de l'échantillon	
c) Préparation - Etuvage	
II - CARACTÉRISTIQUE DES ADSORBATS	113
- 1 - <u>Généralités, fourniture</u>	113
- 2 - <u>Données physiques et thermodynamiques</u>	113
III - LE PROBLEME DE L'EFFUSION THERMIQUE	116
- 1 - <u>Introduction</u>	116
- 2 - <u>Choix du type de correction</u>	116
- 3 - <u>Le problème d'un mélange</u>	118
IV - DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE, CALCULS	122
- 1 - <u>Etablissement de la formule générale</u>	122
- 2 - <u>Définition des paramètres</u>	123
a) Pression des paramètres	
b) Pression limite (PLIM)	
c) Estimation paramètre de l'équilibre	
d) Nombre de points sur la courbe	
- 3 - <u>Détermination de l'incrément d'introduction</u>	125
- 4 - <u>Conclusions : algorithme d'automatisation</u>	126
V - INCERTITUDES	127
- 1 - <u>Pour une isotherme de gaz pur</u>	127
a) Incertitude sur V_a	
b) Incertitude sur p	
- 2 - <u>Cas des films mixtes</u>	131

CHAPITRE IV

ETUDES DE L'ADSORPTION DES FILMS PURS

I - ADSORPTION SUR GRAPHITE	137
- 1 - <u>Introduction</u>	137
- 2 - <u>Les isothermes d'adsorption</u>	137
a) Le krypton	
b) Le méthane	
- 3 - <u>Diagrammes de phase</u>	141
- 4 - <u>Paramètres thermodynamiques</u>	142
- 5 - <u>Nos résultats</u>	143
- 6 - <u>Qu'est ce qu'une "monocouche"</u>	156
- 7 - <u>L'affaire du décrochement</u>	159
a) Un peu d'histoire	
b) Une direction pour l'interprétation	
c) Sur la schizophrénie du graphite	
d) Une conclusion provisoire	
II - ADSORPTION SUR MgO	163
- 1 - <u>Etude bibliographique</u>	163
a) Le krypton	
b) Le méthane	
- 2 - <u>Nos résultats</u>	170
a) Nos isothermes de référence	
b) Influence du traitement : préparation	
c) Instabilité de la surface : dégradation	

CHAPITRE V

SYSTEME (Kr, CH₄) SUR GRAPHITE EXFOLIE A T = 77, 35 K

I - SUR LES DIFFERENTES METHODES DE PRESENTER LES RESULTATS	177
- 1 - <u>Avertissement</u>	177
- 2 - <u>Monographie d'une expérience</u>	177
a) Caractéristiques de l'expérience n° 74	
b) Vue tridimensionnelle	

II - TOUS LES RESULTATS : LES ISOTHERMES	185
- 1 - <u>Récapitulatif</u>	185
- 2 - <u>Première vision des résultats</u>	187
a) Pression de marche	
b) Sur la transition liq-sol du méthane	
c) Sur la transition commensurable - incommensurable	
- 3 - <u>Le problème du recouvrement et de la normation associée</u>	190
III - LES AUTRES PARAMETRES ANALYSABLES	191
- 1 - <u>Les activités</u>	191
a) Inventaire, définition	
b) Simplification, incertitudes	
c) Résultats : les tendances	
- 2 - <u>Les pressions de marche</u>	197
- 3 - <u>La pente de l'isotherme</u>	197
- 4 - <u>Conclusion</u>	197
CHAPITRE VI	
SYSTEME (Kr, CH₄) SUR MgO A T = 77, 35 K	
I - POURQUOI DES FILMS MIXTES SUR LE MgO	201
II - LES ISOTHERMES	201
- 1 - <u>Champs d'investigation</u>	201
- 2 - <u>Isothermes partielles découplées</u>	201
III - LES AUTRES PARAMETRES D'ANALYSE	205
- 1 - <u>Les pressions de marche</u>	205
- 2 - <u>Les volumes adsorbés</u>	209
- 3 - <u>Pente de la marche d'adsorption</u>	213
- 4 - <u>Les activités</u>	213
IV - CONCLUSION	216

CHAPITRE VII :

I - INTRODUCTION	217
II - REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DES SURFACES ISOTHERMES	218
III - EXPLOITATION ET INTERPRETATION DES SURFACES	219
- 1 - <u>Les coupes à $\Delta\mu$ constant</u>	219
- 2 - <u>Coupes à $\theta = 0,5$</u>	235
- 3 - <u>Diagrammes de phases</u>	236
IV - POINTS PARTICULIERS	240
- 1 - <u>Une nouvelle transition : la rétrofusion bidimensionnelle</u>	240
- 2 - <u>Nouvelles données sur la transition C - I</u>	242
V - THERMODYNAMIQUE DES MELANGES : ELEMENTS D'UNE ANALOGIE BIDIMENSIONNELLE	242
- 1 - <u>Introduction - avertissement</u>	242
- 2 - <u>Rappel sur les solutions binaires tridimensionnelles</u>	244
- 3 - <u>Résultats expérimentaux</u>	246
VI - CONCLUSION	250

CONCLUSION

INTRODUCTION

I - L'HERITAGE

En 1952, dans le numéro 234, p. 1363 des Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Xavier Duval, Lucien Bonnetain et Maurice Letort font paraître ce qui restera pour la postérité, la première isotherme à marche établie expérimentalement par volumétrie d'adsorption. A cette époque, les auteurs concluaient : "Ces considérations nous inclinent à penser que l'isotherme du type G_0 traduirait la formation successive d'une première, seconde et troisième couche adsorbées. Ces données nouvelles devraient être importantes pour l'analyse théorique du phénomène d'adsorption et particulièrement, des changements de phase."

A l'heure du microscope électronique, en plein développement des méthodes spectroscopiques, c'est avec un simple appareil en verre aux volumes parfaitement calibrés et une jauge de pression inventée par McLeod en 1874 que l'on a pu voir une couche monomoléculaire recouvrir un substrat, puis être recouverte par une autre couche et ainsi de suite. Peu de temps après, aux Etats Unis, Halsey et ses collaborateurs étudiant l'adsorption des gaz rares (Ar, Kr, Xe) sur le charbon graphitisé reproduisent eux aussi des isothermes à marches (Champion et Halsey, 1953 ; Singleton et Halsey, 1954). A ce moment, la modélisation thermodynamique de ce phénomène nouveau est discutée ⁽¹⁾. La question est posée de savoir si les équations de Gibbs, sur des fondements de la thermodynamique phénoménologique peuvent s'appliquer sans dommage à cette matière à deux dimensions, dont l'équilibre vient d'être réalisé expérimentalement grâce à la volumétrie d'adsorption. Une réponse est donnée par Y. Larher, qui publie (1965, 1968) ce que certains appellent encore aujourd'hui "les équations de Larher", adaptation ⁽²⁾ des équations d'état de la thermodynamique des phases tridimensionnelles aux phases bidimensionnelles. Une autre voie est explorée par J.M. Cases et B. Mutaftschiev (1968) qui modélisent le phénomène d'adsorption à l'interface solide-liquide avec l'appui de la thermodynamique statistique et des théories de la condensation des couches adsorbées dues à Frumkin (1925), Fowler (1960) Hill (1946, 1948) Halsey et al (1953, 1954). Quelques années auparavant (1965) A. Thomy et X. Duval ayant montré que la matière à deux dimensions, adsorbée sur un substrat homogène, pouvait être présente sous plusieurs formes, on peut désormais parler de "phases bidimensionnelles" que l'on nommera par analogie avec la matière à trois dimensions : gaz (2D), liquide (2D), solide (2D). Ainsi, c'est toujours dans le même Laboratoire Maurice Letort à Nancy, avec le même appareil en verre, la même jauge McLeod, mais avec un substrat presque parfaitement homogène, la graphite exfolié, que quinze ans après l'isotherme à marches, ont été découvertes les phases bidimensionnelles adsorbées.

(1) A cette époque les théories de l'adsorption parfois complémentaires et souvent contradictoires sont déjà nombreuses et leurs domaines d'application aussi restrictifs que variés.

(2) Adaptation ou relecture, les exgètes se déchirent.

Ces travaux de pionniers consistaient la thèse de A. Thomy (1968). Leur publication complète au Journal de Physique (1969, 1970) est une date dans l'histoire de la physisorption et ils restent une référence obligée de tout travail ayant trait aux phases bidimensionnelles adsorbées.

A partir de là, le champ est libre au développement de méthodes expérimentales de plus en plus sophistiquées à l'appui de l'étude des phases bidimensionnelles et de leurs propriétés. C'est d'abord la diffraction d'électrons lents (LEED) qui permettra de faire les premières mesures structurales sur des phases physisorbées (J.J. Lander et J. Morrison, 1967). Cette méthode, associée à la diffraction d'électron Auger reste couramment employée et on peut retenir les travaux de Chinn et Fain (1977), Gay et al. (1985) et tout récemment ceux sur MgO de Meichel et al. (1988). Apparues plus tardivement, les diffractions des neutrons et des Rayons X appliquées à l'étude des phases bidimensionnelles adsorbées connaissent un développement exponentiel. A tel point qu'on ne peut retenir que quelques étapes importantes du développement de ces deux techniques (pour les R.X. : Stephens et al., 1974 ; Birgeneau et al., 1981 ; Ceva, Marti et al., 1986 ; pour les neutrons : Kjems et al., 1974 ; Glachant et al., 1979 ; Satija et al., 1983 ; Razafitianamharavo et al., 1990) et renvoyer à des travaux de synthèse bibliographique (Sinha, 1980 ; Dash et Ruvalds, 1980, 1990).

Dans le même temps, d'autres méthodes de caractérisation des phases adsorbées se développent. Certaines sont thermodynamiques comme la calorimétrie (Grillet al., 1977) et la mesure de chaleurs spécifiques (Bretz et Dash, 1971 ; Butler et al, 1979) d'autres sont optiques comme l'ellipsométrie (Quentel et al. 1975).

De son côté, la volumétrie d'adsorption continue son chemin, avec toujours une longueur d'avance sur les autres méthodes. Au Laboratoire Maurice Letort, d'abord, où délaissant momentanément les gaz rares, on étudie NO, CF₄ les hydrocarbures légers et leurs dérivés tous adsorbés sur graphite exfolié (Matecki, 1974 ; Dolle, 1980, 1984 ; Reignier, 1981). Dans ce cas aussi, ces travaux forment une base indispensable aux expériences sophistiquées que sont par exemple l'étude du benzène adsorbé sur graphite par RMN (Boddenberg et Grosse, 1987) ou l'étude de la préfusion du tetraméthylétain par spectroscopie Mössbauer (Schechler et al, 1990). En étudiant l'adsorption de l'éthylène sur graphite exfolié, J. Menaucourt met en évidence un phénomène nouveau : la "transition de mouillage" entre le mouillage incomplet (nombre fini de marches) et le mouillage parfait (Menaucourt et al., 1977, 1980). Ce phénomène, qui sera rapidement disséqué par d'autres équipes (Delachaume et al., 1983 ; Sutton, Mochrie et al., 1983, 1984 ; Kim et al., 1988), continue d'exciter la sagacité des théoriciens (Dietrich, 1988). Le nombre de systèmes étudiés ne cesse de croître notamment avec la mise au point d'autres substrats homogènes comme le nitrure de bore ou SbCl₅ qui permettent de comparer leurs propriétés d'adsorbants par rapport au graphite

(Regnier et al., 1978 ; Lahrer et al., 1979 ; F. Millot et al., 1982 ; Bockel et al., 1979,1985 ; Laheurte et al., 1982).

Enfin, une étape importante est franchie avec la fabrication d'un substrat homogène à symétrie carrée en surface : le MgO (Coulomb et Vilches, 1984 ; Coulomb et al, 1984). Sur cette nouvelle surface, il devient possible d'observer des phases dont l'existence est prévue par la théorie (Halperin et Nelson 1978, 1979). La "frustration" de symétrie entre un substrat à symétrie carrée et un arrangement hexagonal d'une couche adsorbée mono moléculaire permet d'observer des phénomènes nouveaux, associés à la fusion bidimensionnelle (Meichel et al, 1988 ; Madih et al, 1989 ; Degenhardt et al, 1989). Malgré son développement quasi exponentiel, l'ensemble des systèmes constitués d'un gaz adsorbé sur un substrat ne suffira pas à l'appétit des expérimentateurs, et, tendant naturellement vers un objet plus compliqué, ils vont s'intéresser aux mélanges de gaz. Déjà, Halsey et ses collaborateurs avaient tenté une première approche en étudiant des mélanges argon + xénon (Singleton et Halsey, 1954 ; Prenzlou et Halsey, 1957) et argon + krypton (Singleton et Halsey, 1954) adsorbés sur le noir de carbone graphitisé. A l'époque, les résultats sont restés peu interprétés. Puis viennent les mélanges gaz-rares - éthylène (Prenzlou et al, 1969), étudiés eux aussi par des méthodes spectroscopiques (Satija et al, 1986). Les systèmes de mélanges binaires de gaz rares adsorbés sur le graphite restent les plus explorés (Venables et al, 1977 ; Regnier et al, 1981 ; Bohr et al, 1983 ; Stephens et al, 1986). Pressentant le problème clé, posé à la volumétrie d'adsorption des mélanges de gaz qui reste l'analyse de la phase gazeuse, on s'oriente vers l'étude de couples de gaz aux propriétés de condensation très différentes. Ainsi a-t-on étudié les systèmes Kr + SF₆ sur graphite (Bouchdoug et al, 1986), Kr + C₆H₁₂ sur graphite (Razafitianamaharavo et Dupont-Pavlovsky, 1989, 1990) ou encore Kr + CCl₄ sur graphite (Abdelmoula et Dupont-Pavlovsky, 1990). Ces systèmes sont riches et les structures que l'on peut en déceler avec des études par diffraction de R X ou de neutrons sont passionnantes. Il subsiste cependant un détail qui nous laisse un peu sur notre faim : qu'en est-il de l'équilibre thermodynamique de tels systèmes et peut-on interpréter les isothermes en termes d'énergie et d'équation d'état de la couche adsorbée ? C'est un point délicat, et qui mérite, pour le discuter, que l'on revienne avec B. Mutaftschiev (1982, 1985, 1986, 1989) à quelques notions de base sur le mouillage et l'influence des couches mixtes sur ce dernier.

II - L'ETAT TRIDIMENSIONNEL

Une phase tridimensionnelle A, posée sur un substrat S crée une interface A-S dont la tension interfaciale (γ_{AS}) est régie par l'équation macroscopique de Dupré (1869)

$$\gamma_{AS} = \gamma_A + \gamma_S - \beta_{AS} \quad (1)$$

Dans cette écriture, γ_A et γ_S sont respectivement les tensions de surface de A et de S, et β_{AS} l'énergie d'adhésion entre A et S. De même, on peut écrire, la variation de l'énergie libre d'un système où l'aire de l'interface varie de ΔA comme

$$\Delta F = (\gamma_A + \gamma_{AS} - \gamma_S) \Delta A \quad (2)$$

Depuis les travaux de Young (1805), et Dupré, il est bien connu que l'étalement spontané de la substance A sur le support S n'est possible que si ΔF est négatif, c'est-à-dire :

$$\gamma_A + \gamma_{AS} - \gamma_S \leq 0 \quad (3)$$

Si on considère cette condition pour l'étalement spontané en y introduisant l'équation de Dupré (I.1), il vient :

$$\beta_{AS} - 2\gamma_A > 0 \quad (4)$$

Cette inégalité explicite le fait logique que l'étalement d'une substance sur un support est énergétiquement favorable si l'énergie d'adhésion de la phase sur le support étranger (β_{AS}) est plus grande que son énergie de cohésion, $2\gamma_A$ qui peut être considérée comme son énergie d'adhésion sur elle-même. De même, dans le cas où deux substances A et B sont en compétition pour mouiller parfaitement le support, il est normal d'écrire que A déplacera B si on a :

$$\beta_{AS} - 2\gamma_A > \beta_{BS} - 2\gamma_B \quad (5)$$

On peut remarquer que dans le cas tridimensionnel, le déplacement est gouverné par la "force généralisée" (Fowler-Gruggenheim, 1965), c'est-à-dire $\beta - 2\gamma$, indépendamment des autres paramètres responsables de l'équilibre thermodynamique. En fait, l'indépendance de l'épaisseur de la couche et son potentiel chimique (caractéristique des phases tridimensionnelles), impose la condition implicite que mouillage et déplacement apparaissent alors que les substances A et B sont en équilibre avec leurs vapeurs saturées. Ceci n'est plus vrai dans le cas des couches bidimensionnelles, pour lesquelles la sous-saturation intervient dans les conditions du mouillage et du déplacement.

III - L'ETAT BIDIMENSIONNEL

En effet, la caractéristique principale d'une phase bidimensionnelle n'est pas son épaisseur (qui peut varier d'une fraction de couche monomoléculaire à un grand nombre de couches), mais bien la dépendance entre la pression du gaz à l'équilibre avec cette couche (sa sursaturation) et son épaisseur. De même dans ce cas de l'adsorption d'une phase bidimensionnelle d'épaisseur atomique on ne peut pas définir d'interface au sens strict et, décomposer comme dans l'équation (1) le gain de travail de surface en trois contributions, est un contre-sens. Dans ce cas, le gain de travail de surface par unité d'aire est identifiable avec la variation d'énergie libre de surface $\Delta\gamma$ issue de l'intégration de l'isotherme de Gibbs :

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_s = - \int \Gamma d\mu \quad (6)$$

γ est ici l'énergie libre de surface de l'ensemble substrat-adsorbat après adsorption, et μ le potentiel chimique par molécule égal à celui de la phase tridimensionnelle à l'équilibre avec la couche adsorbée. Γ est la densité surfacique de la couche adsorbée (nombre de molécules par unité d'aire). Si le degré de recouvrement θ , est défini comme le nombre de molécules adsorbées sur le nombre N_s de sites (d'une aire a) disponibles à l'adsorption on peut écrire :

$$\theta = \frac{\Gamma}{N_s} = \Gamma a \quad (7)$$

Il est commode, choisissant les conditions de la phase tridimensionnelle saturée comme référence de travailler avec ce que nous convenons d'appeler en tous cas la "sursaturation : $\Delta\mu$ " (laquelle est positive ou négative), définie pour le gaz idéal et en unités de kT comme :

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = kT \ln(p/p_0) \quad (8)$$

L'intégration de l'isotherme de Gibbs, compliqué dans le cas général (fig. 1 (a)) devient triviale dans l'approximation "tout ou rien" de l'isotherme à marche (transition du 1er ordre) soit :

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= -\frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\Delta\mu} \theta d\Delta\mu = 0 \quad \text{pour } \Delta\mu \leq \Delta\mu^* & (\theta = 0) \\ &= \frac{1}{a} (\Delta\mu^* - \Delta\mu) \quad \text{pour } \Delta\mu > \Delta\mu^* & (\theta = 1) \end{aligned} \quad (9)$$

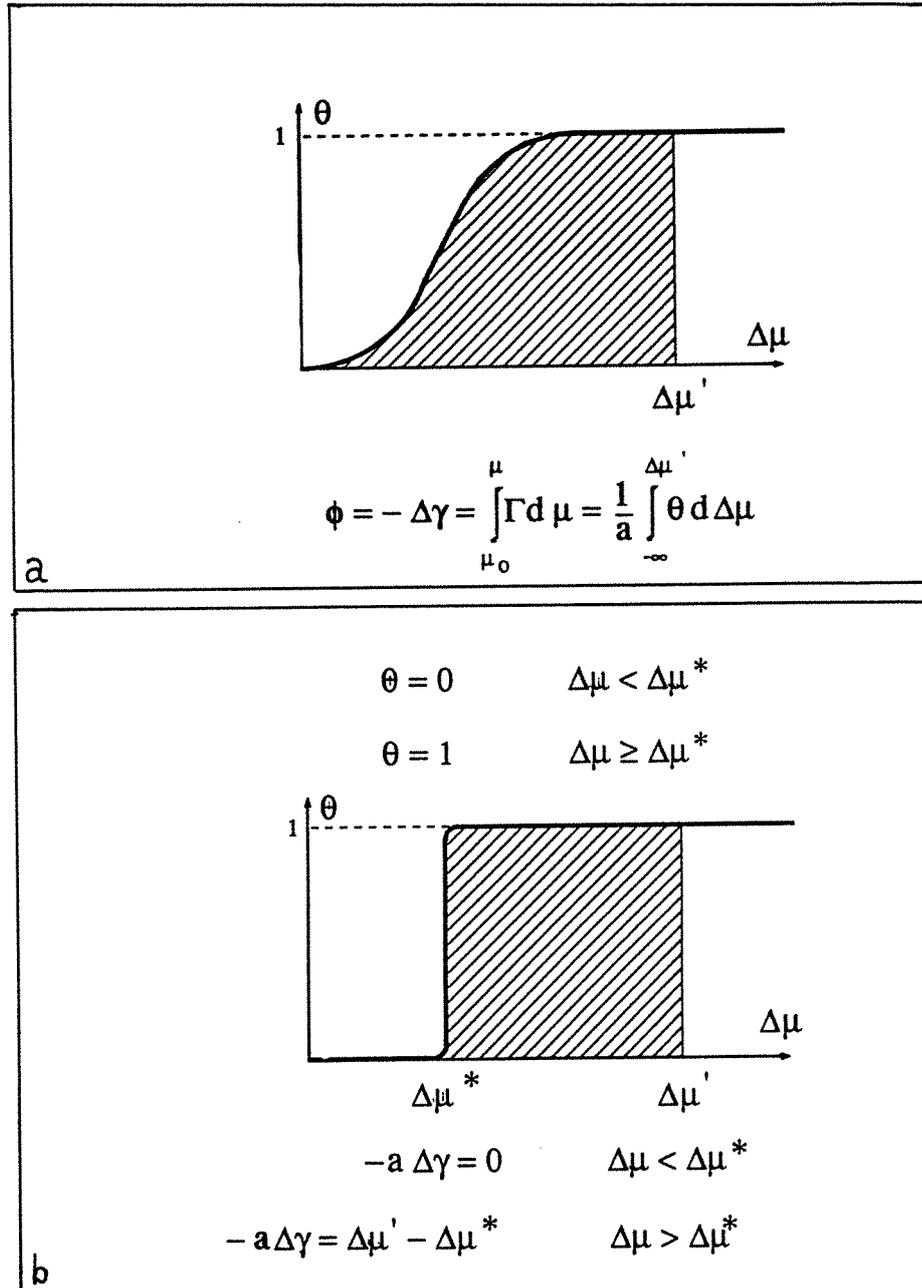


Figure 1 : Formes intégrées de l'isotherme de Gibbs.

- a - Cas général, la relation entre θ et $\Delta\mu$ (équation d'état de la couche adsorbée) est donnée par l'isotherme théorique ou expérimentale.
- b - Dans le cas simplifié mais réaliste de l'isotherme à marche, l'approximation "tout ou rien" (voir texte) aboutit à un résultat simple.

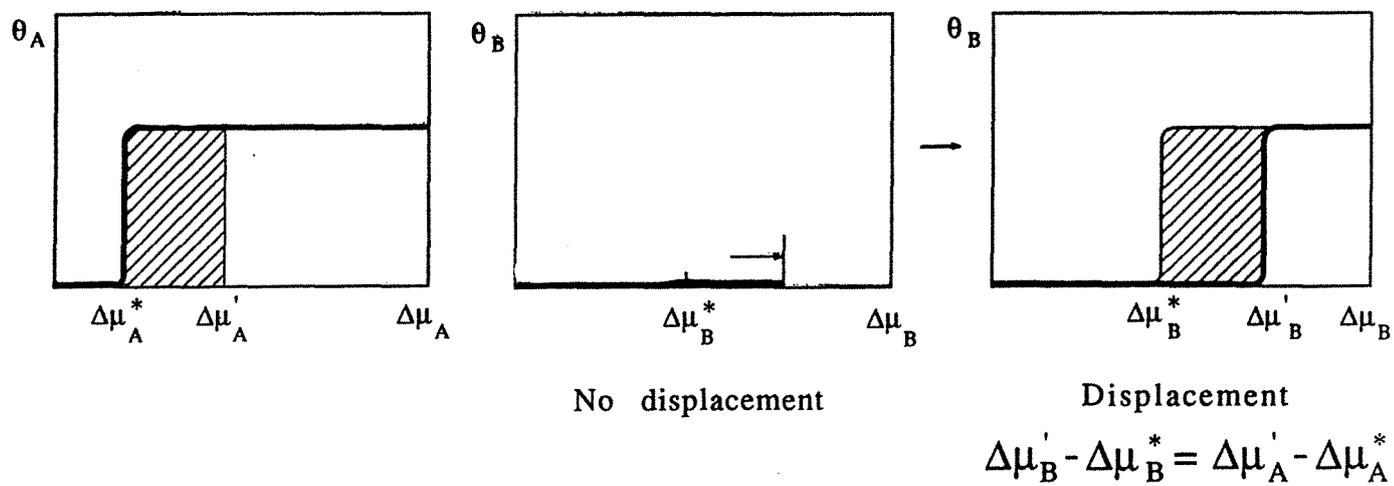


Figure 2: Schématisation des paramètres moteurs du déplacement dans le cas simplifié de l'isotherme tout ou rien. Voir le texte pour l'explication des symboles.

Ici $\Delta\mu^*$ est la valeur (cf. fig. 1 (b)) de la sursaturation à laquelle survient la condensation de la couche monomoléculaire sur la surface. Cette équation nous éclaire sur le sens à donner au déplacement des phases bidimensionnelles adsorbées car si $\Delta\gamma_A$ et $\Delta\gamma_B$ sont respectivement les gains d'énergie libre de surface dus à la présence de A et B, on peut écrire que A sera en mesure de déplacer B sous la condition suivante :

$$\Delta\mu_A - \Delta\mu_A^* > \Delta\mu_B - \Delta\mu_B^* \quad (10)$$

Ainsi le déplacement dans ce cas (illustré par la figure 2) nous apparaît-il conditionné uniquement par l'écart avec la sursaturation de la marche (dépendante, elle, des conditions propres au mouillage) pour chaque substance. Mais l'approximation "tout ou rien" est un cas simple et nous l'avons vu plus haut, dans le cas général on peut s'attendre à des variantes, en fonction des propriétés de condensation propres à chaque couche, mais aussi en fonction des paramètres qui gouverneront le mélange des deux phases. Ainsi on peut s'attendre, en fonction de la température et des différentes énergies d'interaction intermoléculaire à observer des phénomènes de mixion-demixion et d'autres, encore plus compliqués, car n'oublions pas le substrat est là et lui aussi a son rôle à jouer.

IV - ENVOI

Voilà tracés le cadre et l'ambition de cette étude. Dans la suite de ceux qui mirent en évidence la condensation, la fusion et les phénomènes critiques. des phases bidimensionnelles, nous voulons être ceux de la mixion-demixion bidimensionnelle, maître mot de la thermodynamique des alliages. Et parceque nous voulons tout savoir sur la thermodynamique de nos systèmes adsorbés mixtes, nous resterons fidèle à la volumétrie d'adsorption pour bâtir nos expériences.

C'est un petit morceau de cette aventure que nous proposons humblement au lecteur. On y verra que le système étudiable était lié très fortement à l'appareil d'étude constructible, et que ces deux derniers déterminés et partis pour explorer un diagramme de phase à température variable, nous avons du conserver une seule température (77,35 K). Devant la richesse et les enseignements nombreux de ce diagramme de phase, nous avons choisi de changer de substrat, passant d'un substrat à symétrie hexagonale (le graphite exfolié) à un substrat à symétrie carrée (l'oxyde de magnésium). On y verra aussi qu'un modèle qui nous paraissait très simplificateur permettait de prévoir beaucoup des phénomènes que nous avons observés.

La part restera belle aux interrogations, thermodynamiques classiques ou statistiques arracheront-elle à ces nouvelles phases mixtes tous leurs mystères ? Mais il faut déjà conclure avant d'avoir rien dit, qu'ajouter de plus pour vous convaincre de nous suivre dans cette étude, sinon de vous inviter à rentrer vous aussi dans la deuxième dimension.

Chapitre I

**ETUDE THEORIQUE DE LA
COADSORPTION :**

MODELE ET SIMULATION

I - LES BASES D'UN MODÈLE STATISTIQUE.

- 1 - Introduction

La voie que nous nous proposons de suivre pour établir l'équation d'état thermodynamique de la couche adsorbée passe par l'étude de l'équilibre à l'interface entre un cristal et son milieu. Dans ce premier cas, les mécanismes microscopiques de l'équilibre interfacial peuvent être considérés comme un cas particulier du phénomène d'adsorption d'un gaz mais sur son propre support (B. Mutaftschiev, 1965). Ce mécanisme que l'on peut qualifier d'autoadsorption, pris comme référence, nous permettra de modéliser simplement l'adsorption sur support étranger (A. Bonissent, B. Mutaftschiev, 1973 ; B. Mutaftschiev, 1976, 1979).

Les phénomènes ayant lieu à l'interface entre un solide et son milieu, sont régis par la rencontre de deux flux de matière de sens opposés : l'un constitué de molécules qui s'y déposent avant d'être incorporées dans le réseau cristallin, l'autre, de molécules qui quittent l'interface en direction du milieu. A l'équilibre les intensités des deux flux sont égales.

- 2 - Traitement statistique de l'équilibre cristal-vapeur

a) Fonction de partition d'un gaz parfait

Cette phase est caractérisée par l'accessibilité du volume entier V à toutes les N_g molécules (considérées comme des points matériels) et par l'absence d'interaction entre elles, d'où l'indépendance de l'énergie potentielle U_g des coordonnées de position x_i . La fonction de partition des N_g molécules de la phase gazeuse s'écrit:

$$Q_{N_g} = \frac{\Lambda^{-3N_g} V^{N_g}}{N_g!} \exp(-U_g/kT) \quad (I.1)$$

où $\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$, appelée longueur d'onde thermique de De Broglie, ne dépend, pour une espèce donnée, que de la température, et le terme sous le factoriel exprime l'indiscernabilité des molécules.

Cette fonction de partition peut aussi s'écrire :

$$Q_{N_g} = \frac{1}{N_g!} [\Lambda^{-3} V \exp(-u_g/kT)]^{N_g} = \frac{q_g^{N_g}}{N_g!} \quad (I.2)$$

Dans cette relation $u_g = U_g/N_g$ est l'énergie potentielle constante de la molécule, q_g est ici la fonction de partition d'une seule molécule évoluant dans le même volume V .

L'énergie libre des N_g molécules est liée à leur fonction de partition par la relation suivante :

$$F_g = -kT \ln Q_{N_g} \quad (I.3)$$

L'énergie libre par molécule du gaz ($f_g = F_g/N_g$) est donc :

$$f_g = u_g - kT \ln v_g - kT + \mu_0 \quad (I.4)$$

$$\text{avec : } v_g = \frac{V}{N_g} \quad (I.5)$$

$$\mu_0 = kT \ln \Lambda^3 \quad (I.6)$$

$$\text{par définition, on a : } \mu_g = \left(\frac{\partial F_g}{\partial N_g} \right)_{T,V} \quad (I.7)$$

$$\text{ce qui nous donne : } \mu_g = -kT \ln \frac{q_g}{N_g} = u_g - kT \ln v_g + \mu_0 \quad (I.8)$$

b) Fonction de partition d'un cristal monoatomique

L'expression de la fonction de partition d'une molécule vibrante au sein du cristal est souvent calculée au moyen de l'approximation du modèle du cristal d'Einstein. Ce modèle s'appuie sur des hypothèses dont la principale est que la molécule vibre hors de sa position d'équilibre comme si celles qui l'entourent restaient fixes. Cette vibration peut être assimilée à celle d'un oscillateur harmonique à 3 dimensions de fréquence unique ν . Ceci a pour effet que la fonction potentielle qui lui correspond possède une symétrie sphérique. Einstein, renonçant à l'expression des énergies à partir de la mécanique classique, applique les lois de la mécanique quantique aux 3 N_c vibrateurs à une dimension constituant le cristal de N_c molécules.

Dans ces conditions, la fonction de partition de la molécule vibrante s'écrit :

$$q_c = \exp(-u_c/kT) \left[\frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)} \right]^3 \quad (I.9)$$

u_c est l'énergie potentielle de la molécule au repos,

Pour des températures suffisamment élevées ($h\nu \ll kT$) ; il vient :

$$q_c = \left(\frac{kT}{h\nu} \right)^3 \exp(-u_c/kT) \quad (I.10)$$

expression qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$q_c = \Lambda^{-3} \tilde{v}_0 \exp(-u_c/kT) \quad (I.11)$$

$$\text{avec : } \tilde{v}_0 = \frac{(kT/2\pi m)^{3/2}}{v^3} \quad (I.12)$$

\tilde{v}_0 est appelé "volume moyen de vibration".

La fonction de partition des N_c molécules du cristal s'écrit simplement :

$$Q_{N_c} = q_c^{N_c} \quad (I.13)$$

$$\text{soit : } Q_{N_c} = \Lambda^{-3N_c} \tilde{v}_0^{N_c} \exp(-U_c/kT) \quad (I.14)$$

$$\text{avec : } U_c = N_c u_c \quad (I.15)$$

L'énergie libre par molécule, égale au potentiel chimique s'écrit :

$$f_c = \mu_c = u_c - kT \ln \tilde{v}_0 + \mu_0 \quad (I.16)$$

La comparaison de (I.4) et (I.16) montre qu'en plus de la différence dans les énergies potentielles et dans les volumes moyens attribués à une molécule du gaz ou du cristal, une molécule dans le gaz est plus riche en entropie puisqu'elle est libre d'occuper n'importe quel point du volume total en même temps que toute autre molécule. Cette "entropie commune" a la valeur maximum de k par molécule pour le gaz parfait.

Les deux exemples considérés montrent que le calcul de l'intégrale de configuration (et des fonctions thermodynamiques qui en découlent) est aisé dans deux cas extrêmes, celui du gaz parfait dont les molécules sont totalement délocalisées à la suite de l'absence de toute interaction, et celui d'un cristal dont les molécules sont parfaitement localisées par la forte interaction entre elles. Dans les deux cas le traitement est facilité par la supposition que les molécules sont des points matériels.

Quand les molécules de la phase considérée interagissent modérément et qu'en plus leur volume est comparable au volume libre, le calcul de l'intégrale de configuration de

cet état dense mais désordonné (gaz réel, liquide) n'est possible qu'au prix d'approximations importantes ou par des méthodes numériques. Cependant, on peut dire d'une façon qualitative que l'énergie libre par molécule dans ces cas sera toujours donnée par une expression semblable à (I.4) et que l'entropie commune sera inférieure à k .

c) Equilibre cristal-vapeur

L'égalité des relations (I.8) et (I.16) traduisant l'équilibre thermodynamique aboutit à l'équation suivante :

$$u_g - kT \ln v_g = u_c - kT \ln \tilde{v}_0 \quad (\text{I.17})$$

Si on suppose que la vapeur saturante, à la pression p_0 , peut être considérée comme un gaz parfait, on a :

$$p_0 = kT/v_g \quad (\text{I.18})$$

On désigne par ϕ_0 , la différence des énergies potentielles de liaison d'une molécule dans le gaz et dans un noeud du réseau. ϕ_0 représente le travail nécessaire pour extraire une molécule d'un noeud et l'envoyer dans la vapeur et de ce fait est approximativement égale à l'enthalpie de sublimation Δh_s par molécule à la température du zéro absolu (la différence entre les deux étant l'énergie de vibration de la molécule à cette température $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h \nu_c$). Si on pose l'énergie potentielle d'une molécule, dans le gaz égale à zéro (elle a été déjà postulée indépendamment de la présence d'autres molécules), la relation entre ces grandeurs est :

$$\phi_0 = \Delta h_s = u_g - u_c = -u_c \quad (\text{I.19})$$

tenant compte des équations I.17 et I.18, la relation s'écrit alors :

$$kT \ln p_0/kT = -\phi_0 - kT \ln \tilde{v}_0 \quad (\text{I.20})$$

$$\text{d'où : } p_0 = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{(kT)^{1/2}} v^3 \exp(-\phi_0/kT) \quad (\text{I.21})$$

II - EQUILIBRE DE LA COUCHE ADSORBEE

- 1 - Les hypothèses de bases

L'équilibre entre une couche d'adsorption, considérée comme une phase superficielle et les phases tridimensionnelles qui se rencontrent à l'interface, obéit à la condition générale d'égalité des potentiels chimiques dans toutes les phases. Si la couche adsorbée est "délocalisée", c'est-à-dire si elle peut être assimilée à un "liquide 2D", le calcul de sa fonction de partition rencontre les mêmes difficultés que celui concernant un liquide 3D. Notre traitement utilise le modèle d'une couche localisée monomoléculaire en équilibre avec une seule des deux phases 3D (vapeur, solution) l'autre (solide) servant uniquement de support inerte. Le terme "localisé" signifie que les molécules de la couche passent la majeure partie de leur temps à vibrer autour des noeuds du réseau bidimensionnel formé par les puits de potentiel du support, et se trouvent pendant un temps négligeable en train de changer de site entre deux noeuds. La surface est considérée comme homogène, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents.

- 2 - Calcul de la fonction de partition

Parceque l'on se place dans le cadre de l'approximation d'Einstein où la fonction de partition relative aux termes vibratoires $Q_{a, vib}$ ne dépend pas de l'environnement de la molécule, ce dernier terme n'est pas concerné par la dégénérescence et peut être factorisé. Dans ces conditions, si Q_a est la fonction de partition de la couche adsorbée, on peut la décomposer en une partie potentielle de liaison : $Q_{a,p}$ et une partie vibratoire : $Q_{a, vib}$.

$$Q_a = \frac{1}{N_a!} Q_{a,vib} \cdot Q_{a,p} \quad (I.22)$$

Où N_a est le nombre de molécules adsorbées. Par analogie avec le cristal, on peut poser :

$$Q_{a,vib} = q_{a,vib}^{N_a} \quad (I.23)$$

$$q_{a,vib} = \left[\frac{kT}{h\bar{\nu}_a} \right]^3 \quad (I.24)$$

$$= \left[\frac{kT}{2\pi m} \right]^{3/2} \frac{1}{\bar{v}_a^3} \Lambda^{-3} \quad (I.25)$$

$$\text{avec : } \left[\frac{kT}{2\pi m} \right]^{3/2} \frac{1}{\bar{V}_a^3} = \tilde{v}_a \quad (\text{I.26})$$

$$\text{de même, on a : } Q_{a,p} = \sum_i g_i \exp(-U_{a,i}/kT) \quad (\text{I.27})$$

Dans cette expression, $U_{a,i}$ décrit toutes les énergies potentielles calculables pour une couche de N_a molécules adsorbées. Ici g_i est le niveau de dégénérescence correspondant à l'énergie potentielle $U_{a,i}$. Ainsi, on a :

$$Q_{N_a/N_s} = \frac{\tilde{v}_a^{N_a}}{N_a!} \Lambda^{-3N_a} \sum_i g_i \exp(-U_{a,i}/kT) \quad (\text{I.28})$$

- 3 - Approximation de Bragg-Williams

L'expression (I.28) est insimplifiable. Pour chaque valeur du terme potentiel $U_{a,i}$, le nombre de configurations réalisant cet état n'est pas dénombrable. Une des hypothèses simplificatrices, émise par W.L. Bragg et E.G. Williams (1934, 1935) consiste à substituer le terme $U_{a,i}$ par une énergie moyenne \bar{U}_a , dépendant du nombre de molécules adsorbées, et des types d'interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant. Cette hypothèse revient à considérer que le champ de surface entretenu par l'adsorbat est constant, et que le champ latéral imposé à chaque molécule intègre la contribution de toutes les autres en faisant une moyenne dépendant de N_a . C'est pour cette raison que l'on parle souvent d'approximation du "champ moyen".

$$\text{On a : } Q_{N_a/N_s} = \frac{\tilde{v}_a^{N_a}}{N_a!} \Lambda^{-3N_a} \left(\sum_i g_i \right) \exp(-\bar{U}_a/kT) \quad (\text{I.29})$$

- 4 - Calcul du travail de désorption

On note ϕ_a^0 l'énergie de liaison adsorbat-adsorbant pour une molécule. De même on note ω l'énergie latérale pour une molécule quand la couche adsorbée est compacte. Dans un premier temps (c'est l'essence du champ moyen), on considère que l'énergie latérale par molécule est directement proportionnelle au taux de recouvrement $\theta = N_a/N_s$ (N_s étant le nombre de sites d'adsorption).

$$\text{On a : } \phi_{a,\text{lat}} = \omega \theta \quad (\text{lat. : liaisons latérales, dans le plan})$$

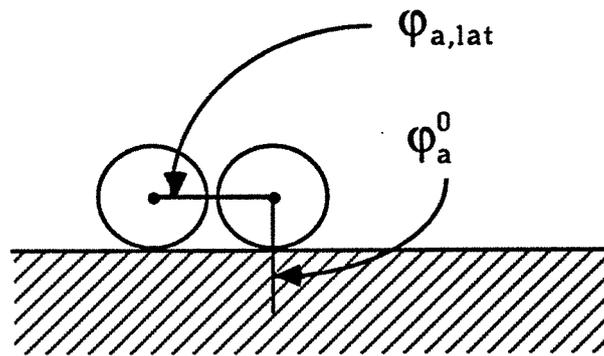


Figure I.1 : Liaisons mises en jeu pour une molécule adsorbée avec une molécule voisine $\varphi_{a, lat}$ et le substrat φ_a^0 .

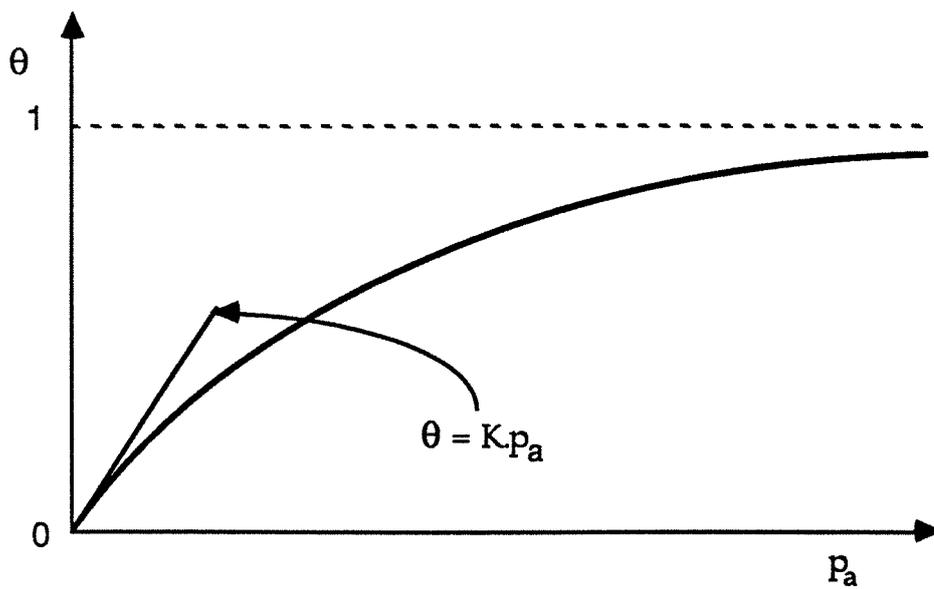


Figure I.2 : Isotherme de Langmuir. La pente à l'origine ($p \rightarrow 0$) est représentative de la loi de Henry.

Le travail différentiel de désorption (noté φ_d) s'écrit alors :

$$\varphi_d = \varphi_a^0 + \omega\theta \quad (I.30)$$

et le travail de désorption totale, T_a des N_a molécules :

$$-T_a = \bar{U}_a = \int_{N_a}^0 \varphi_d dN_a = \int_{N_a}^0 \varphi_a^0 dN_a + \frac{\omega}{N_s} \int_{N_a}^0 N_a dN_a \quad (I.31)$$

$$-T_a = \bar{U}_a = -N_a \left(\varphi_a^0 + \frac{1}{2} \omega \theta \right) \quad (I.32)$$

Le travail intégral de désorption (noté φ_{in}) par molécule ainsi défini s'écrit :

$$\varphi_{in} = \frac{T_a}{N_a} = \varphi_a^0 + \frac{1}{2} \omega \theta \quad (I.33)$$

- 5 - Potentiel chimique de la couche adsorbée

On rappelle que l'on a :

$$Q_{N_a/N_s} = \frac{\tilde{v}_a^{N_a}}{N_a!} \Lambda^{-3N_a} \left(\sum_i g_i \right) \exp(T_a/kT) \quad (I.34)$$

$$\mu_a = -kT \frac{\partial}{\partial N_a} (\ln Q_{N_a/N_s}) \quad (I.35)$$

Le terme $\left(\sum_i g_i \right)$ qui représente l'entropie de configuration est égal d'après l'approximation du champ moyen au nombre d'arrangements de N_a molécules discernables sur N_s sites.

$$\left(\sum_i g_i \right) = \frac{N_s!}{(N_s - N_a)!} \quad (I.36)$$

$$\text{d'où : } \mu_a = -kT \ln \tilde{v}_a + kT \ln \Lambda^3 - kT \frac{\partial}{\partial N_a} \left(\frac{N_s!}{(N_s - N_a)! N_a!} \right) - \frac{\partial T_a}{\partial N_a} \quad (I.37)$$

En rappelant que l'on a $\mu_0 = kT \ln \Lambda^3$ (I.6) et en appliquant l'approximation de Stirling au terme entropique, on aboutit à l'expression suivante :

$$\mu_a = -kT \ln \tilde{v}_a + \mu_0 + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - (\varphi_a^0 + \omega\theta) \quad (I.38)$$

On rappelle l'équation (I.8) du potentiel chimique de la phase vapeur :

$$\mu_g = \mu_0 - kT \ln kT + kT \ln p_a \quad (I.39)$$

De l'égalité $\mu_a = \mu_g$, on tire l'équation d'état de la couche adsorbée :

$$kT \ln p_a = -(\varphi_a^0 + \omega\theta) - kT \ln \left[\frac{\tilde{v}_a}{kT} \right] + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (I.40)$$

Sous cette forme, cette équation est peu lisible, et on doit étudier des domaines de simplifications possibles.

On rappelle que l'on a :

$$\tilde{v}_a = \left[\frac{kT}{2\pi m} \right]^{3/2} \frac{1}{\tilde{v}_a^3} \quad (I.26)$$

ce qui donne :

$$kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} = kT \ln p_a + \varphi_a^0 + \omega\theta + kT \ln \left[\frac{(kT)^{1/2} 1}{(2\pi m)^{3/2} \tilde{v}_a^3} \right] \quad (I.41)$$

en posant :

$$K = \frac{(kT)^{1/2} 1}{(2\pi m)^{3/2} \tilde{v}_a^3} \exp(\varphi_a^0 / kT) \quad (I.42)$$

on obtient :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \exp(\omega\theta/kT) p_a \quad (I.43)$$

Cette équation est souvent citée dans la littérature comme l'isotherme de Frumkin-Fowler (1960) correspondant à un film localisé.

- 6 - Loi de Henry

On voit que aux faibles taux de recouvrement, l'équation se simplifie pour donner :

$$\theta = K p_a \quad (I.44)$$

Cette équation est l'expression de la loi de Henry, caractéristique des milieux très dilués, appliquée cette fois à une couche adsorbée.

Si σ_a est l'encombrement de la molécule sur la surface, on peut poser :

$$\sigma_a = \bar{v}_a^{2/3} \quad (\text{I.45})$$

$$\text{ce qui donne : } \bar{v}_a = \left(\frac{kT}{2\pi m \sigma_a} \right)^{1/2} \quad (\text{I.46})$$

$$\text{d'où : } K = \frac{\sigma_a^{3/2}}{kT} \exp(\varphi_a^0 / kT) \quad (\text{I.47})$$

Cette constante de Henry est la même pour l'équation de van der Waals (2D) issue d'un modèle d'adsorption mobile. Il est intéressant de constater ici, que deux types de modèles d'adsorption opposés (mobiles ou localisés) aboutissent à une même loi pour les faibles degrés de recouvrement. Cette analogie n'est cependant qu'apparente car le volume moyen de vibration, lequel est juste une mesure du domaine de l'espace de phase dans lequel le terme de Boltzmann $\exp(-u_a/kT)$ pour la molécule adsorbée est bien différent de zéro, n'a pas une signification dans l'espace réel.

- 7 - Isotherme de Langmuir

Un tel type d'isotherme s'applique au cas d'une couche adsorbée pour laquelle on peut considérer que les énergies latérales sont nulles. On a :

$$\varphi_d = \varphi_a^0 \quad (\text{I.48})$$

$$\text{d'où : } \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{(kT)^{1/2}}{(2\pi m)^{3/2} \bar{v}_a} \exp(\varphi_a^0 / kT) p_a \quad (\text{I.49})$$

$$\text{soit : } \theta = \frac{p_a}{\frac{1}{K} + p_a} \quad (\text{I.50})$$

C'est la forme de l'isotherme de Langmuir. Aux très faibles valeurs de θ , on retrouve la loi de Henry : $\theta = K p_a$ (I.44). La pente à l'origine d'une isotherme sur surface homogène dépend de φ_a^0 qui peut ainsi être calculé théoriquement. L'isotherme de Langmuir est représentée sur la figure I.2.

- 8 - Equation réduite de l'équation de Frumkin-Fowler.

L'équation (I.20) démontrée au paragraphe I - 2 - c peut se mettre sous la forme :

$$kT \ln p_0 = -\varphi_0 - kT \ln \left[\frac{\tilde{v}_0}{kT} \right] \quad (I.51)$$

on rappelle que l'on a montré pour la couche adsorbée :

$$kT \ln p_a = -(\varphi_a^0 + \omega\theta) - kT \ln \left[\frac{\tilde{v}_a}{kT} \right] + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (I.40)$$

φ_0 dans l'équation (I.51) représente la chaleur de vaporisation par molécule, qui est égale au signe près au travail d'extraction d'une molécule en site de demi-cristal. Cases et Mutaftschiev (1968), ont proposé une autre forme de l'isotherme de Frumkin-Fowler avec l'hypothèse de travail suivante : si on considère que l'adsorption d'une monocouche sur l'adsorbant représente un plan cristallographique du cristal tridimensionnel de l'adsorbat, on peut noter :

$$\varphi_0 = \varphi_0^0 + \frac{\omega'}{2} \quad (I.52)$$

où φ_0^0 est l'énergie de la moitié des liaisons hors du plan cristallographique considéré et ω' l'énergie des liaisons dans le plan pour la molécule prise au sein du cristal. La remarque faite précédemment, supposant la compacité maximum de la couche adsorbée dans la structure du plan considéré, permet d'écrire :

$$\omega' = \omega \quad (I.53)$$

En faisant une approximation limitée aux premiers voisins, on peut écrire :

$$\omega = n\phi \quad (I.54)$$

- où :
- * ϕ est l'énergie latérale entre deux molécules dans le plan.
 - * n le nombre de coordinence bidimensionnel.

($n = 6$ pour une face (111) d'un cristal fcc)

($n = 4$ pour une face (100) d'un cristal fcc)

On définit maintenant la sursaturation ($\Delta\mu$) comme étant l'écart entre le potentiel chimique de la phase gazeuse à l'équilibre avec la couche adsorbée et celle à l'équilibre avec son cristal.

$$\text{On a : } \mu_g - \mu_g^0 = \Delta\mu \quad (\text{I.55})$$

$$\text{et : } \Delta\mu = kT \ln(p_a/p_0) \quad (\text{I.56})$$

Si on soustrait les équations (I.51) et (I.40) et compte-tenu de l'équation (I.53), on obtient :

$$\Delta\mu = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0) - \frac{\omega}{2} - \theta - kT \ln\left(\frac{\tilde{v}_a}{\tilde{v}_0}\right) + kT \ln\frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{I.57})$$

Le terme $kT \ln\left(\frac{\tilde{v}_a}{\tilde{v}_0}\right)$, très proche de zéro est négligé. Cette approximation conduit à considérer $\tilde{v}_a = \tilde{v}_0$, ce qui n'est pas tout à fait exact car \tilde{v}_a dépend de l'interaction avec le support. Finalement, on a :

$$\Delta\mu = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0) + \frac{n\phi}{2}(1-2\theta) + kT \ln\frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{I.58})$$

Cette formulation simplifiée est l'expression de l'équation réduite de Cases-Mutaftschiev (1968). Cette équation ainsi que la première dérivée de $\Delta\mu$ par rapport à θ étant symétriques par rapport à $\theta = 1/2$, on a :

$$\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta} = \frac{kT}{\theta(1-\theta)} - \omega \quad (\text{I.59})$$

On voit que $\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta}$ change de signe à $\theta = 1/2$ pour $\omega = 4 kT$. On est donc amené à distinguer deux cas :

$\omega < 4 kT$ (courbe c sur la figure I.3)

$\omega > 4 kT$ (courbe a sur la figure I.3)

La résolution mathématique de l'isotherme de Frumkin-Fowler conduit à une courbe sigmoïde de type van der Waals (en pointillé) tous les états représentés entre les points A et B sont instables.

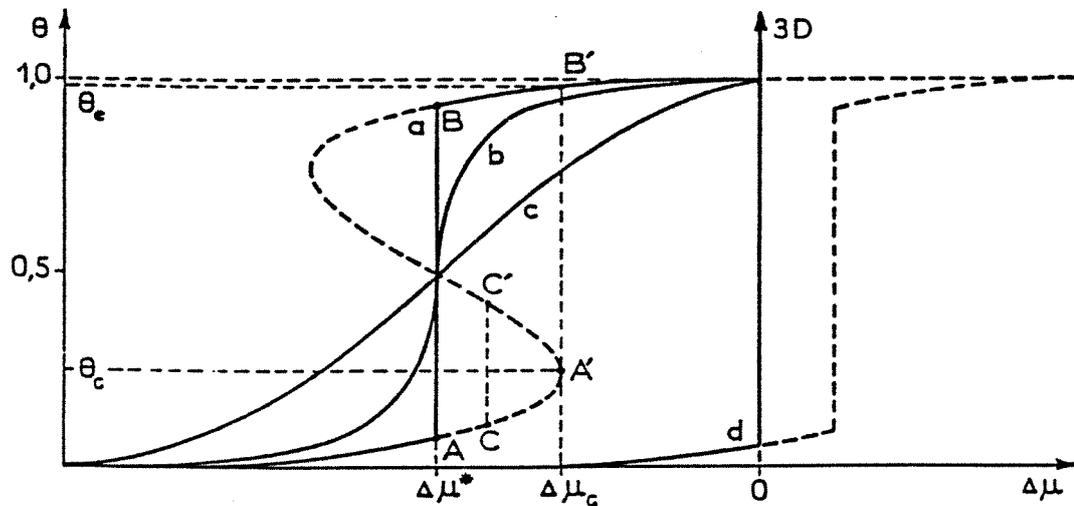


Figure I.3 : Isothermes d'adsorption découlant de l'approximation de champ moyen calculées à l'aide de l'éq. (23b). Les courbes a, b et c sont caractérisées par la même sous-saturation de marche $\Delta\mu^* = \phi_{ad}^0 - \phi_{ad} < 0$ et pour différentes valeurs du rapport $\omega/4k_B T$ (voir eqs. (25)). La marche réelle de la courbe a, pour laquelle $\omega/4k_B T > 1$ (transition de premier ordre) est donnée par le trait plein, la partie en pointillé désignant des états métastables ou instables ; $\Delta\mu_c$ est sur la (sous) saturation au-delà de laquelle la condensation est spinodale ; la courbe b correspond à la température critique bi-dimensionnelle, $T_c = \omega/4k_B$; l'isotherme c est "surcritique" (transition du deuxième ordre). La courbe d est caractérisée par le même rapport $T_c = \omega/4k_B$ que la courbe a, mais par une différence $\phi_{ad}^0 - \phi_{ad}$ positive ; sa seule partie réelle se situe à gauche de la saturation, $\Delta\mu = 0$, à laquelle la phase tri-dimensionnelle devient stable.

Pour $\Delta\mu = \Delta\mu^* = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0)$ l'isotherme est verticale de θ_A à θ_B et traduit le phénomène de condensation bidimensionnelle. Dans ces conditions, le travail différentiel de désorption ne peut pas dépendre de θ . En effet, l'adsorption se fait sur un site de "demi cristal bidimensionnel" par analogie avec le cristal tridimensionnel, on a :

$$\varphi_d = \varphi_a^0 + \frac{\omega}{2} = \varphi_{in} \quad (I.60)$$

L'évolution de φ_d en fonction de θ est donnée sur la figure I.4

- 9 - Température critique bidimensionnelle

On l'a vu, l'équation d'état de la couche adsorbée issu du modèle en champ moyen met en évidence deux comportements : un comportement sans transition de phase (passage continu de $\theta = 0$ à $\theta = 1$), un autre avec un changement de phase du premier ordre. On a jusque là considéré un système où ω était une variable et la température (T) supposée constante. Supposons que l'on se place maintenant à liaisons latérales constantes (on considère un gaz donné). La température critique bidimensionnelle est alors définie par la relation :

$$\frac{n\phi}{kT_c} = 4 \quad (I.61)$$

ce qui donne :

$$T_c = \frac{n\phi}{4k} \quad (I.62)$$

Un exemple numérique permet d'évaluer la validité d'une telle formule. Prenons le cas du krypton adsorbé sur le graphite pour lequel on a :

$$\frac{\phi}{k} = 163 \text{ K (modèle de Lennard-Jones)}$$

$$n=6$$

$$T_{c,exp} = 85 \text{ K}$$

$$T_{c,cal} = 244,5 \text{ K}$$

$$T_{c,cal}/T_{c,exp} \approx 3$$

On voit déjà maintenant et la suite le confirmera, que le modèle de Bragg-Williams, qui donne une très bonne approche qualitative du phénomène d'adsorption est impuissant à décrire quantitativement les phénomènes critiques. Cet écart est dû, entre autre, au fait que ce modèle est d'autant plus inadapté que la densité des fluctuations associées sont grandes.

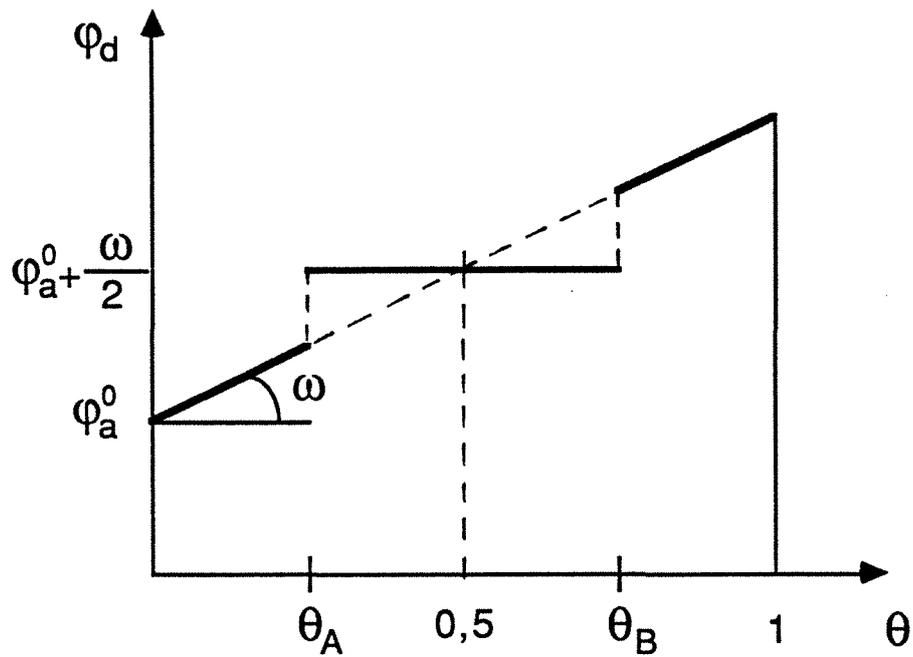


Figure I. 4 : Valeur de la grandeur dérivée du travail de désorption, correspondant aux interactions latérales dans la couche adsorbée, en fonction du degré de recouvrement. Cas de l'isotherme de Frumkin-Fowler. La constance de φ_d entre θ_A et θ_B correspond au domaine décrit par une transition du 1er ordre ("pas répétable bidimensionnel").

III - CO-ADSORPTION

- 1 - Introduction

L'adsorption de couches mixtes sur une surface est longtemps restée le domaine de la catalyse (De Boer, 1956) et de la chimisorption (Rikvold et al., 1988 ; J.B. Collins et al., 1988, 1989) . De nombreux résultats expérimentaux ont motivé l'émergence de plusieurs théories. On peut citer entre autre les travaux de Halsey (1954) et Rudzinski (1975) sur les surfaces hétérogènes.

Nous nous sommes pour notre part, tenu au modèle issu des équations d'état de la couche adsorbée par l'expression du potentiel chimique. Dans la mesure où on pourra comparer les résultats de ce modèle avec des résultats expérimentaux, tester la validité de l'approximation de Bragg-Williams dans le cas de la coadsorption peut être tout aussi instructif.

- 2 - La fonction de partition

Après application de l'approximation de Bragg-Williams, la fonction de partition d'une couche mixte de N_A molécules de type A et N_B molécules de type B sur N_S sites d'adsorption peut s'écrire :

$$Q_{(N_A+N_B)/N_S} = \frac{1}{N_A!} \frac{1}{N_B!} \frac{\hat{V}_A^{N_A}}{\hat{V}_B^{N_B}} \Lambda^{-3(N_A+N_B)} \left(\sum_i g_i \right) \exp(-\bar{U}/kT) \quad (I.63)$$

On procède comme dans le cas des solutions solides régulières tridimensionnelles en supposant que les substances coadsorbées A et B sont isomorphes (Bragg et Williams, 1934) et que les forces d'interaction entre les molécules sont, limitées aux premiers voisins. On note respectivement les énergies de liaison entre deux molécules de substance A entre deux molécules de substance B et entre une molécule A et une molécule B, ϕ_{AA} , ϕ_{BB} , ϕ_{AB} . La seule restriction concernant les énergies de liaison normales adsorbat-adsorbant (notées $\phi_{a,A}^0$ et $\phi_{a,B}^0$) est qu'elles doivent être supérieures aux énergies de liaison de la molécule A ou B sur son propre support, notées $\phi_{0,A}^0$ et $\phi_{0,B}^0$ Dans ces conditions, l'énergie potentielle moyenne \bar{U} d'une couche de $N_A + N_B$ molécules adsorbées sur N_S sites s'écrit :

$$\bar{U} = -(N_A \phi_{a,A}^0 + N_B \phi_{a,B}^0 + \frac{n}{2} N_A \theta_A \phi_{AA} + \frac{n}{2} N_B \theta_B \phi_{BB} + n N_A \theta_B \phi_{AB}) \quad (I.64)$$

$$\text{où:} \quad \theta_A = N_A/N_S \quad (I.65)$$

$$\theta_B = N_B/N_S \quad (I.66)$$

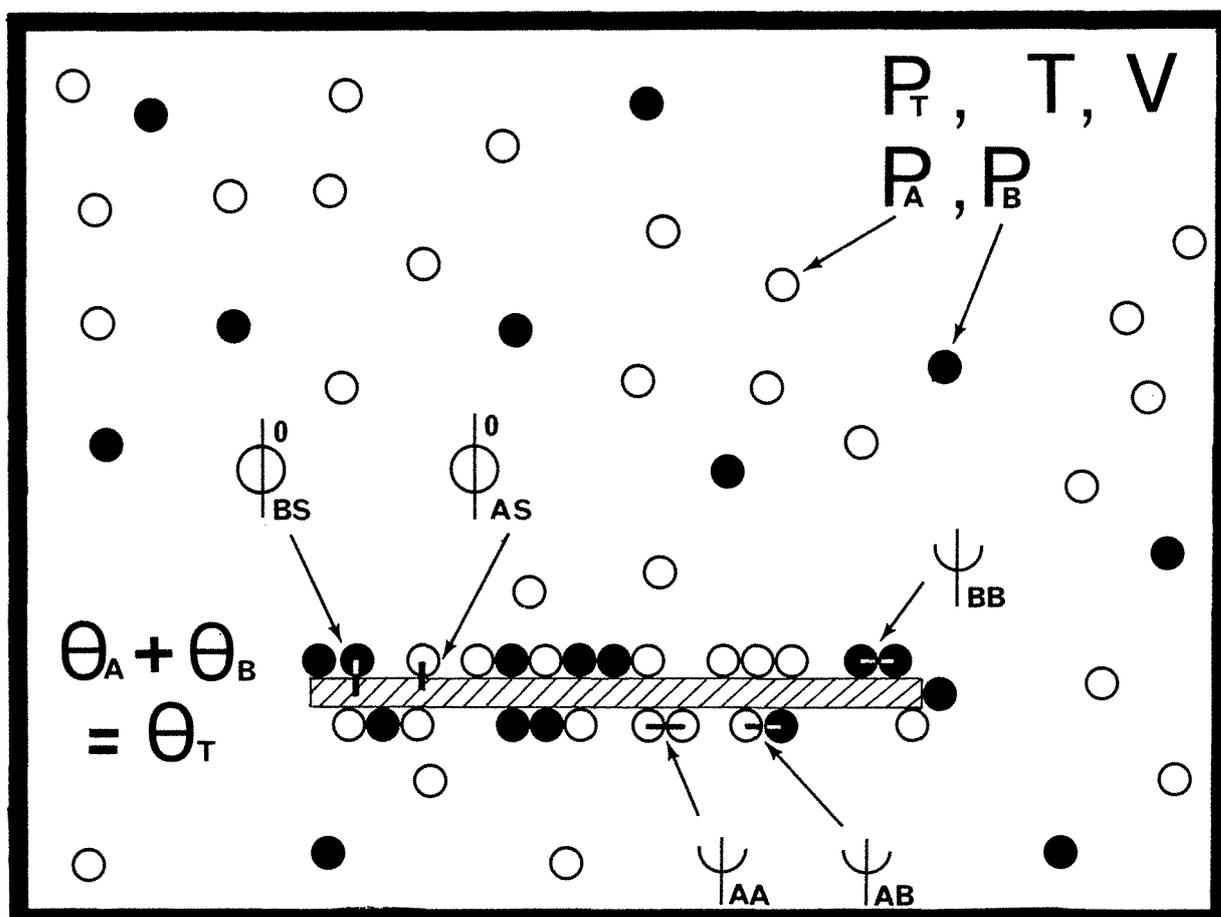


Figure I.5: Notations des paramètres pris en compte dans l'établissement de l'équation d'état de la couche mixte adsorbée.

n = nombre de coordinence bidimensionnel.

Avec les mêmes notations, on peut écrire l'enthalpie de sublimation par molécule au zéro absolu de la phase pure tridimensionnelle :

$$\phi_A^0 = \phi_{0,A}^0 + \frac{n}{2} \phi_{AA} \quad (I.67)$$

$$\phi_B^0 = \phi_{0,B}^0 + \frac{n}{2} \phi_{BB} \quad (I.68)$$

La correspondance des notations employées dans ce paragraphe est rappelée sur la figure I.5.

- 3 - Expressions du potentiel chimique

Considérant que $\sum_i g_i$ est la façon de distribuer $N_S - N_A - N_B$ sites libres parmi N_S sites, on obtient après substitution de \bar{U} dans l'expression de $Q_{(N_A+N_B)}/N_S$:

$$\mu_A^{(a)} = -\frac{\partial}{\partial N_A} kT \ln Q_{(N_A+N_B)}/N_S \quad (I.69)$$

$$\mu_A^{(a)} = \mu_0 - (\phi_{a,A}^0 + n\theta_A \phi_{AA} + n\theta_B \phi_{AB}) + kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} - kT \ln \hat{v}_A \quad (I.70)$$

et :

$$\mu_B^{(a)} = -\frac{\partial}{\partial N_B} kT \ln Q_{(N_A+N_B)}/N_S \quad (I.71)$$

$$\mu_B^{(a)} = \mu_0 - (\phi_{a,B}^0 + n\theta_B \phi_{BB} + n\theta_A \phi_{AB}) + kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} - kT \ln \hat{v}_B \quad (I.72)$$

on rappelle :

$$\mu_0 = kT \ln \Lambda^3 \quad (I.6)$$

On peut définir les sursaturations des espèces A et B comme l'écart entre le potentiel chimique de la phase gazeuse à l'équilibre avec son cristal et celui du gaz à l'équilibre avec la couche adsorbée soit :

$$\Delta\mu_A = \mu_A^{(g)} - \mu_A^{(g)0} \quad (I.73)$$

$$\Delta\mu_B = \mu_B^{(g)} - \mu_B^{(g)0} \quad (I.74)$$

or on a : $\mu^{(g)0} = \mu^{(c)}$ (I.75)

$$\text{d'où : } \mu^{(s)} = \mu^{(c)} + \Delta\mu \quad (\text{I.76})$$

$$\mu^{(s)} = \mu_0 - \phi^0 - kT \ln \tilde{v}_0 + \Delta\mu \quad (\text{I.77})$$

En appliquant l'égalité des potentiels chimiques dans la phase vapeur et la phase adsorbée on obtient le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} - (\varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0) - kT \ln \frac{\tilde{v}_A^0}{\tilde{v}_A} + \Delta\mu_A \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} - (\varphi_{0,B}^0 - \varphi_{a,B}^0) - kT \ln \frac{\tilde{v}_B^0}{\tilde{v}_B} + \Delta\mu_B \end{array} \right. \quad (\text{I.78 a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} - (\varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0) - kT \ln \frac{\tilde{v}_A^0}{\tilde{v}_A} + \Delta\mu_A \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} - (\varphi_{0,B}^0 - \varphi_{a,B}^0) - kT \ln \frac{\tilde{v}_B^0}{\tilde{v}_B} + \Delta\mu_B \end{array} \right. \quad (\text{I.78 b})$$

Dans l'équation I.78 a, on note qu'en posant $\theta_B = 0$, on retrouve l'équation I.57 démontrée pour un film pur.

- 4 - Les équations du champ moyen

$$\text{Si on pose : } \left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu_A^* = \varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0 + kT \ln \frac{\tilde{v}_A^0}{\tilde{v}_A} \\ \Delta\mu_B^* = \varphi_{0,B}^0 - \varphi_{a,B}^0 + kT \ln \frac{\tilde{v}_B^0}{\tilde{v}_B} \end{array} \right. \quad (\text{I.79 a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu_A^* = \varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0 + kT \ln \frac{\tilde{v}_A^0}{\tilde{v}_A} \\ \Delta\mu_B^* = \varphi_{0,B}^0 - \varphi_{a,B}^0 + kT \ln \frac{\tilde{v}_B^0}{\tilde{v}_B} \end{array} \right. \quad (\text{I.79 b})$$

$$\text{et : } \left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu_{2D,A} = \Delta\mu_A - \Delta\mu_A^* \\ \Delta\mu_{2D,B} = \Delta\mu_B - \Delta\mu_B^* \end{array} \right. \quad (\text{I.80 a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu_{2D,A} = \Delta\mu_A - \Delta\mu_A^* \\ \Delta\mu_{2D,B} = \Delta\mu_B - \Delta\mu_B^* \end{array} \right. \quad (\text{I.80 b})$$

Notre système d'équation se simplifie pour donner :

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,A} \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,B} \end{array} \right. \quad (\text{I.81 a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,A} \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,B} \end{array} \right. \quad (\text{I.81 b})$$

Par la suite, on désignera toujours ce système sous le nom d'équations du champ moyen, par soucis de commodité et pour rappeler l'origine de l'expression.

- 5 - Premier cas particulier, la loi de Henry

Il est intéressant de voir comment se comporte le système d'équation VI.78 (a et b) dans le cas où θ_A et θ_B sont petits devant 1.

En posant $\Delta\mu = kT \ln(p/p_0)$ et $\hat{v} = \tilde{v}^0$ on retrouve, une expression approximative assimilable à une loi de Langmuir :

$$\text{On a:} \quad \theta_A = \frac{P_A}{\frac{1}{K_A} + C_A P_A} \quad (\text{I.82})$$

$$\text{avec:} \quad K_A = \left\{ p_A^0 \exp\left[-(n\phi_{AA}/2 + \varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0)/kT\right] \exp\left[(1 - n\phi_{AB}/kT)\theta_B\right] \right\}^{-1} \quad (\text{I.83})$$

$$\text{et:} \quad C_A = 1 - n\phi_{AA}/kT \quad (\text{I.84})$$

$$\text{De même:} \quad \theta_B = \frac{P_B}{\frac{1}{K_B} + C_B P_B} \quad (\text{I.85})$$

$$\text{avec:} \quad K_B = \left\{ p_B^0 \exp\left[-(n\phi_{BB}/2 + \varphi_{0,B}^0 - \varphi_{a,B}^0)/kT\right] \exp\left[(1 - n\phi_{AB}/kT)\theta_A\right] \right\}^{-1} \quad (\text{I.86})$$

$$\text{et:} \quad C_B = 1 - n\phi_{BB}/kT \quad (\text{I.87})$$

On voit que dans un certain domaine où on a $C_A p_A \ll \frac{1}{K_A}$, on retrouve :

$$\theta_A = K_A p_A \quad (\text{I.88})$$

Dans le cas d'un film pur les mêmes approximations auraient aboutit à l'expression suivante :

$$\theta_A^0 = \left\{ \frac{P_A^0}{P_A} \exp\left[-(n\phi_{AA}/2 + \varphi_{0,A}^0 - \varphi_{a,A}^0)/kT + (1 - n\phi_{AA}/kT)\right] \right\}^{-1} \quad (\text{I.89a})$$

θ_A^0 (notation ambiguë) est ici le taux de recouvrement de la substance A à la pression d'équilibre p_A sans présence de B.

On peut écrire là aussi :

$$\theta_A^0 = \frac{P_A}{\frac{1}{K_A^0} + C_A P_A} \quad (\text{I.89 b})$$

$$\text{ici on a : } K_A^0 = (p_A^0 \exp[-(n\phi_{AA}/2 + \phi_{0,A}^0 - \phi_{a,A}^0)/kT])^{-1} \quad (\text{I.89 c})$$

$$\text{de même si : } C_A p_A \ll \frac{1}{K_A^0} \quad \text{on a : } \theta_A^0 = K_A^0 p_A$$

On peut ainsi comparer et estimer l'influence d'un deuxième coadsorbant dans le cas des basses pressions.

$$\text{on a : } \frac{K_A^0}{K_A} = \exp[(1 - n\phi_{AB}/kT)\theta_B] \quad (\text{I.89 d})$$

ainsi, pour une même pression d'équilibre p_A on a :

$$\theta_A = \theta_A^0 \exp[(n\phi_{AB}/kT - 1)\theta_B] \quad (\text{I.89 e})$$

Dans le cas où $n\phi_{AB}/kT$ est supérieur à 1, θ_A est d'autant plus important que θ_B est grand. Cette dernière remarque est limitée par le fait que cet accroissement ne doit pas nous faire sortir du domaine de la loi de Henry. On peut dire que dans ces conditions les molécules de l'espèce B jouent le rôle d'entraîneurs de l'adsorption des molécules de l'espèce A.

Dans le cas où $n\phi_{AB}/kT$ est inférieur à 1 (ϕ_{AB} faible), la présence d'un co-adsorbant diminue le degré de recouvrement du partenaire, ceci est dû à l'occupation de sites par l'espèce B, rendu non disponibles à l'adsorption. On peut dire que les molécules B ont un rôle inhibiteur pour l'adsorption des molécules de l'espèce A.

- 6 - Deuxième cas particulier : $\theta_A + \theta_B \approx 1$

Quand le degré de recouvrement total θ est pratiquement égal à 1 et que l'on peut poser $\theta_A = 1 - \theta_B$, le système d'équations I.81 se simplifie en une seule équation :

$$kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A} = -\frac{n}{2} \Delta\phi (1-2\theta_A) + \Delta\mu_{2D,A} - \Delta\mu_{2D,B} \quad (\text{I.90})$$

$$\text{avec : } \Delta\phi = \phi_{AA} + \phi_{BB} - 2\phi_{AB} \quad (\text{I.91})$$

L'expression I.90 révèle deux tendances générales du comportement des couches binaires condensées.

- Quand l'adsorption d'un composant n'est possible que par déplacement de l'autre (pas de "trous"), c'est le paramètre $\Delta\phi$ qui est responsable de l'ordre de la transition de phase bidimensionnelle (cf § II.8). Ainsi, l'existence d'une lacune de miscibilité, et la température critique correspondante T_C^m sont les mêmes que pour un alliage binaire tridimensionnel d'après le traitement original de Bragg et Williams.

- La transformation à température constante d'un alliage riche en espèce B à un alliage riche en espèce A se fait pour une valeur $\Delta\mu_{2D,A}$ supérieure à $\Delta\mu_{2D,B}$. Dans l'hypothèse où $\Delta\mu_{2D,B}$ est maintenue constante, alors que la condensation de l'espèce A sous forme pure se fait pour $\Delta\mu_{2D,A}=0$, la co-condensation de A doit se faire pour $\Delta\mu_{2D,A} = \Delta\mu_{2D,A}^*$ avec :

$$\Delta\mu_{2D,A}^* = \Delta\mu_{2D,B} \quad (I.92)$$

Ces remarques, constituants des résultats préliminaires, seront revues en détail dans les paragraphes suivants. Elles donnent déjà malgré tout une bonne idée du comportement des couches binaires condensées. La résolution numérique exacte des équations du champ moyen (I.81) devrait nous permettre de décrire les phénomènes beaucoup plus précisément.

IV - LA RESOLUTION DES EQUATIONS DU CHAMP MOYEN

- 1 - Nature du problème posé

Reprenons le système d'équation (I.81), dit "équations du champ moyen"

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,A} \quad (I.81 \text{ a}) \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,B} \quad (I.81 \text{ b}) \end{array} \right.$$

Ce système fait apparaître quatre variables : θ_A , θ_B , $\Delta\mu_{2D,A}$ et $\Delta\mu_{2D,B}$. On retrouve ici un résultat de la règle des phases, qui nous indique qu'à température et volume constants, le système thermodynamique est bi-variant. Le formalisme que nous adoptons de travailler avec le potentiel chimique et non la pression implique d'analyser les résultats par rapport à un état référent. Alors que le premier état référent est constitué, pour chaque espèce,

par l'adsorption sur son propre support, il nous apparaît logique de prendre l'adsorption du film pur comme référence pour le film mixte. Bien sur cette comparaison ne prendra tout son sens que si l'isotherme mixte (θ_A vs $\Delta\mu_{2D,A}$) est représentée pour une valeur $\Delta\mu_{2D,B}$ constante. Supposons que l'on veuille, dans une telle représentation, calculer points par points les deux isothermes de coadsorption. La solution consistant à faire une itération sur les valeurs de $\Delta\mu_{2D,A}$ conduit à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = \alpha_A \theta_A + \beta \theta_B + \gamma_A & \text{(I.93 a)} \\ \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = \beta \theta_A + \alpha_B \theta_B + \gamma_B & \text{(I.93 b)} \end{cases}$$

$$\text{avec : } \alpha_A = n\phi_{AA}/kT$$

$$\alpha_B = n\phi_{BB}/kT$$

$$\beta = n\phi_{AB}/kT$$

$$\gamma_A = (\Delta\mu_{2D,A} - \frac{n}{2}\phi_{AA})/kT$$

$$\gamma_B = (\Delta\mu_{2D,B} - \frac{n}{2}\phi_{BB})/kT$$

Ce système d'équation n'est pas explicite, il est insoluble analytiquement. Seule une solution itérative par calcul sur ordinateur peut résoudre le système. Alors qu'il paraissait logique, fixant $\Delta\mu_{2D,A}$ de trouver les couples (θ_A, θ_B) solution du système, on verra que seule le choix de faire une itération de θ_A sur $[0,1]$ offre une résolution simple.

- 2 - Résolution itérative

La méthode que nous avons choisie d'employer pour résoudre ces équations est détaillée dans l'annexe A.1, nous en présentons ici le résumé.

$$\left\{ \begin{array}{l} kT \ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{AA}(1-2\theta_A) + n\theta_B \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,A} \quad (\text{I.81 a}) \\ kT \ln \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = -\frac{n}{2} \phi_{BB}(1-2\theta_B) + n\theta_A \phi_{AB} + \Delta\mu_{2D,B} \quad (\text{I.81 b}) \end{array} \right.$$

Première étape, on fixe $\Delta\mu_{2D,B}$

⇒ Deux cas, selon la valeur de ϕ_{BB} .

$$\oplus \quad \phi_{BB}/kT \geq \frac{4}{n} \quad (2^{\text{ème}} \text{ ordre pour B pur.})$$

→ Toujours une seule solution au système quels que soient les autres paramètres.

$$\oplus \quad \phi_{BB}/kT \geq \frac{4}{n} \quad (1^{\text{er}} \text{ ordre pour B pur.})$$

→ Deux cas sont à distinguer :

$$\diamond \quad 1 > \theta_A \geq 1 - \frac{4kT}{n\phi_{BB}}$$

→ Une seule solution quelques soient les paramètres.

$$\diamond \quad 0 < \theta_A < 1 - \frac{4kT}{n\phi_{BB}}$$

→ Plusieurs cas se présentent :

On calcule les valeurs de $\Delta\mu_{2D,B}^{l_1}$ et $\Delta\mu_{2D,B}^{l_2}$ (voir équations (I.100) et (I.101)). On a trois solutions pour $\Delta\mu_{2D,B}$ compris entre ces bornes, une seule à l'extérieur.

Un programme informatique écrit en Fortran a permis de tracer les isothermes de coadsorption suivant les équations du champ moyen, en faisant varier tous les paramètres. On présente sur les figures suivantes l'allure caractéristique que peuvent avoir les isothermes suivant la valeur de ces paramètres. On n'approfondira pas ici le sens physique et thermodynamique à apporter à de telles isothermes, une discussion plus générale sera envisagée au vu des résultats comparés de la simulation (voir chapitre I, § V), du calcul et, enfin, des résultats des expériences (cf. chapitre V et VI)

On le voit sur les figures I.12 et I.13, les isothermes ont une forme en S (cf. isotherme de van der Waals) caractéristiques d'une transition de 1^{er} ordre. On peut même avoir des formes bouclées (figure I.14 courbe b). Il nous faut à cet endroit, introduire des considérations sur la physique du système si on veut, après un dernier traitement, conclure sur la résolution des équations issues du modèle en champ moyen.

- 3 - Elimination des boucles

a) Point de vue thermodynamique

Par analogie avec l'adsorption simple et l'isotherme de F-F, il est clair que les boucles représentent une partie instable de l'isotherme, la condensation bidimensionnelle s'effectuant alors selon une transition de 1^{er} ordre, c'est-à-dire à potentiel chimique constant. On l'a déjà vu, le long d'une telle transformation, l'énergie libre n'est pas modifiée. Dans ce cas, les aires définies par les boucles représentent l'excès et le défaut d'énergie issus de l'intégration de l'isotherme de Gibbs (cf. Introduction). Par conséquent, le potentiel chimique réduit "de condensation": $\Delta\mu_{2D,A}^*$ est celui pour lequel les excès et défaut d'énergie comptés globalement pour A et B se compensent. Cette situation est représentée sur la figure I.16.

b) Solution itérative

Compte tenu de la solution adoptée de résolution itérative des équations du champ moyen, on dispose des courbes sous une forme discrétisée d'un fichier de points ($\theta_{A(i)}$, $\theta_{B(i)}$, $\Delta\mu_{2D,A(i)}$). On cherche donc quand le cas se présente, les valeurs extrêmes $\Delta\mu_{2D,B}^{1,2}$ des boucles. En faisant varier la valeur de $\Delta\mu_{2D,A}^*$ entre ces deux valeurs et en calculant à chaque fois les intégrales correspondantes par la méthode des trapèzes, on atteint rapidement la valeur pour laquelle la somme des quatre intégrales est nulle.

c) Valeurs des bornes $\Delta\mu_{2D,B}^{1,2}$.

Il peut être intéressant de chercher, si c'est possible, quelle peut être la valeur des bornes mentionnées au paragraphe ci-dessus. Si on applique la différentielle totale exacte de l'équation (I.83a) par rapport à θ_A et θ_B , on a :

$$d(\Delta\mu_{2D,A}) = \left(\frac{\partial \Delta\mu_{2D,A}}{\partial \theta_A} \right) d\theta_A + \left(\frac{\partial \Delta\mu_{2D,A}}{\partial \theta_B} \right) d\theta_B \quad (I.94)$$

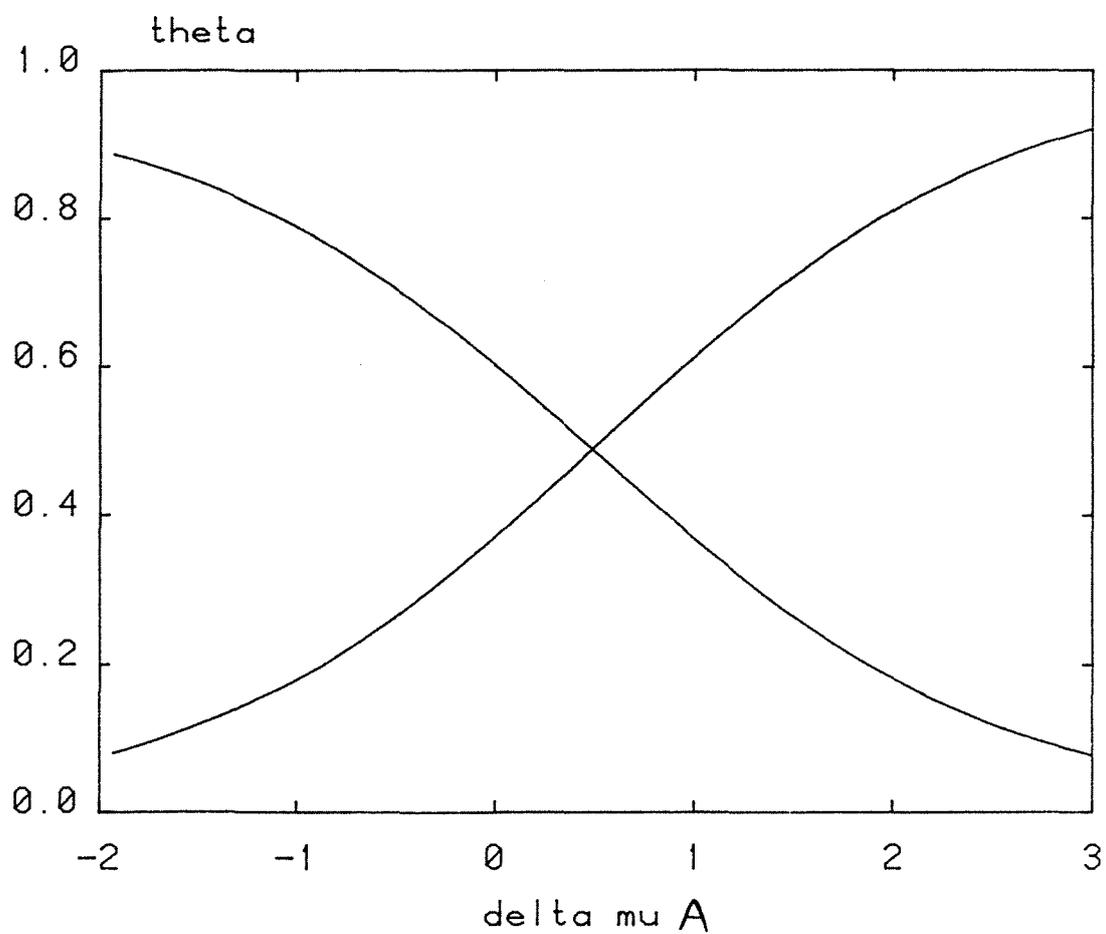


Figure 1.11 : Résolution des équations du champ moyen. Exemple d'isothermes obtenues avec les paramètres suivants :

$$\phi_{AA} = 0,8 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 1 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,9 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu_{2D,B} = 0,5 \text{ kT}$$

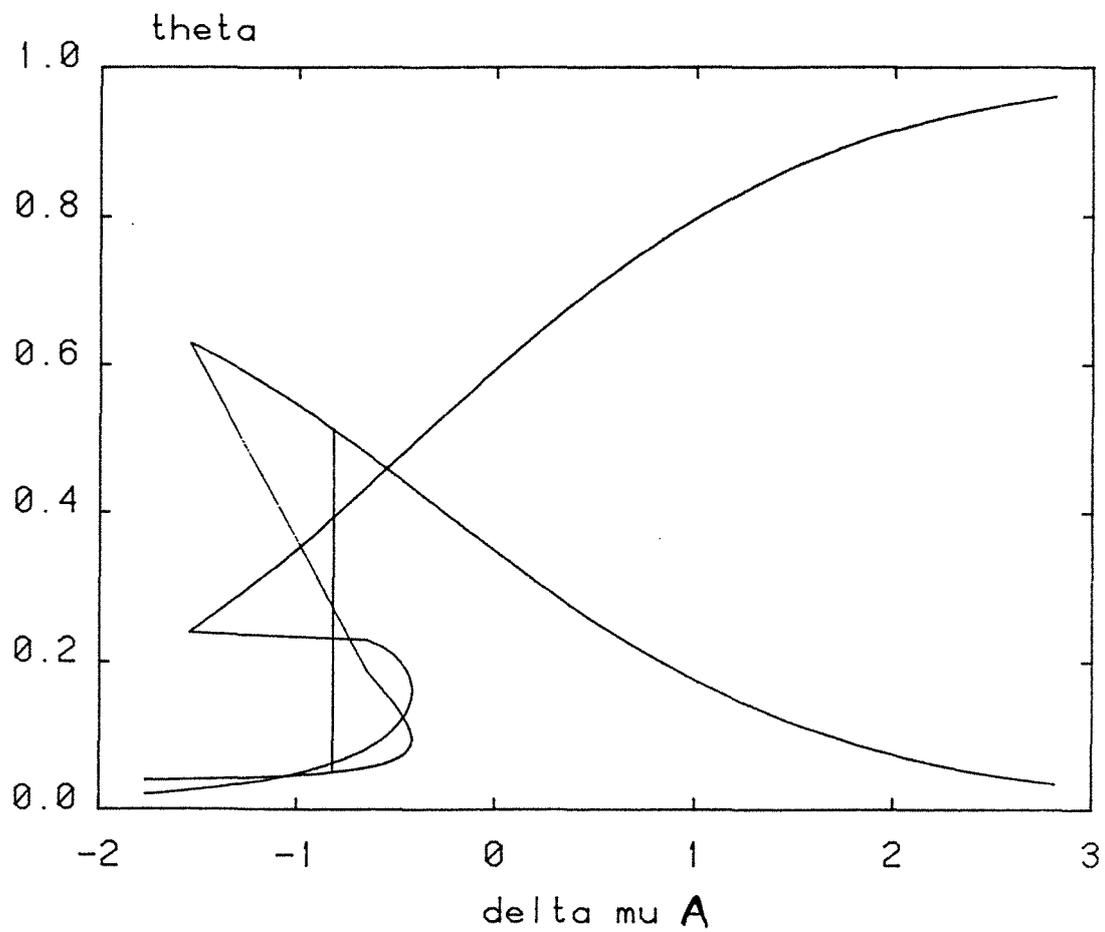


Figure I.12 : Idem Figure VII.11 avec :

$$\phi_{AA} = 0,8 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 1 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,9 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu_{2D,B} = -0,5 \text{ kT}$$

Ce qui donne $\Delta\mu_{2DA}^* = -0,819 \text{ kT}$

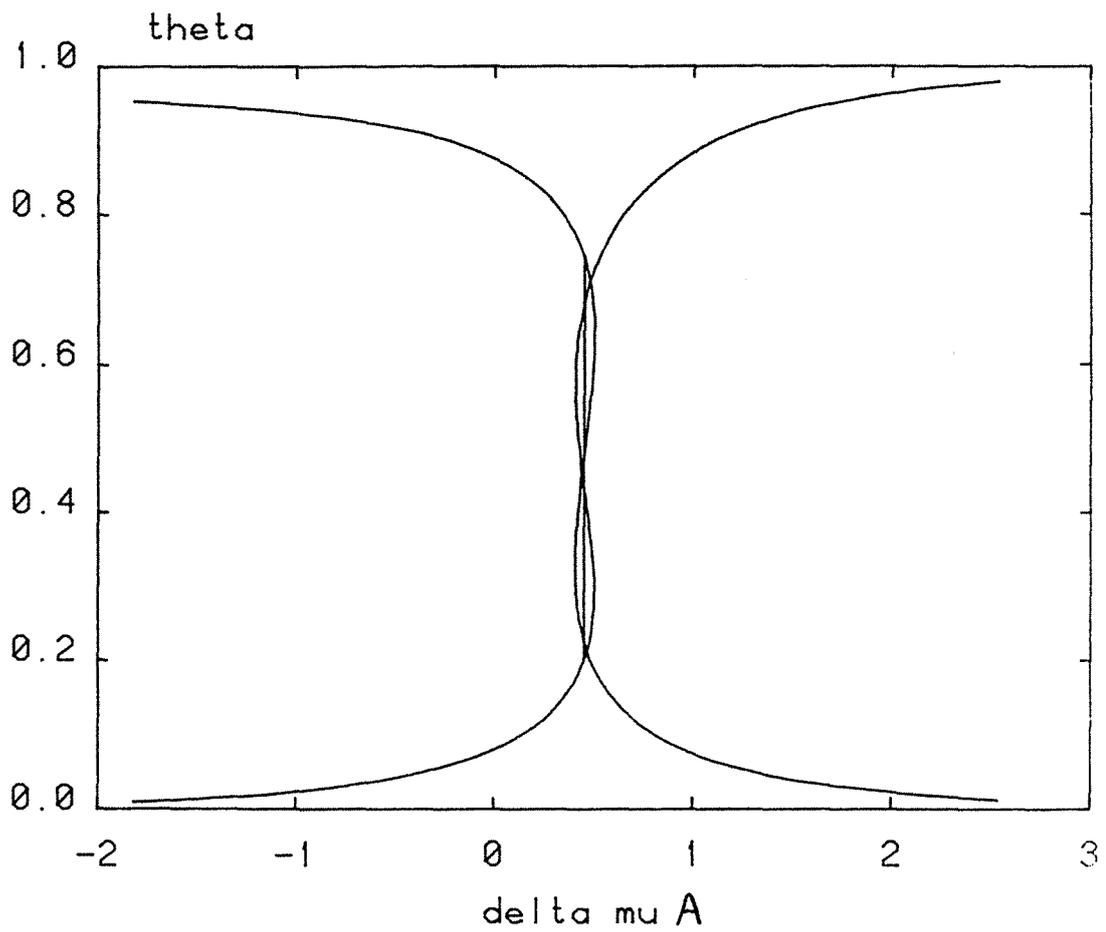


Figure I.13 : Idem Figure VII.11 avec :

$$\Phi_{AA} = 0,8 \text{ kT}$$

$$\Phi_{BB} = 1 \text{ kT}$$

$$\Phi_{AB} = 0,5 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu_{2D,B} = -0,5 \text{ kT}$$

Ce qui donne $\Delta\mu_{2DA}^* = -0,457 \text{ kT}$

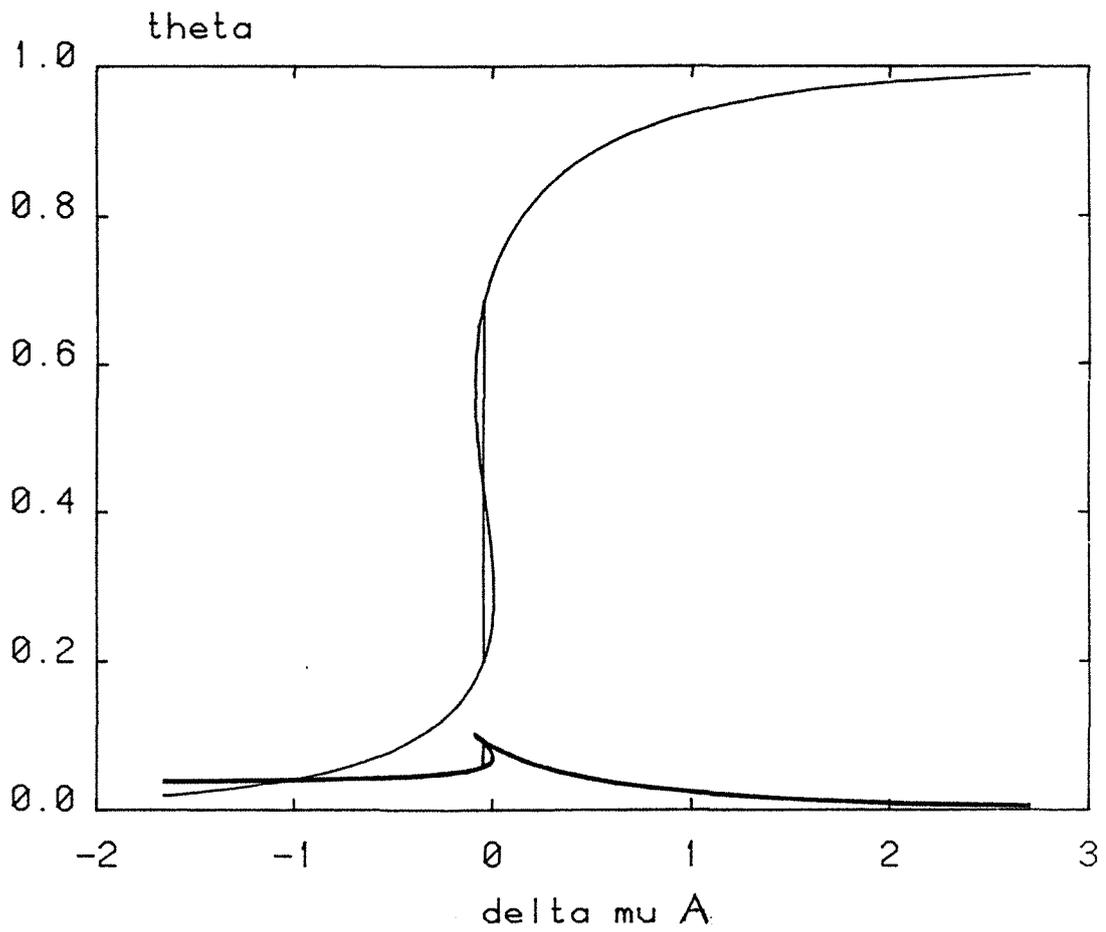


Figure I.14 : Idem figure VII.11 avec :

$$\phi_{AA} = 0,8 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 1 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,5 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu_{2D,B} = -0,5 \text{ kT}$$

Ce qui donne $\Delta\mu_{2DA}^* = -0,043 \text{ kT}$

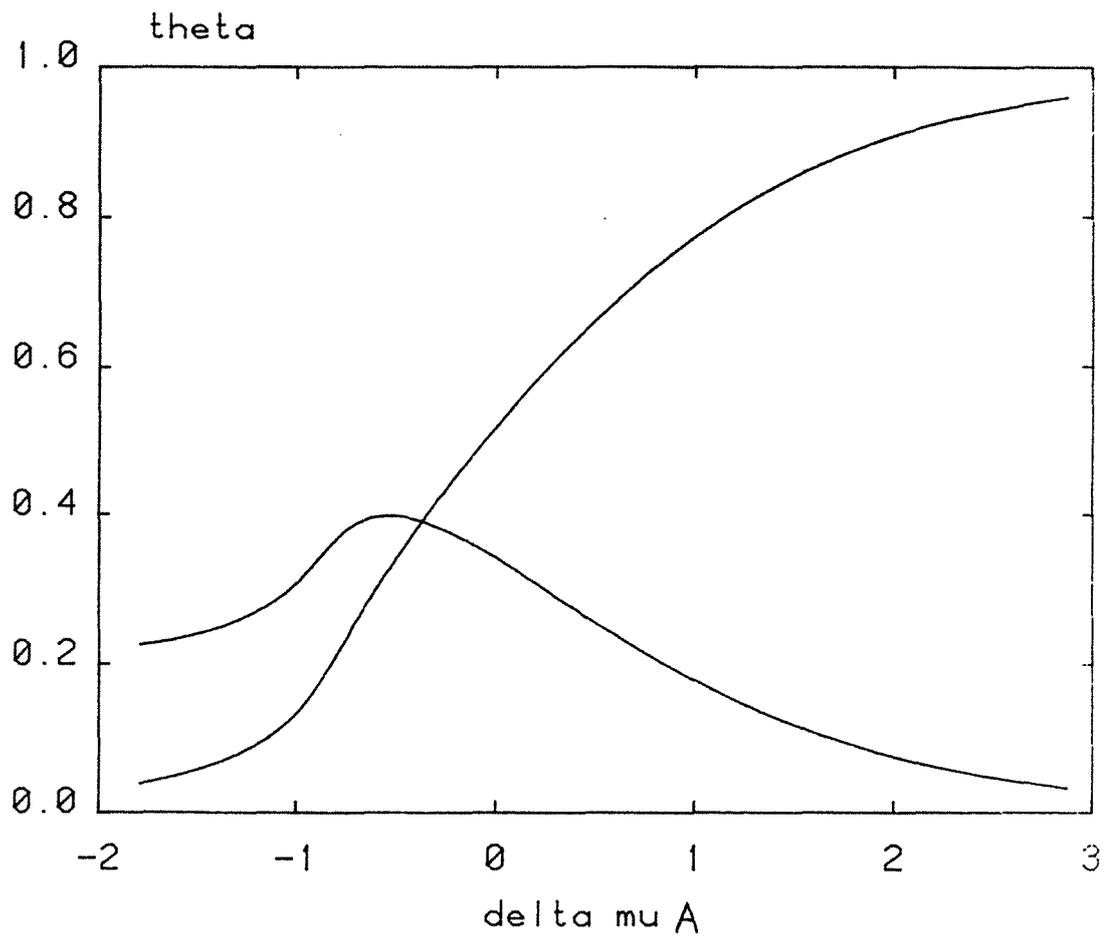


Figure I.15 : Idem figure VII.11 avec :

$$\phi_{AA} = 0,7 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 0,5 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,6 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu_{2D,B} = -0,5 \text{ kT}$$

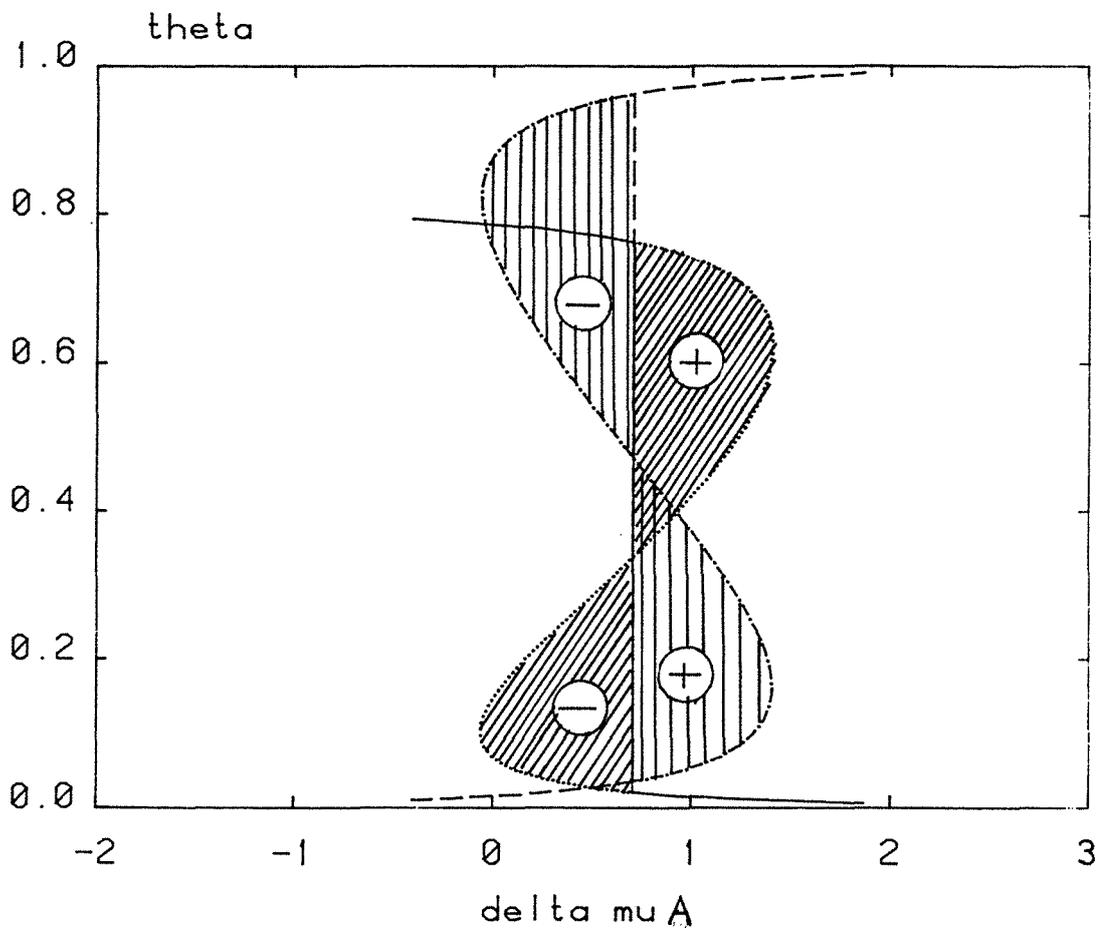


Figure 1.16 : Principe d'élimination des boucles et de détermination de $\Delta\mu_{2D}^*$ dans le cas d'une transition du 1er ordre (voir le texte). Les aires définies par les boucles à droite de l'abscisse de la transition ($\Delta\mu_{2D} > \Delta\mu_{2D}^*$) sont comptées positivement (excès d'énergie). Les aires définies à gauche sont comptées négativement. La somme doit être égale à zéro.

De l'équation (83b) on tire :

$$\frac{d\theta_A}{d\theta_B} = - \frac{(1 - \theta_A) - \theta_B(1 - \theta_A - \theta_B)n\phi_{BB}}{\theta_B - \theta_B(1 - \theta_A - \theta_B)n\phi_{AB}} \quad (I.95)$$

Cette expression a priori n'est pas simplifiable, et n'est pas soluble autrement que de manière itérative. Cette résolution ne présente par conséquent aucun intérêt pour nous, puisque nous avons directement accès aux valeurs des bornes dans le fichier résultant du calcul des courbes.

- 4 - Conclusion

Les approximations proposées aux paragraphes III.5 et III.6 sont un moyen simple de nous faire toucher du doigt le sens physique de notre double équation d'état de la couche mixte adsorbée. La méthode de résolution itérative du système d'équation est la seule rigoureuse. L'assistance, aujourd'hui confortable, des moyens de calcul informatique nous permet d'avoir accès à l'influence marginale et conjointe de tous les paramètres mis en jeu. Toutefois, ce champ d'action très étendu peut être un obstacle à la bonne compréhension de la physique de notre système. En effet, une résolution trop strictement mathématique, devant la multitude des résultats facilement obtenus n'aide pas à la synthèse. C'est pourquoi nous ne présenteront à la fin de ce chapitre et à la suite des résultats de la simulation, que quelques tendances dûment commentées.

V - SIMULATION DU PHENOMENE DE CO-ADSORPTION

- 1 - Introduction

Le modèle basé sur la thermodynamique statistique de Boltzmann, utilisé pour l'approximation "en champ moyen" de la coadsorption et présenté dans les paragraphes précédents peut servir de base à une simulation numérique de l'équilibre. Nous avons utilisé la méthode Monte Carlo simplifiée proposée par Abraham et White en 1970. Ce type de procédure de calcul a déjà été appliquée à de nombreux problèmes tels : structure de surface (Leamy et Gilmer, 1974), nucléation (Adams et Jackson, 1972). A cause de son formalisme, les résultats de cette méthode, c'est-à-dire la détermination de degré de recouvrement ou rugosité de surface à différentes températures et sursaturations, correspondent à ceux issus (quand cela est possible) de la résolution exacte du modèle d'Ising (1925). On le verra, à l'image du modèle d'Ising, la simulation numérique a tendance à modérer le côté exagéré du champ-moyen à aboutir trop souvent à des transitions de premier ordre.

- 2 - Fréquences, probabilités et équilibre

La méthode dite de Monte Carlo, est basée sur la probabilité de réaliser ou non un événement. Le problème théorique posé à la réalisation de cette méthode est de trouver à cette probabilité un sens physique issu d'un modèle. Certaines hypothèses utilisées pour modéliser le support thermodynamique de calcul sont les mêmes que pour le modèle en champ moyen. Ainsi, on considère la surface homogène et l'adsorption localisée. Une molécule peut occuper deux états : dans la phase gazeuse (pression p) ; et adsorbée sur la surface où on ne prendra en compte pour les résultats exposés ici que les interactions entre premiers voisins. La différence principale avec la méthode du champs moyen est qu'ici on tient compte du véritable environnement de chaque molécule et non pas d'un environnement moyen.

a) Equilibre d'une phase 2D condensée.

On peut définir pour une phase 2D condensée souscritique un site de "demi-cristal" bidimensionnel caractérisé par son travail de détachement d'une molécule :

$$\varphi^* = \varphi_a^0 + \frac{n}{2} \phi \quad (I.96)$$

La fréquence avec laquelle une molécule se désorbe de cette position sur la surface

$$\dot{\eta}^* \uparrow = \nu^* \exp(-\varphi^*/kT) \quad (I.97)$$

où ν^* est une fréquence de vibration qui ne dépend pas sensiblement du type de site.

La fréquence d'adsorption sur n'importe quel site de la surface, à la pression p de la phase vapeur peut être présentée par :

$$\dot{\eta} \downarrow = \beta p \quad (I.98)$$

où d'après la formule bien connue de Knudsen :

$$\beta = \frac{\alpha a}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (I.99)$$

avec a , l'aire d'un site (supposée égale pour tous les sites) et α le "coefficient de collage". Si le système se trouve exactement à la pression d'équilibre entre la couche 2D condensée, la couche 2D diluée (gaz de réseau) et la phase (3D) vapeur

$$\dot{\eta}^* \uparrow = \dot{\eta}^* \downarrow, \quad (\text{I.100})$$

où $\dot{\eta}^* \downarrow$ est donné par une équation identique à (I.98) dans laquelle figurera la "pression de la marche" de l'isotherme p^* .

On peut alors écrire quelque soit la pression p à l'équilibre avec la couche adsorbée :

$$\dot{\eta} \downarrow = \dot{\eta}^* \downarrow p/p^* \quad (\text{I.101})$$

étant donné que :

$$\dot{\eta} \downarrow = \dot{\eta}^* \uparrow p/p^* \quad (\text{I.102})$$

Toute molécule adsorbée sur la surface est caractérisée par le nombre de premiers voisins (i) qui l'entourent (cf § I.1), nombre pouvant varier de 0 à n . On a :

$$\dot{\eta}_i \uparrow = v_i \exp(-\varphi_i/kT) \quad (\text{I.103})$$

avec $\varphi_i = \varphi_a^0 + i\phi$ (I.104)

Si on néglige la différence entre fréquences des molécules adsorbées dans les différents sites ($v_i \approx v^*$),

on a : $\eta \downarrow = v^* \exp\left[\left(-\varphi_a^0 - \frac{n\phi}{2}\right)/kT\right] \frac{p}{p^*}$ (I.105)

$$\dot{\eta}_i \uparrow = v^* \exp\left[(-\varphi_a^0 - i\phi)/kT\right] \quad (\text{I.106})$$

- b - Probabilités normalisées

La probabilité de désorption d'un atome isolé ($i = 0$) est donnée par :

$$\dot{\eta}_0 \uparrow = v^* \exp(-\varphi_a^0/kT) \quad (\text{I.107})$$

Un des avantages liés à l'emploi de la méthode de Monte Carlo est que l'on peut multiplier notre système complet de fréquences (ou de probabilités) par un facteur de normalisation voulu. Ce dernier, qui n'a aucune influence sur l'état d'équilibre, ne change que le temps nécessaire à atteindre cet état, c'est-à-dire en terme informatique le nombre de coups efficaces (mouvement accepté) sur le nombre de coups tentés. La seule contrainte à respecter est qu'aucune des probabilités finales ne soit supérieure à un.

Ainsi on peut définir des probabilités normalisées comme les rapports entre les fréquences $\dot{\eta}_i \uparrow$ et $\dot{\eta}_i \downarrow$ et la fréquence maximale $\dot{\eta}_0 \uparrow$:

$$\begin{aligned} \dot{\eta}_i \downarrow / \dot{\eta}_0 \uparrow = w_i \downarrow &= \exp\left[\left(-\frac{n}{2}\phi\right)/kT\right] \frac{P}{P^*} \\ &= \exp\left[\left(\Delta\mu_{2D} - \frac{n}{2}\phi\right)/kT\right] \end{aligned} \quad (\text{I.108})$$

où, comme il a été dit $\Delta\mu_{2D} = kT \ln \frac{P}{P^*}$

$$\dot{\eta}_i \uparrow / \dot{\eta}_0 \uparrow = w_i \uparrow = \exp\left[(-i\phi)/kT\right] \quad (\text{I.109})$$

Cette normation présente l'avantage d'éliminer en même temps v^* et ϕ_a^0 .

- c - Equilibre d'une couche adsorbée.

Une couche adsorbée peut être en équilibre avec la phase vapeur et par n'importe quelle vapeur du degré de recouvrement θ , à condition que les probabilités d'adsorption et désorption par molécule soient égales :

$$W \uparrow = W \downarrow \quad (\text{I.110})$$

$$\text{avec : } W \downarrow = (1 - \theta) w \downarrow \quad (\text{I.111})$$

$$W \uparrow = \sum_{i=0}^n \theta_i w_i \uparrow \quad (\text{I.112})$$

les θ_i sont respectivement les taux de recouvrement relatifs aux molécules ayant i voisins.

$$W \downarrow = (1 - \theta) \exp\left[\left(\Delta\mu_{2D} - \frac{n}{2}\phi\right)/kT\right] \quad (\text{I.113})$$

$$W \uparrow = \sum_{i=0}^n \theta_i \exp(-i\phi/kT) \quad (\text{I.114})$$

Appliquer à cet endroit l'approximation de Bragg Williams reviendrait à écrire :

$$W \uparrow \approx \theta \exp(-\phi/kT) \quad (\text{I.115})$$

$$W \uparrow \approx \theta \exp(-n\phi\theta/kT) \quad (\text{I.116})$$

Avec cette dernière approximation l'égalité des équations (I.113) et (I.116) aboutit à l'expression :

$$(1 - \theta) \exp\left[\left(\Delta\mu_{2D} - \frac{n}{2}\phi\right)/kT\right] = \theta \exp(-n\phi\theta/kT) \quad (I.117)$$

$$\text{soit : } \ln \frac{\theta}{1 - \theta} = \left(\Delta\mu_{2D} - \frac{n}{2}\phi + n\phi\theta\right)/kT \quad (I.118)$$

$$\text{ou : } \Delta\mu = \Delta\mu^* + \frac{n\phi}{2}(1 - 2\theta) + kT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (I.119)$$

On retrouve (et c'est heureux !) l'expression réduite de Cases-Mutaftschiev (eq : (I.58)) établie par une autre méthode au paragraphe II.8. On met ici en évidence l'avantage de la simulation Monte Carlo qui, ne nécessitant pas l'approximation du champ moyen, devrait théoriquement décrire mieux la physique de notre système sur le plan quantitatif (phénomènes critiques...)

Ainsi, pour résumer, les probabilités utilisées dans l'algorithme réalisant la simulation Monte Carlo du phénomène de la coadsorption sont les suivantes :

- Probabilité d'adsorption d'une molécule A(B) en fonction de sa sursaturation réduite $\Delta\mu_{2D,A(B)}$:

$$w_A \downarrow = \exp\left[\left(\Delta\mu_{2D;A} - \frac{n}{2}\phi_{AA}\right)/kT\right] \quad (I.120)$$

$$w_B \downarrow = \exp\left[\left(\Delta\mu_{2D;B} - \frac{n}{2}\phi_{BB}\right)/kT\right] \quad (I.121)$$

- Probabilité de desorption d'une molécule A(B) en fonction du nombre et du type de premiers voisins l'entourant.

$$w_{A(i,j)} = \exp\left[\left(-i\phi_{AA} - j\phi_{AB}\right)/kT\right] \quad (I.122)$$

$$w_{B(m,n)} = \exp\left[\left(-m\phi_{BB} - n\phi_{AB}\right)/kT\right] \quad (I.123)$$

- 3 - Réalisation de la simulation

a) Modèle de substrat

Que l'on travaille avec un substrat carré ($n = 4$) ou hexagonal ($n = 6$) on peut toujours se rapporter à un maillage carré pour lequel chaque site d'adsorption est repéré par ses indices de ligne et de colonne. Un des problèmes majeurs rencontrés dans la modélisation du substrat reste l'effet de la taille. Un des moyens, couramment employé pour supprimer les effets de lisières est l'utilisation de conditions aux limites périodiques (cf. fig. I.97). Ce modèle consiste à faire correspondre, comme voisins externes à une molécule située sur une lisière, les molécules situées sur la lisière opposée. Avec les restrictions imposées au modèle (premiers voisins, deux composants), on a pu montrer que la taille critique en deçà de laquelle le nombre de sites disponibles (N_s) devient un paramètre influant de manière quantitative les résultats étaient de l'ordre de $N_s = 200$. Tous les résultats de la simulation qui sont présentés ou ont été obtenus pour 225 sites, ont été validés ponctuellement pour 400 sites. Les maillages correspondant aux réseaux carrés et hexagonaux sont donnés sur les figures I.18 a et b.

Pour $n = 4$, les coordonnées des 4 premiers voisins sont :

$(i - 1, j)$

$(i + 1, j)$

$(i, j - 1)$

$(i, j + 1)$

Pour $n = 6$, les coordonnées des 6 premiers voisins sont :

$(i - 1, j)$

$(i, j - 1)$

$(i + 1, j - 1)$

$(i + 1, j)$

$(i, j + 1)$

$(i - 1, j + 1)$

- b - Algorithme

L'algorithme de conduite du programme de simulation est représenté sur la figure I.19 et appelle peu de commentaires. Rappelons que l'on nomme "coup efficace" (noté CE) la réalisation d'un événement, suite au tirage d'un nombre aléatoire inférieur à la probabilité de réalisation de l'événement (désorption si le site est occupé ; adsorption si le site est libre). Le nombre total de coup efficace est un paramètre de conduite du programme à

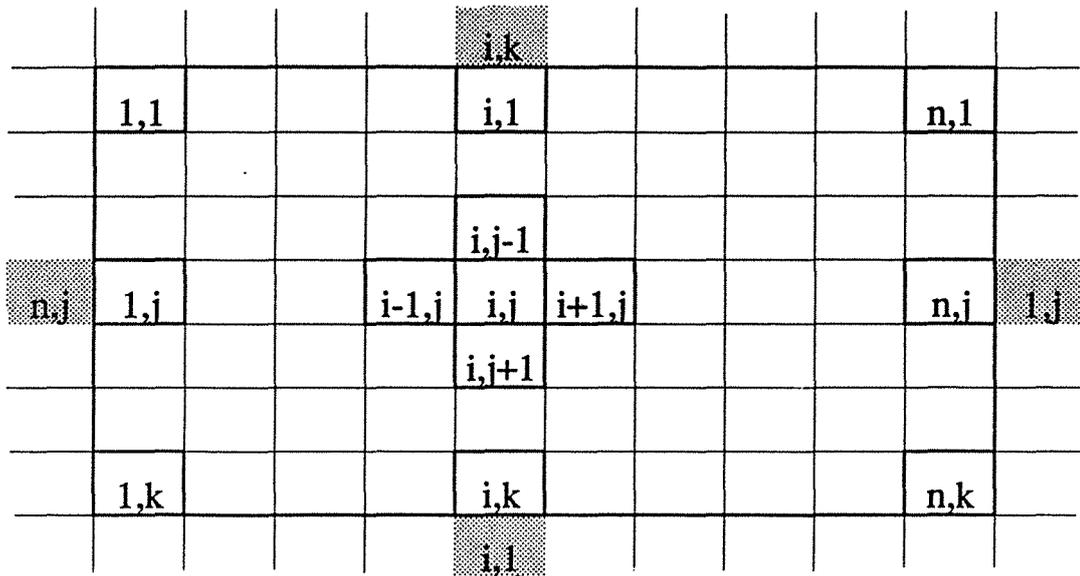


Figure I.17: Principe de l'image miroir dans le cas d'un maillage carré.

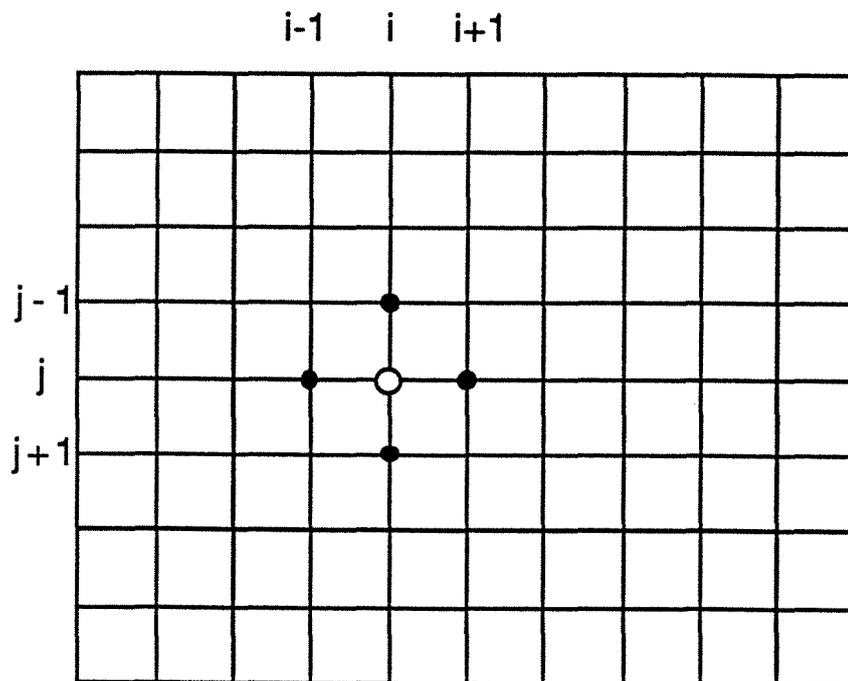


Figure I.18 (a): Maillage carré d'une surface à symétrie carrée

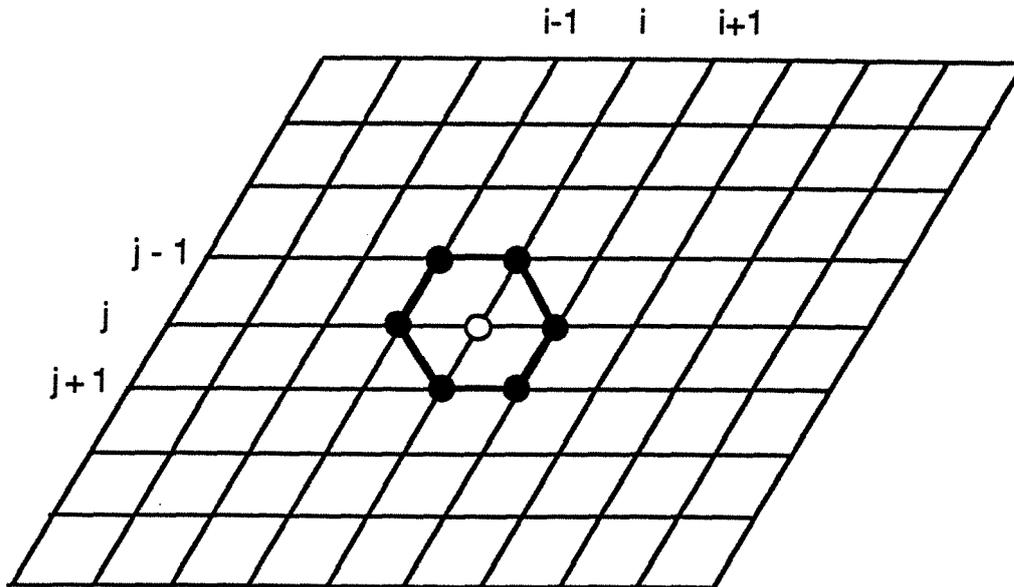


Figure I.18 (b) : Maillage carré d'une surface à symétrie hexagonale.

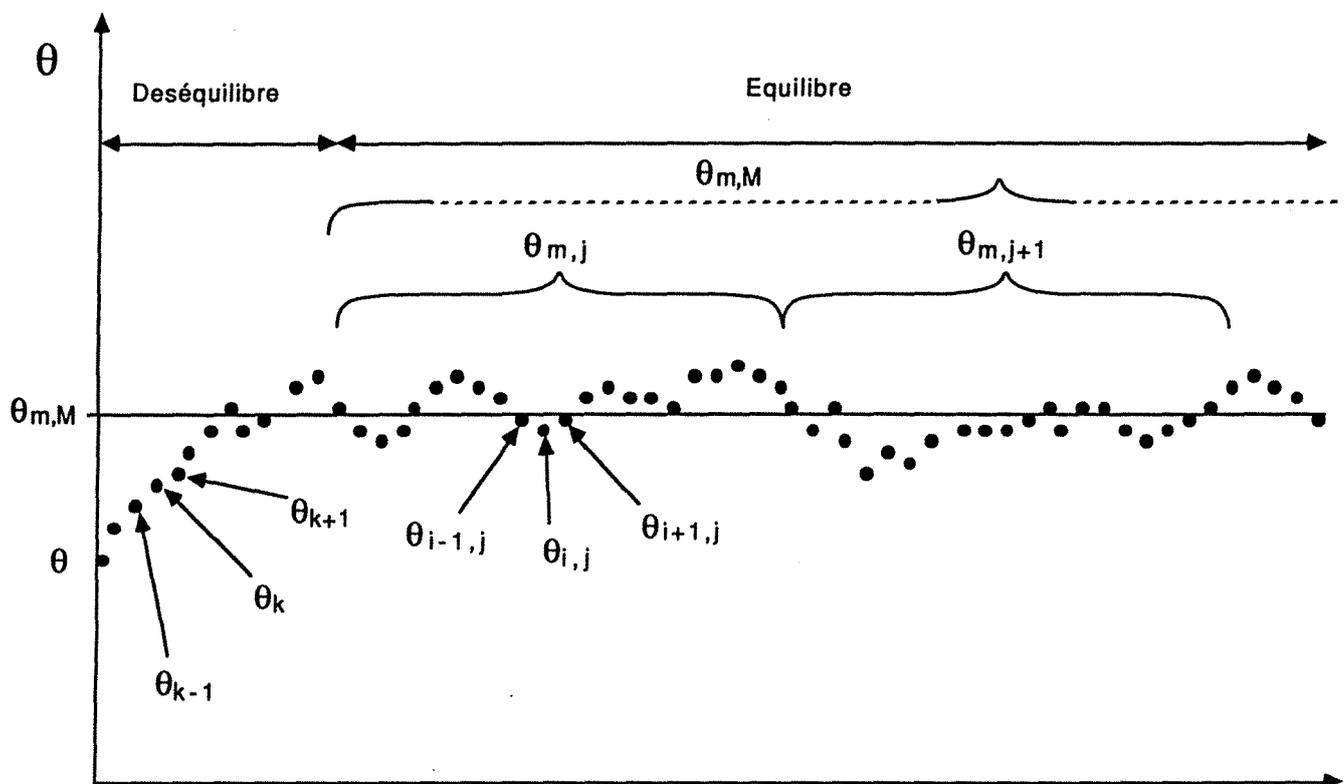


Figure I.20 : Différents paramètres pris en compte pour exploiter les résultats de la simulation. Présentation des moyennes, annulées (θ_k) intermédiaires ($\theta_{m,j}$) et générales ($\theta_{m,M}$)

définir par l'utilisateur. Le nombre total de "coups tentés" est déterminé par les autres paramètres expérimentaux à savoir les énergies de liaison des molécules donc surtout de la température. Le rapport CET/CTT (coups efficaces totaux sur coûts tentés totaux) croît de façon exponentielle avec les énergies (c'est-à-dire l'inverse de la température). Ce phénomène qui nous limite le champ de variation des paramètres marque l'influence d'une "cinétique". Ceci implique une vigilance accrue quant à l'estimation de la validité d'un équilibre. C'est l'objet de notre réflexion sur le traitement des données, issues de notre simulation.

- 4 - Traitement des données.

Le principe du programme consiste pour une valeur donnée de $\Delta\mu_{2D,B}$ à incrémenter la valeur de $\Delta\mu_{2D,A}$ et à calculer θ_A et θ_B d'équilibre pour cette valeur. On définit un incrément de coups efficaces ($\Delta C E$) au bout duquel on note $\theta_{A,i}$ et $\theta_{B,i}$ où i est l'indice repère du nombre de fois où l'on a effectué ($\Delta C E$) coups efficaces. Comme on le voit sur la figure n° I.20, les notations peuvent être complexes, c'est pourquoi à partir de là on ne différenciera plus θ_A et θ_B . Quand on passe de $\Delta\mu_{2D,A(p)}$ à $\Delta\mu_{2D,A(p+1)}$ la surface part de l'état p (et non pas surface nue), il y a un "temps d'adaptation" ou de déséquilibre de la surface (cf. fig. I.20), les valeurs de θ dans cette partie (indexée par k) doivent être éliminées. Le nombre de ces valeurs éliminées est K . Ensuite, on fait les moyennes des $\sigma_{i,j}$ sur i (i variant de 1 à m) et on calcule l'écart type associé $\sigma_{m,j}$. Enfin, on fait la moyenne des $\theta_{m,j}$ (j variant de 1 à M), noté θ_M l'écart type associé est noté σ_M la moyenne arithmétique des écarts-type $\sigma_{m,j}$ est notée σ_m .

Ainsi, au terme de ce calcul, nous obtenons le θ d'équilibre (θ_M) et en quelque sorte sa validité, qui peut être exprimée à travers le rapport σ_M/σ_m . Si nous avons choisi une valeur judicieuse de $\Delta C E$ et dans des conditions "stables" d'équilibre, les $\theta_{i,j}$ varient autour de θ_M selon une loi de Gauss. On peut montrer dans ces conditions que le rapport σ_M/σ_m est proche de 1/5ème. Aux abords des transitions de phase, les fluctuations de θ deviennent importantes et $\Delta C E$ devient trop faible pour "avalier" ces fluctuations. La dispersion des $\theta_{i,j}$ n'est plus aléatoire et σ_M/σ_m se rapproche de 1. C'est la méthode "a priori" pour optimiser "à l'aveugle" les paramètres de conduite de la simulation ($\Delta C E$, K , m , M). Il y a bien sûr, l'examen "a posteriori" des résultats qui confirme (par l'alignement correct des points "expérimentaux"), si on a travaillé dans des conditions stables d'équilibre.

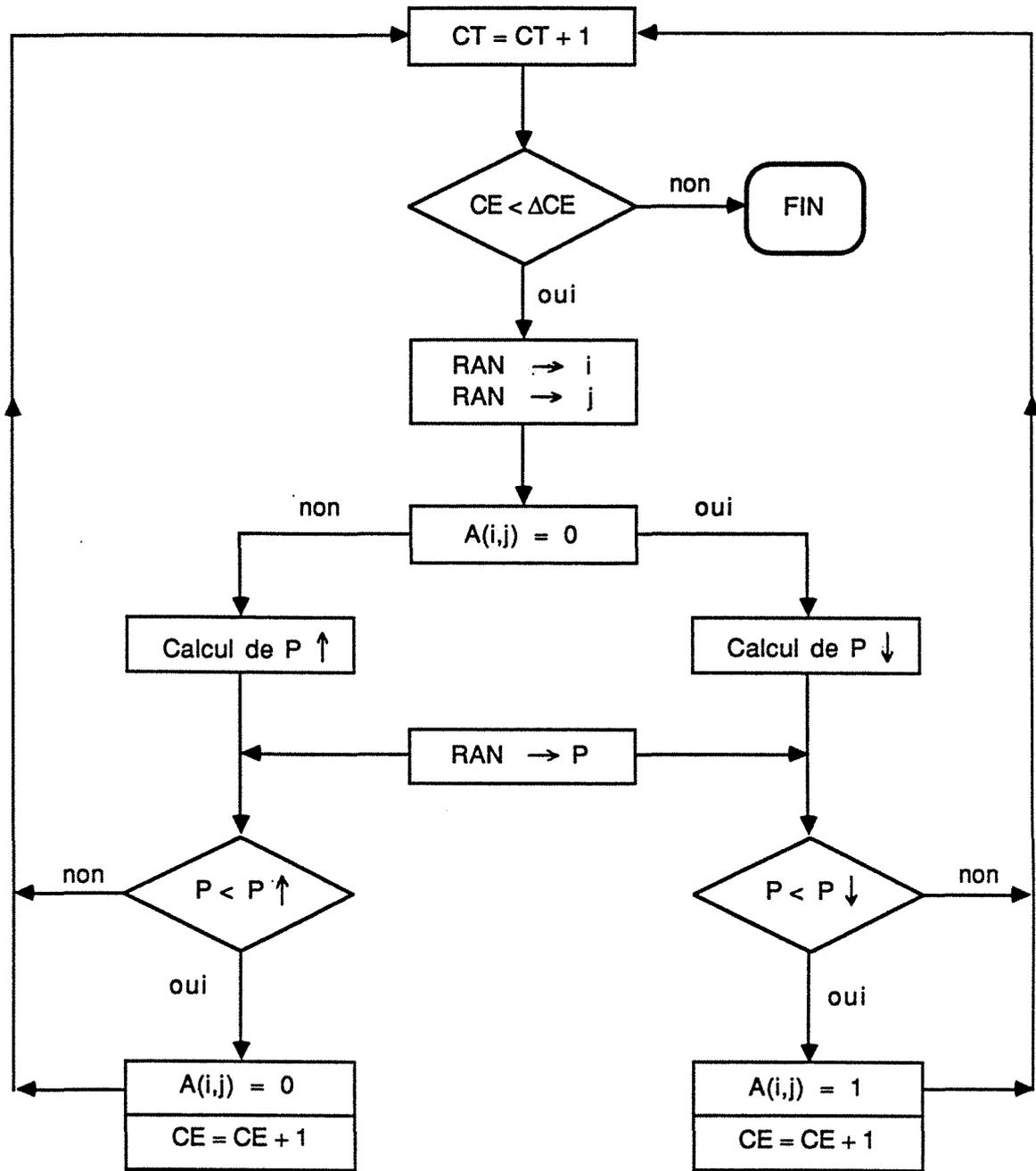


Figure I.19 : Algorithme réalisant la simulation Monte-Carlo du phénomène d'adsorption (voir le texte).

VI - RESULTATS ET COMMENTAIRES DU MODELE ET DE LA SIMULATION

- 1 - Les isothermes d'un mélange binaire bidimensionnel

Les solutions numériques exactes des équations I.81 (a) et (b) sont représentées sur les figures I.21 à I.24, où les degrés de recouvrement θ_A et θ_B de chacun des deux composants sont représentés en fonction de la variation de la sursaturation réduite $\Delta\mu_{2D,A}$ du composant A à une sursaturation constante $\Delta\mu_{2D,B}$ du composant B. Les énergies de liaisons entre les molécules ont été choisies de façon à ce que des changements de phase du 1^{er} ordre et d'ordre supérieur puisse être observés pour chacun des deux composants. Le nombre de coordination bidimensionnel a été pris égal à 6 (réseau hexagonal) pour tous les calculs. L'ordre d'une transformation entre un gaz 2D et un solide 2D dans une couche pure (un seul composant) dépend, d'après l'approximation du champ-moyen, du rapport $n\phi/4kT = 3\phi/2kT$. Quand ce rapport est plus grand que un, $\phi/kT > \frac{2}{3}$, la transformation est du premier ordre ; quand $\phi/kT < \frac{2}{3}$, la transformation est continue (2^{ème} ordre ou plus). L'égalité $\phi/kT_c = \frac{2}{3}$ définit la température critique T_c . Dans le cas d'un alliage binaire bidimensionnel de A et B, les mêmes limites concernant la valeur $\Delta\phi$ (cf eq I.91) indiquent l'existence d'une lacune de miscibilité ($3\Delta\phi/2kT > 1$) et définit la température critique de démixion.

Sur les figures I. 21, I. 23 et I.24 les forces entre les premiers voisins du coadsorbant A sont choisies de façon à ce que son isotherme d'adsorption en corps pur présente un changement de phase du 1^{er} ordre ($\phi_{AA}/kT = 0,9$; cf les courbes en trait discontinu sur chacune des figures), tandis que le composant B se condense en phase pure selon une transition continue. ($\phi_{BB}/kT = 0,5$). Chacune des trois séries de courbes est caractérisée par une différente valeur de $\Delta\mu_{2D,B}$ fixée comme constante. Sur la figure I.21, on a $\Delta\mu_{2D,B} < 0$. Dans ces conditions, si le coadsorbant B était seul à s'adsorber, il formerait un gaz (2D) dilué. Sur la figure I.23, on a $\Delta\mu_{2D,B} = 0$ dans ces conditions, la phase pure adsorbée de B serait à cheval entre un gaz (2D) et un solide (2D). Enfin, on a $\Delta\mu_{2D,B} > 0$ sur la figure I.24, le composant B est en phase pure une couche (2D) condensée semi-solide qui sera avec l'augmentation de $\Delta\mu_{2D,A}$ partiellement déplacée par A ou mélangée.

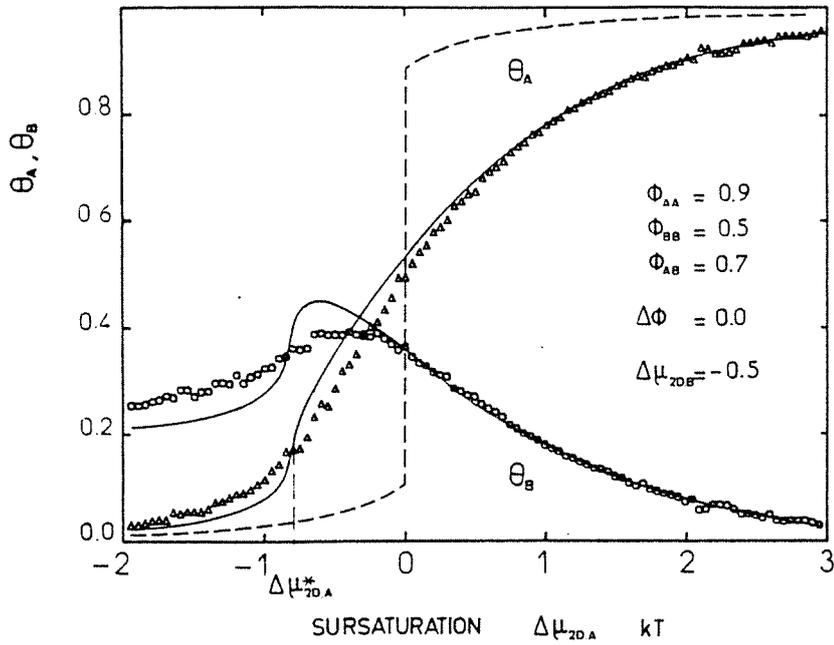
A l'intérieur de chacune de ces trois séries d'isothermes, la différence entre les figures réside dans la valeur de l'énergie d'interaction entre A et B, ϕ_{AB}/kr et, par voie de conséquence, de $\Delta\phi/kT$ qui varie de 0 à 0,8. Dans ce domaine de variation de $\Delta\phi$, la phase bidimensionnelle condensée change de la solution idéale à des alliages avec lacune de miscibilité.

Le trait remarquable des isothermes de la figure I.21 (a) est le fort "entraînement" des deux degrés de recouvrement θ_A et θ_B pour des valeurs de $\Delta\mu_{2D,A}/kT$ inférieures à - 0,9. Pour des valeurs légèrement supérieures de $\Delta\mu_{2D,A}$, le degré de recouvrement de B décroît. Cependant, par sa présence, le composant B inhibe la condensation de A qui devient une transformation typiquement de deuxième ordre. L'effet est réduit par la diminution de la valeur de la liaison AB (fig : I.21 (b)) comme on pouvait s'y attendre d'après les considérations préliminaires (voir paragraphes précédents) et devient pratiquement inexistant sur les isothermes de la figure I.21 (c) ($\phi_{AB}/kT = 0,3$) où l'accroissement de θ_B pour $\Delta\mu_{2D,A}/kT$ variant de - 2 à 0 est négligeable, indépendamment du fait que θ_A dans le même domaine s'accroît d'un facteur 20. Dans ce cas, la transformation est du premier ordre, les degrés de recouvrement passent de façon brusque de 0,182 à 0,778 pour θ_A et de 0,217 à 0,096 pour θ_B .

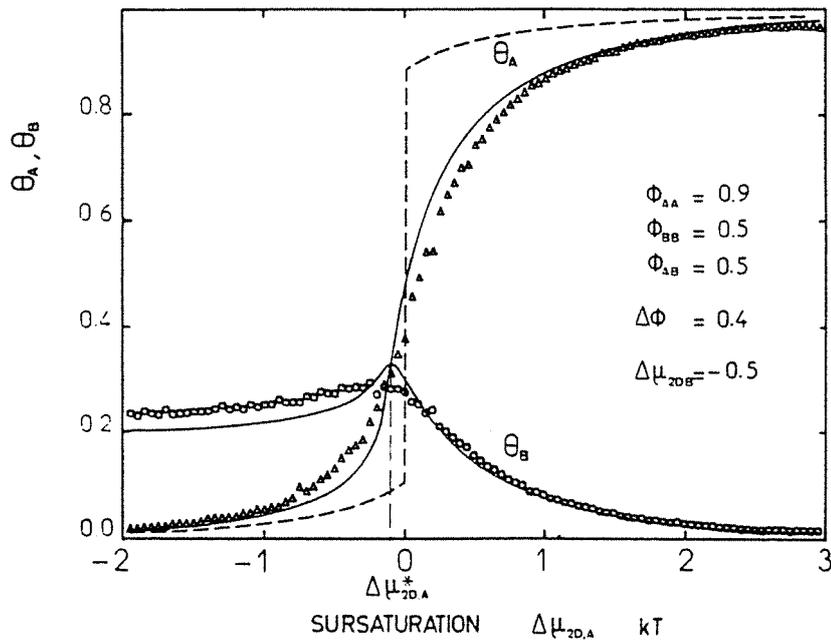
La figure I.22 donne un exemple de deux coadsorbants ayant la même énergie d'interaction, $\phi_{AA}/kT = \phi_{BB}/kT = 0,9$ et une forte énergie intermoléculaire, $\phi_{AB}/kT = 0,7$. Dans ce cas, on a $\Delta\phi/kT < \frac{2}{3}$ et la théorie simplifiée ($\theta_A + \theta_B \sim 1$), indique que l'isotherme doit présenter une transition continue, ce qui est confirmé sur la figure (I.22) pour des sursaturations de A positives. Cependant, il y a une contradiction puisque le degré de recouvrement augmente brusquement (1er ordre) pour $\Delta\mu_{2D,A}/kT = - 0,26$. Ce comportement apparemment anormal peut être expliqué par une succession de deux transitions de phase. La première est la condensation d'une vapeur (2D) mixte à un cristal (2D) mixte. Le paramètre énergétique déterminant l'ordre de la transition a probablement une valeur peu différente de ϕ_{AA} et ϕ_{BB} . Dans le cas présent, ils sont tous les deux plus grands et la transformation est du premier ordre. Le degré de recouvrement des sites libres à l'adsorption ($1 - \theta_A - \theta_B$) passe pendant le phénomène de condensation de 0,827 à 0,165, ainsi l'approximation $\theta_A \sim 1 - \theta_B$ devient-elle valide pour des sursaturations de A plus fortes. A partir de là, la transformation pendant laquelle la couche s'enrichit en A est gouvernée par le paramètre énergétique $\Delta\phi$ et a un caractère de deuxième ordre. Par rapport à toutes les isothermes présentées sur les figures I.21 à 24, celles de la figure I.22 sont aussi les seules présentant une transformation de premier ordre à une sursaturation $\Delta\mu_{2D,A}$ inférieure à 0, c'est-à-dire avant la transition de la phase A pure.

Les séries d'isothermes suivantes, présentées sur les figures I.23 (a) (b) (c) sont calculées dans le cas où la sursaturation imposée à B est nulle, c'est-à-dire le cas où B en phase pure est à son point d'inflexion $\theta_B = 0,5$ de la transition continue marquant la condensation bidimensionnelle. Sur les figures I.23 (a) et I.23 (b), l'effet de la coadsorption de A sur l'isotherme de B est un léger accroissement de θ_B au dessus de 0,5 limité par un

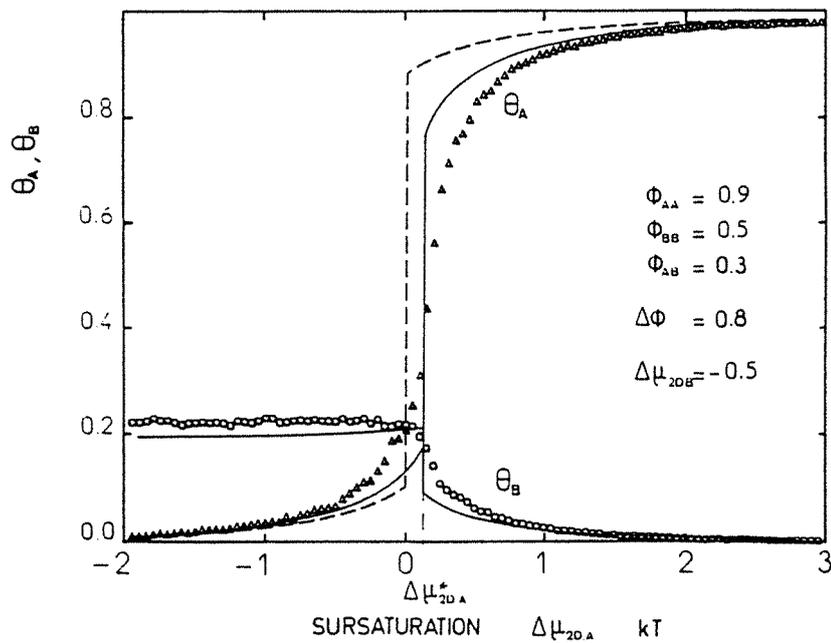
Figure I.21 : Traits pleins : isothermes de coadsorption de A et B en fonction de la sursaturation réduite de A à une sursaturation de B, $\Delta\mu_{2D,B} = -0,5 \text{ kT}$ calculées pour le modèle déduit de l'approximation du champ moyen. L'énergie de la liaison mixte ϕ_{AB} décroît de $0,7 \text{ kT}$ (a) à $0,3 \text{ kT}$ (c), faisant varier la valeur de $\Delta\phi$ de 0 (solution idéale) à 0,8 (transition du 1^{er} ordre). La ligne en tirets est l'isotherme de la substance A en phase pure. Les triangles et les cercles représentent, respectivement, les valeurs de θ_A et θ_B résultantes de la simulation avec le même jeu de paramètres. Toutes les énergies et sursaturations sont exprimées en unités kT. Sur la figure (a) sont aussi donnés les points expérimentaux (carrés noirs) de la simulation d'une couche de A pur.



a



b



c

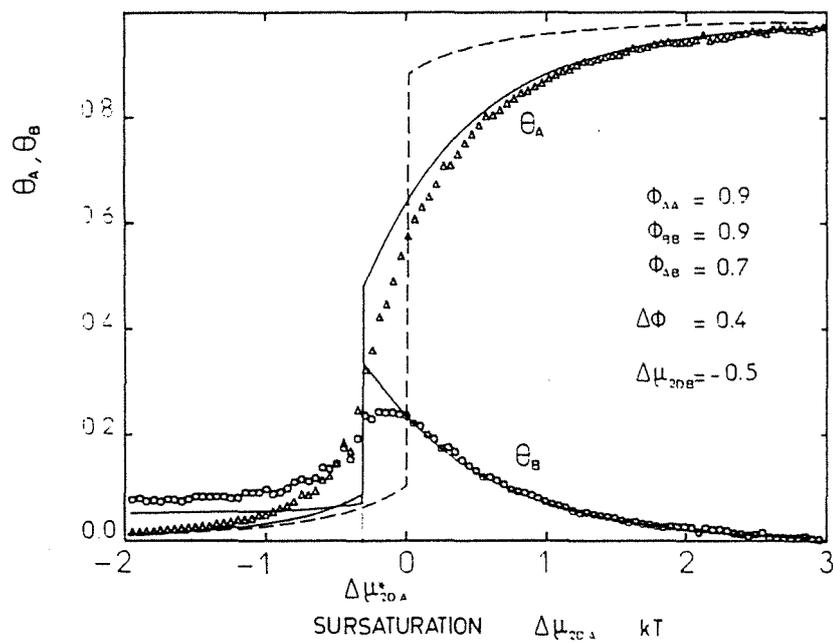


Figure I.22 : Mêmes légendes que la Figure I.21 en ce qui concerne les valeurs de Φ_{AA} et $\Delta\Phi$, mais pour le cas de liaisons B-B et A-B renforcées. Bien que l'on ait $\Delta\phi/kT = 0,4 < \frac{2}{3}$, les isothermes montrent une partie verticale correspondant à une transition de 1er ordre gaz (2D)- solide mixte (2D) ($\phi_A = 0,493$; $\theta_B = 0,340$) à $\Delta\mu_{2D,A} = -0,315$ kT, suivie d'une demixion de second ordre de la couche condensée.

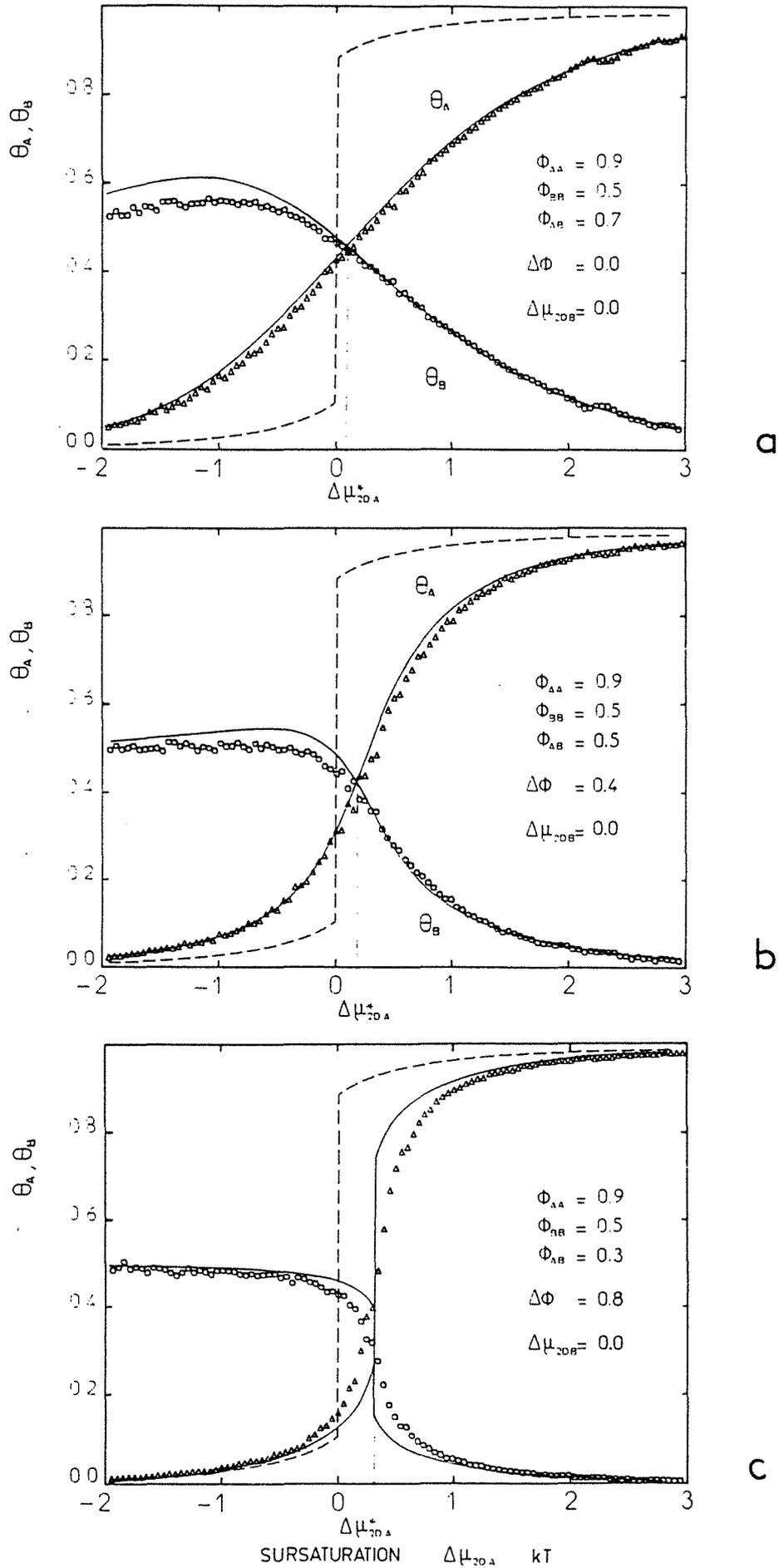
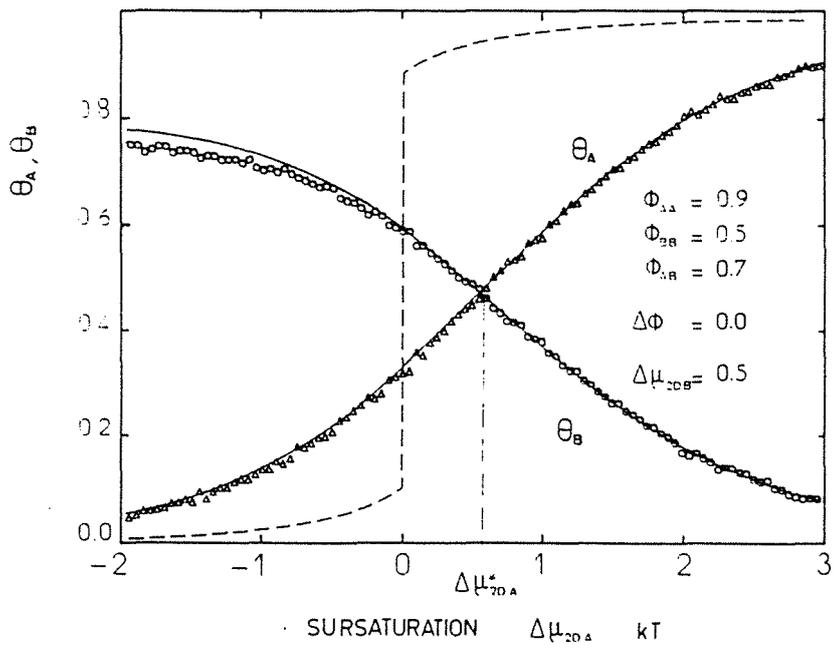
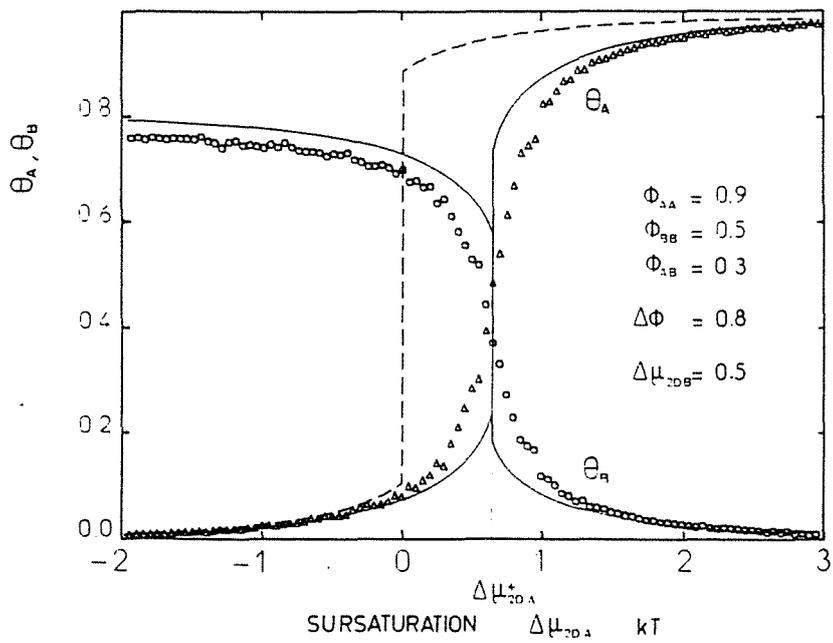


Figure I.23 : Mêmes légendes que les figures I.21 (a)-(c) mais à une sursaturation de B, $\Delta\mu_{2D,B} = 0$.



a



b

Figure I.24 : Mêmes légendes que les figures I.21 (a)-(c) mais à une sursaturation de B, $\Delta\mu_{2D,B} = 0,5$ kT.

maximum. L'isotherme de A présente sur tout le domaine de variation de $\Delta\mu_{2D,A}$ un comportement surcritique normal, comme la valeur de $\Delta\phi/kT$ inférieure à $2/3$ le laisse attendre, de même que l'isotherme de B pour $\Delta\mu_{2D,A} \geq 0$. Sur la figure I.23 (c) ($\Delta\phi/kT > \frac{2}{3}$), la transformation est abrupte (1er ordre) et la supersaturation $\Delta\mu_{2D,A}^*$ relative est sensiblement supérieure à zéro. Les isothermes des figures I.24 sont calculées pour $\Delta\mu_{2D,B}/kT = 0,5$, c'est-à-dire dans le cas où la phase B pure est une phase dense (2D). Dans ce cas, l'adsorption de A n'est possible qu'au travers un déplacement total ou partiel de B du substrat. Ce déplacement dépend de la concentration en sites libres à l'adsorption et de la valeur de l'énergie de liaison mixte ϕ_{AB} . Le degré de recouvrement des sites vacants varient dans ce cas (cf fig. I.24 (a) ; solution (2D) idéale) de 0,04 à 0,16 dans tout le domaine balayé par $\Delta\mu_{2D,A}/kT$, il passe lors de la transformation du 1er ordre, présenté fig. I 24 (b), de 0,18 à 0,07. Ce résultat montre bien que l'approximation $\theta_A \sim 1 - \theta_B$ développée dans le paragraphe précédent est parfaitement valide quand $\Delta\mu_{2D,B}/kT > 0$. Dans ce cas, la valeur de la sursaturation à laquelle la transformation a lieu est largement décalée vers les valeurs positives. Voilà là un détail, qui au regard des calculs déjà développés précédemment, mérite d'être plus abondamment développé.

- 2 - Le déplacement

Le déplacement (au sens strict) est décrit par tous les cas des figures I - 21 à 24 où θ_B décroît quand $\Delta\mu_{2D,A}$ augmente. Il est toutefois couramment admis que le déplacement exclue le mélange des deux partenaires. Dans ce cas, les deux couches pures (2D) de B avant déplacement et de A après déplacement doivent être compactes. Si tel n'est pas le cas, pour une des deux espèces, l'autre partenaire "profite" de l'espace pour s'adsorber et forme ainsi une "couche mixte". L'immiscibilité et la compacité maximum justifient l'assertion déjà exposée (Mutaftschiev, 1989) que le degré de recouvrement de l'un et l'autre des deux composants peut être considéré comme égal soit à zéro, soit à un. Cette approximation (dite "tout ou rien") débouche sur ce résultat simple (déjà obtenu au paragraphe III.6 ; eq : I.92) qu'une monocouche compacte de B, à la sursaturation constante $\Delta\mu_{2D,B}$ n'est déplacée par une monocouche compacte de A que si la sursaturation de A, $\Delta\mu_{2D,A}$ devient supérieure à $\Delta\mu_{2D,B}$. En d'autres termes, la "sursaturation de la marche" de l'isotherme de A de $\Delta\mu_{2D,A}^*$, quand le substrat est déjà couvert d'une couche de B est translatée de $\Delta\mu_{2D,B}$ par rapport à zéro.

Les sursaturations de marche des figures I.21 à 24, notées par une astérisque ne vérifient pas toujours cette règle. Ainsi, sur la figure VI.21(a) c'est la forte attraction entre A et B qui est responsable de la déviation vers les valeurs négatives de $\Delta\mu_{2D,A}^*$. Dans tous les autres cas, il apparaît que la sursaturation de marche est d'autant plus décalée positivement

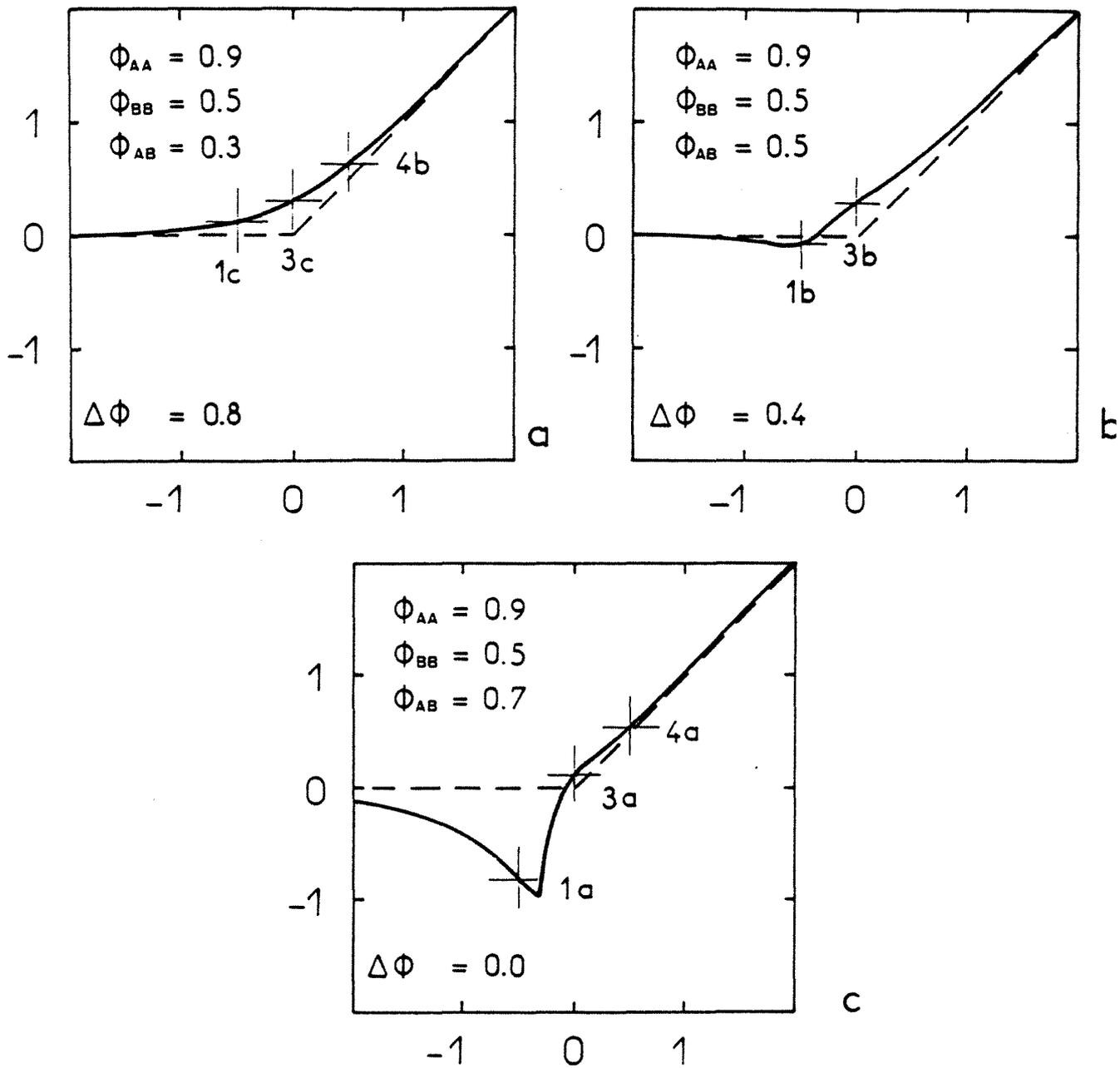


Figure I.25 : Traits pleins : sursaturation de la marche $\Delta\mu_{2D;A}^*$ (au point d'inflexion dans le cas d'une transition de deuxième ordre), des isothermes de coadsorption, en fonction de la sursaturation de B, $\Delta\mu_{2D;B}$. Traits discontinus : cas idéal (voir le texte). Les croix désignent les couples de variables représentés sur les figures I.21 à I.24 et repérés par leur numéro.

par rapport à celle attendue (eq. I.92) que la transformation gaz(2D) \rightarrow solide(2D) est du 1^{er} ordre et qu'il existe une lacune de miscibilité. Ainsi on le voit bien sur les isothermes des figures I.24 (a) (b) pour lesquelles on a $\Delta\mu_{2D,B} = 0,5 \text{ kT}$; on a $\Delta\mu_{2D,A}^* \sim 0,5 \text{ kT}$ (fig. (a)) dans le cas de la solution idéale ($\Delta\phi = 0$) et $\Delta\mu_{2D,A}^* = 0,613 \text{ kT}$ pour un déplacement ($\phi_{AB} < \phi_{BB} < \phi_{AA}$).

On a représenté sur les figures I.25 (a) ; (b) ; et (c) les sursaturations de marche des isothermes de A en fonction de la sursaturation de B, pour les mêmes énergies ϕ_{AB} ϕ_{BB} et ϕ_{AA} que celles prises dans le cas des figures I.21, 23, 24. Les croix y représentent les couples ($\Delta\mu_{2D,B}$; $\Delta\mu_{2D,A}^*$) déjà représentés et commentés sur ces dernières. Les lignes tiretées suivent la résolution du cas idéal avec complète immiscibilité des deux substances.

$$\Delta\mu_{2D,A}^* = 0 \text{ pour } \Delta\mu_{2D,B} \leq 0$$

$$\Delta\mu_{2D,A}^* = \Delta\mu_{2D,B} \text{ pour } \Delta\mu_{2D,B} > 0$$

La figure I.25 (a) dépeint le cas d'un déplacement de 1^{er} ordre de B par A (demixion). La déviation de $\Delta\mu_{2D,A}^*$ de la valeur idéale est toujours positive et est due à un défaut de compacité (plus ϕ/kT est élevé, c'est-à-dire, plus la température est basse, plus cet écart est faible). Les figures I.25 (b) et (c) sont représentatives d'une transition de phase continue (on peut parler de solution, voire "solution idéale"). L'énergie de liaison ϕ_{AB} augmentant, a un effet d'entraînement sur l'adsorption de A pour des valeurs négatives de $\Delta\mu_{2D,B}$. Cependant, la présence de B "surcondensé" inhibe la condensation de A (comme dans le cas de la transition de 1^{er} ordre). Pour des valeurs positives de $\Delta\mu_{2D,B}$, la déviation de $\Delta\mu_{2D,A}^*$ par rapport au cas idéal diminue avec $\Delta\phi$.

- 3 - Comparaison avec les résultats de la simulation

Les points "expérimentaux" représentés sur les figures I-21 à 24 ont été calculés par l'algorithme de simulation de la coadsorption de A et B dans les mêmes conditions, c'est-à-dire énergies de liaisons, température et sursaturation, que les courbes théoriques calculés avec le modèle en champs moyen. Les détails relatifs au traitement statistique et à la validité de ces résultats ont déjà été discutés, nous n'y revenons pas, rappelons seulement que chaque point est le résultat $5 \cdot 10^4$ événements Monte Carlo réussis (soit $2 \cdot 10^5$ à $5 \cdot 10^6$ événements tentés) et que la surface de base (modèle de substrat) comportait 225 sites.

Un certain nombre de remarques peuvent être faite en regard des écarts (ou de l'accord) entre champ-moyen et simulation.

- a - La simulation confirme qualitativement les tendances générales des isothermes calculées par les équations (I.81) a et b.

- b - un accord quasi-parfait est constaté pour les solutions idéales ($\Delta\phi = 0$; voir fig. I-23 (a), 24(a))

- c - la simulation atténue généralement les changements brusques de θ_A et θ_B issus du champ moyen, ce qui donne des variations faibles sur les maxima de θ_B avant la condensation (fig I. 21 (a) 21 (b) et 22) et la complète disparition des transitions du 1er ordre (fig. 21 (c), 22, 23 (c) et 24(b)). De même la condensation d'une couche A pure n'a pas le même caractère (fig. I.21 (a)).

- d - Les remarques précédentes ne portent en rien à la conclusion que des changements de phase du 1^{er} ordre ne peuvent être observés par une simulation Monte Carlo. Le problème est que cela ne peut être le cas que pour des valeurs supérieures de ϕ_{AA}/kT (idem BB, AB) c'est-à-dire dans des conditions sous-critiques ($T < T_c$). Dans ce cas, le nombre d'événements Monte Carlo à tenter croît de façon exponentiel avec la température, et le temps de calcul ordinateur devient prohibitif.

- e - En conséquence de cet effet "atténuant" sur les transitions de phase, la simulation donne des valeurs de θ_A supérieure au champ moyen avant la condensation et inférieures après. Inversement, quand B est une phase dense (2D), avant la transformation θ_B est surestimé par le champ moyen, il est sous-estimé après.

- f - Quand le composant B est sous-saturé ($\Delta\mu_{2D,B} < 0$) et forme sur la surface un gaz (2D), on observe le phénomène inverse, c'est à dire qu'avant que la transition s'effectue, les valeurs de θ_A et θ_B obtenues par la simulation sont plus élevées que dans le cas du champ moyen.

- 4 - Un autre mode de représentation, la surface topographique

Les figures I.25 (a, b, c) donnent une représentation de la "marche" de l'isotherme de coadsorption dans l'espace ($\Delta\mu_{2D,A}$; $\Delta\mu_{2D,B}$) c'est-à-dire la valeur de $\Delta\mu_{2D,A}$ pour laquelle

on a $\left(\frac{\partial \theta_A}{\partial \Delta\mu_{2D;A}} \right)_{\Delta\mu_{2D,B}} = \text{maximum}$. Cette représentation a parfois un sens physique ambigu.

Si on veut visualiser rapidement l'allure de la surface d'équilibre $\theta_A = f(\Delta\mu_A, \Delta\mu_B)$, on peut représenter les courbes $\theta_A = \text{constante}$ dans ce même espace. Cette représentation est donnée sur la figure I.26.

Chapitre II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

I - GENESE DE L'APPAREILLAGE

Le dispositif expérimental qui a permis la mesure des isothermes de coadsorption est un appareil de volumétrie classique dont le principe a été abondamment décrit dans la littérature. La méthode volumétrique suppose une parfaite connaissance des volumes mis en jeu, et la mesure précise de la pression du gaz avant et après adsorption sur l'échantillon. Dans ces conditions, un calcul simple reliant volumes, pressions et températures, issu de l'application de la loi de Mariotte, permet d'avoir accès aux quantités de gaz adsorbé sur l'échantillon (ou volume adsorbé) et à la pression du gaz supposé à l'équilibre thermodynamique avec la phase adsorbée.

Dans un système de mélange gazeux binaire pour lequel on ne peut pas négliger l'un des deux gaz sur le plan barométrique, l'étude volumétrique de la coadsorption n'est possible que si on a accès aux pressions partielles de chaque constituant du mélange.

A ce problème expérimental, plusieurs solutions peuvent être proposées . Aucune n'est idéale et toutes présentent un défaut spécifique.

Ainsi, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, si elle est précise et non limitative des couples à étudier, pose-t-elle le problème de l'échantillonnage et se prête mal aux grandes variations de pression. De même , l'analyse par spectrométrie de masse est peu limitative des couples à étudier et peut, dans certaines conditions, être considérée comme non destructive. Elle pose toutefois des problèmes de fiabilité sur le plan quantitatif. En effet, on a coutume de dire que la spectrométrie de masse est une méthode de mesure semi-quantitative, c'est à dire que les incertitudes relatives sur les mesures, dans des conditions parfaites d'étalonnage et de fonctionnement sont rarement inférieures à 5%. Un tel chiffre, qui pourrait être considéré comme satisfaisant, est inacceptable pour le cas des isothermes d'adsorption calculées par la méthode des restes. Ainsi, on le verra au chapitre des incertitudes, une erreur de 5 % sur la pression peut-elle induire une erreur de 100 % sur la quantité adsorbée. Enfin le problème de la calibration et de la constance en débit d'une fuite (suffisamment faible pour être négligeable) de l'enceinte d'adsorption vers l'appareil de mesure n'est pas des plus simples à résoudre techniquement, et les expériences déjà tentées en la matière nous ont incité à la prudence. Il reste les méthodes d'analyse "in situ" de la phase gazeuse: spectrométrie de vibration et mesure de rayonnement radioactif émis. Compte tenu de la faible densité de matière analysée (gaz à des pressions inférieures à 10^{-3} Torr) les méthodes spectrométriques requièrent des volumes de mesure très grands (plusieurs litres)

par rapport à ceux couramment utilisés pour des manipulations de physisorption et ne peuvent être envisagées que pour des types d'expériences trop limitées.

Il reste les méthodes d'analyse de la matière par l'intermédiaire de ses rayonnements. La mesure d'une émission radioactive est suffisamment quantitative pour être acceptable mais pose deux problèmes essentiels : il nous faut trouver un gaz intéressant pour la physisorption dont les propriétés radiogéniques permettent une mesure adaptée de l'émission (longue période, émission de forte énergie, activité massique importante). D'autre part, on doit pouvoir associer à ce gaz, un partenaire pour la coadsorption dont les propriétés de condensation permettront une bonne compatibilité au niveau des calculs des deux systèmes de mesure des pressions. C'est cette dernière solution qui a été retenue pour mener à bien notre étude, en choisissant l'isotope 85 du Krypton.

En matière d'expériences de volumétrie basées sur des mesures radiométriques, la littérature est peu prolifique. Ce sujet révèle quand même des tentatives réussies de Clarke (1964) et Beurton et Bussièrès (1967-1969) pour mesurer des petites surfaces spécifiques à partir des isothermes BET du krypton. Dans leur système, basé sur une méthode mise au point par Aylmore et Jepson en 1961, la quantité de krypton adsorbé est mesurée par l'intermédiaire de l'activité β de son isotope 85, ceci au travers d'un verre scintillant soit sur l'échantillon soit par la méthode des restes après mesure de la pression en Krypton. Or, à l'émission β du krypton 85 est associé un rayonnement γ . L'activité de cette émission γ est de 0,437% de l'activité totale (voir figure II.7). La demi-période de transformation radioactive est de 10,71 ans. Compte tenu du cahier des charges nous imposant un appareil en acier inoxydable, il était clair que seule l'émission γ (la seule traversant la matière) pouvait nous intéresser.

Il restait à trouver un partenaire au krypton afin d'étudier leur coadsorption. La volonté de rester dans un système relativement "modèle" nous recommandait de choisir une molécule sphérique et non polaire. C'est le cas, bien sûr, des autres gaz rares. Mais c'est aussi le cas du méthane qui possède en plus l'avantage d'avoir des pressions de condensation bi- et tri-dimensionnelle du même ordre de grandeur que le krypton.

Ainsi on le voit, plus que choisis délibérément, le couple Kr-CH₄ s'est peu à peu imposé comme système idéal pour une étude thermodynamique de la coadsorption sur surface homogène. Une telle étude n'étant véritablement possible qu'à la seule condition de mettre à son service un appareil d'adsorption entièrement automatisé permettant de faire l'exploration complète du diagramme des phases. On peut donc difficilement dissocier un exposé technique résumant les performances de notre appareil d'adsorption des motivations

scientifiques précises présidant à sa réalisation. Enfin, et dans le but de ménager le lecteur, nous appellerons toujours par la suite notre appareil du nom de FATIMA, contraction de : Fabrication Automatique et Tracé d'Isothermes Mixtes d'Adsorption.

Une automatisation complète d'une expérience étant jugée indispensable pour mener à bien notre étude, des modifications importantes à un dispositif classique vont en découler :

- le bâti de l'appareil (tuyauterie, raccord, vannes, etc...) doit être en acier inoxydable, le tout étuvable pour répondre aux conditions de l'ultra-vide ;
- le pompage doit être assuré par une pompe turbo-moléculaire pour avoir un bon vide limite et une grande vitesse de pompage ;
- les vannes, sollicitées en cours d'expérience, doivent être actionnées à distance par un dispositif de commande pneumatique ;
- une interface électronique au niveau de l'acquisition des données et de la commande des vannes doit permettre une automatisation complète d'une expérience en temps réel.

II - SCHEMA GENERAL

Un schéma de principe et une vue perspective de FATIMA sont données sur les figures II.1, II.2, les valeurs des volumes mis en jeu et les incertitudes annoncées sont données au tableau II.1. Les volumes ont été calculés par une série de détentés à partir d'un volume étalon calibré à l'eau. Les incertitudes sont calculées à partir des relations déduites de la loi de Mariotte et sont pondérées de l'écart-type statistique de l'échantillonnage (en moyenne dix mesures).

Les tuyaux reliant les différents éléments entre eux sont en acier inoxydable. L'association des éléments se font par des brides 16 CF et joints en cuivre.

Le volume dans lequel sont posé le cristal et la chaîne de comptage du détecteur à scintillation est un double cylindre décrit sur la figure II.3.

Le bâti et les différentes pièces de l'appareillage ont été réalisés et assemblés à l'atelier de mécanique du laboratoire.

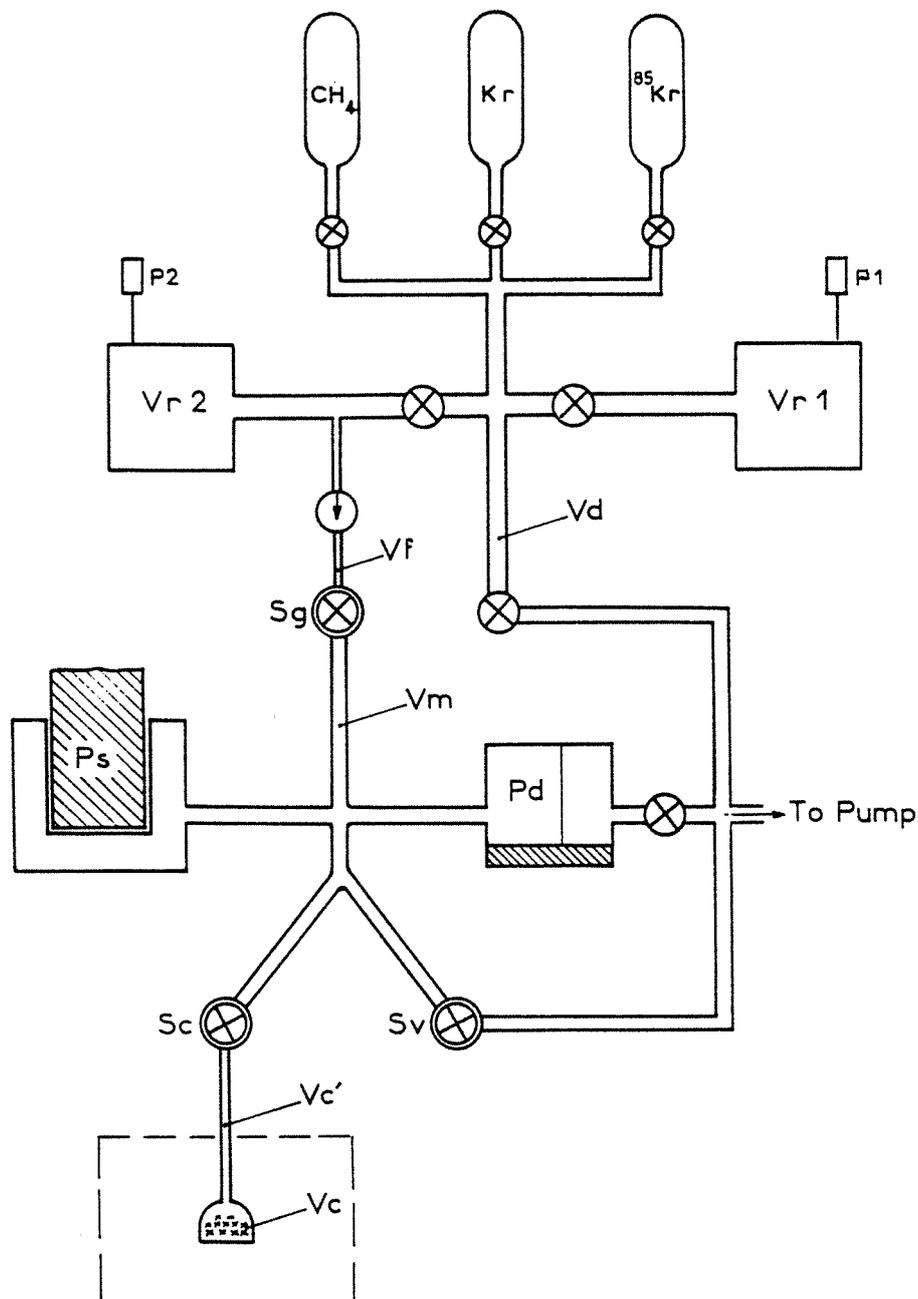


Figure II.1 : Schéma de l'appareil d'adsorption (FATIMA). Une représentation "à plat" permet de mettre en évidence les quatre parties, soit : Introduction et mélanges de gaz ; Mesure de pression ; Adsorption. Les cercles simples remplis d'une croix symbolisent les vannes manipulées manuellement, le cercle rempli d'une flèche symbolise la vanne fuite.

P1, P2 : Jauge de pression type "pirani".

VR1, VR2 : Volumes calibrés servant à constituer le mélange.

Sg : Vanne automatique d'introduction du gaz.

Sc : Vanne automatique d'ouverture vers la cellule

Sv : Vanne automatique d'ouverture vers le vide

Ps : "Jauge intermédiaire" de pression par comptage de scintillation

Pd : Jauge de pression type Datamétrics

VF, Vm, Vd, Vc', Vc : Volume calibrés (cf : Tableau II.1)

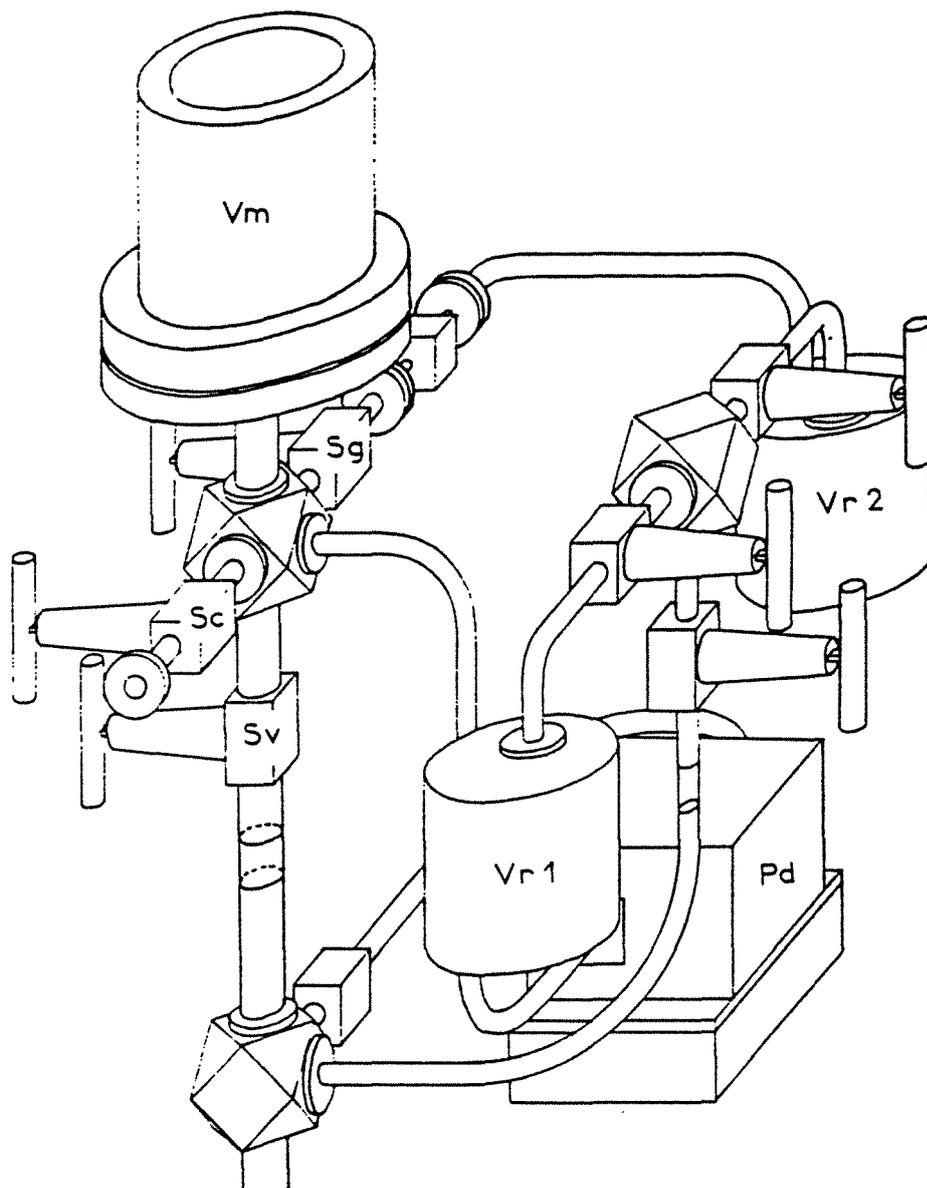


Figure II.2 : Vue perspective de FATIMA, les symboles notés sur le schéma sont les même que ceux décrits pour la figure II.1.

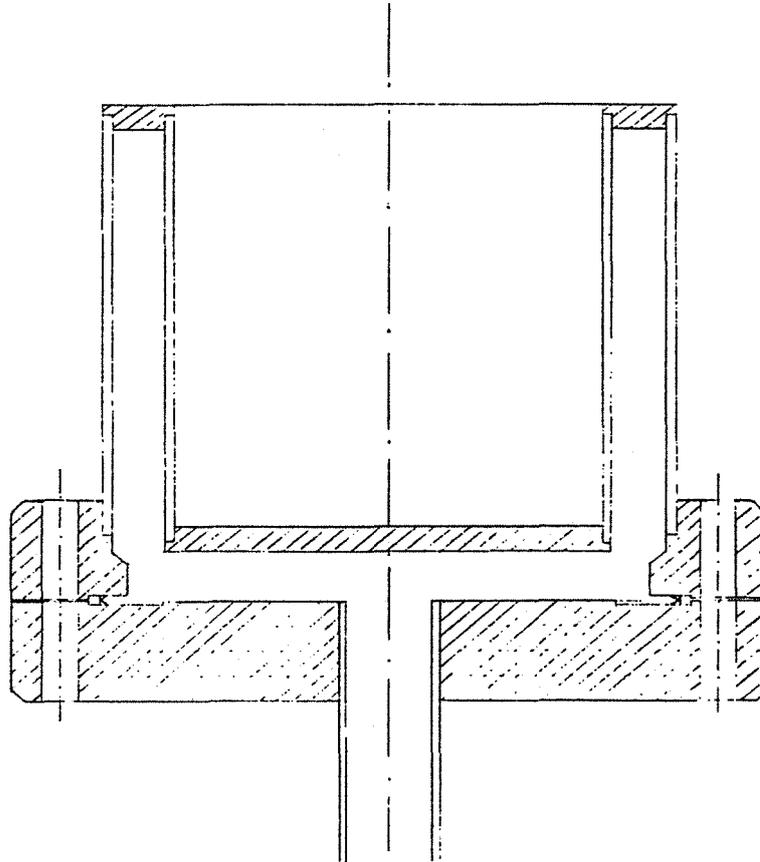


Figure II.3 : Schéma du volume de mesure (V_m) fabriqué spécialement pour recevoir le cristal scintillant.

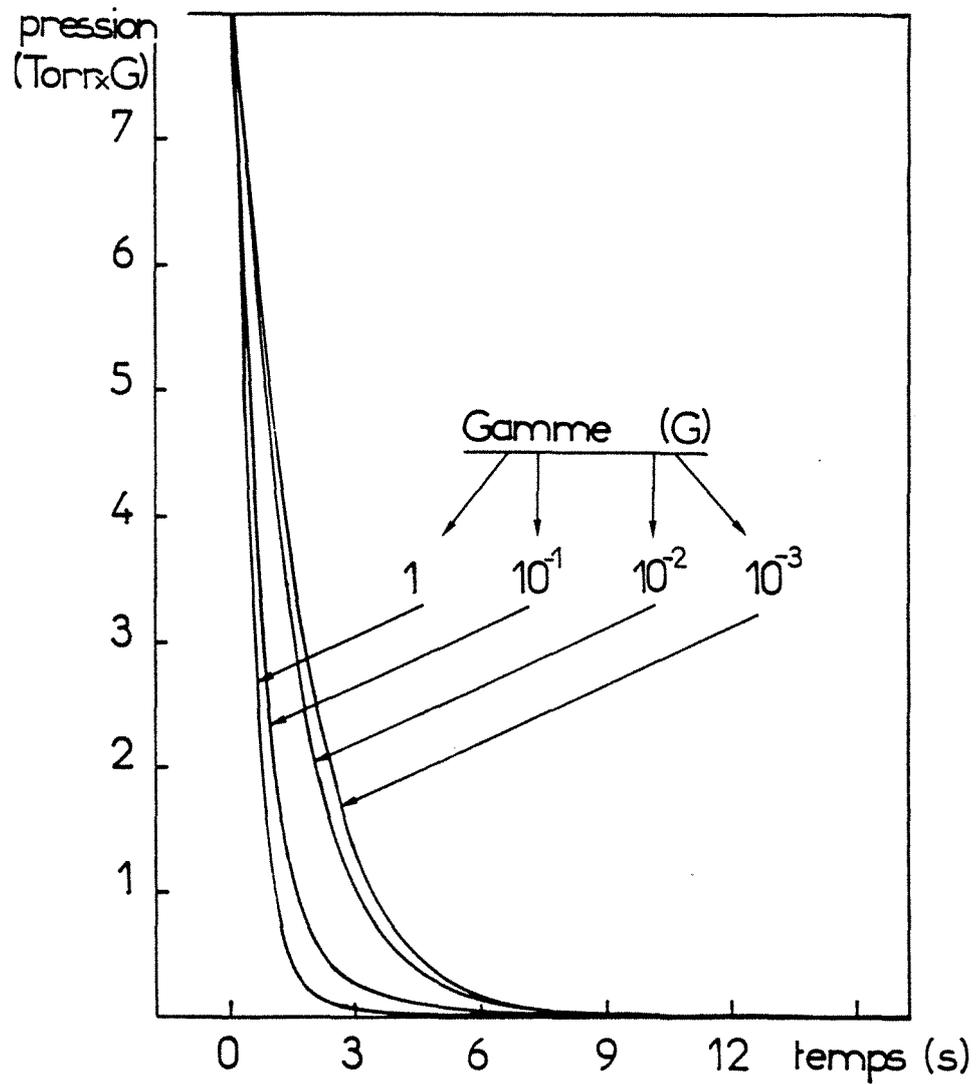


Figure II.4 : Courbe de vidange du volume V_m (478,8 cm³) enregistrée à l'aide de la jauge Datamétrie sur quatre gammes de pression, cas du krypton.

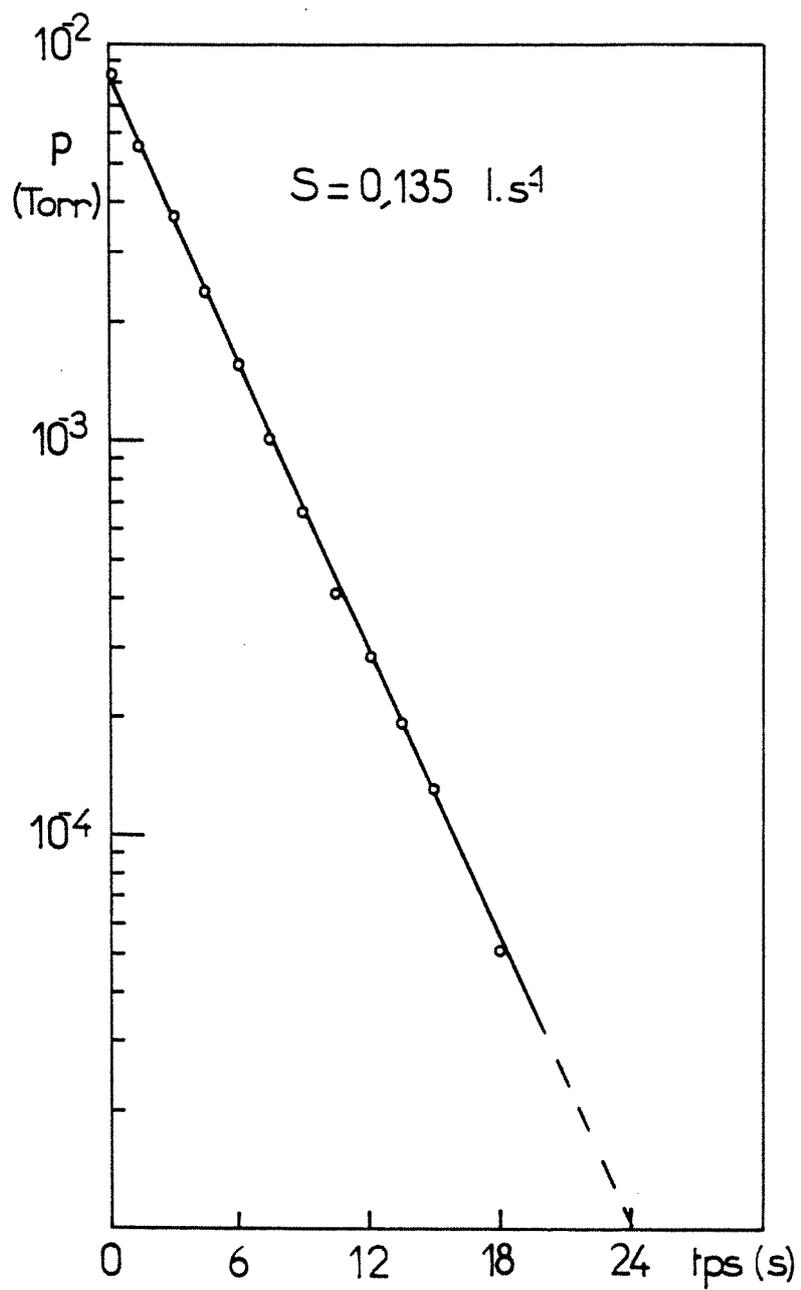


Figure II.5 : Calcul de la vitesse de pompage pour le Krypton dans le régime de Knudsen.

	V cm ³	ΔV	$\Delta V/V$ %
V _m	478,8	0,5	0,1
V _d	37,1	0,2	0,6
V _f	3,31	0,05	1,5
V _c	13,00	0,05	0,4
V _{c'}	10,75	0,05	0,5
V _{R2}	511,4	1	0,2
V _{R1}	498,6	1	0,2

Tableau II.1 : Récapitulation des volumes calibrés de l'appareil d'adsorption FATIMA et incertitudes associées.

III - LE GROUPE DE POMPAGE

- 1 - Descriptif technique

Le groupe de pompage est constitué en aval d'une pompe à palette assurant un vide primaire de 10^{-4} Torr. En amont, le pompage est assuré par une pompe turbo moléculaire Edwards modèle ETP 63/80. Les caractéristiques de cette pompe sont données sur le tableau II.2.

La vitesse de pompage a été recalculée sur l'appareil en fonction de l'environnement immédiat autour de la pompe. Les résultats sont présentés sur les figures II.4 et II.5 .

Vitesse de pompage Azote	$l.s^{-1}$	80
Vitesse de pompage Hélium	"	70
Vitesse de pompage hydrogène	"	50
Pression limite	mbar	$5 \cdot 10^{-9}$
Taux de compression:	N2 He H2	10^5 $5 \cdot 10^3$ 10^2
Vitesse de rotation	tr/mn	60000
Temps de mise en vitesse	s	40

Tableau II.2 : Caractéristiques techniques de la pompe turbomoléculaire Edwards

- 2 - Étuvage, le vide-limite

Comme tout appareil en inox conçu pour l'ultra-vide, la majeure partie de FATIMA est étuvable. Sont exclus de l'enceinte d'étuvage, le raccord branché sur la jauge capacitive (mesure de la pression totale), les réserves de gaz et la cellule, qui subit un étuvage à part.

Après la première mise sous vide, un étuvage aux limites des tolérances ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) a été effectué pendant trois jours. Des microfuites dues aux tensions de réajustement au niveau des joints métalliques, sont apparues. Ce problème résolu, il n'a plus été pratiqué que des étuvages à $180 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 ou 3 jours, après chaque période de remise à l'air.

Le vide limite dynamique a été mesuré sur le volume V_a (figure II.1) à deux reprises et à six mois d'intervalle. La mesure a été faite par une jauge à ionisation BH Veeco type RG-75P, chaque fois après un étuvage de 3 jours à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans ces conditions, nous avons obtenu deux fois la valeur de $4 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Cette valeur, compte tenu des performances prévues de la pompe, est tout à fait satisfaisante voire surprenante. En effet, vu la géométrie "tarabiscotée" de l'appareil et notamment les réductions de diamètre sur la pompe et au passage des vannes, il n'aurait pas été étonnant d'avoir un vide limite moins bon.

Nos expériences sont faites en vide statique, il est donc indispensable de tester la capacité qu'ont les différents volumes de FATIMA à conserver leur vide. Le tableau II.3 présente la valeur des remontées de pression suivant les différents endroits et l'appareil.

Volume	$\Delta p \cdot \Delta t$ (Torr.heure)	Débit (moléc.s)
V_m	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^5$
V_d	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^8$
$V_c + V_{c'}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$0,50 \cdot 10^5$
V_{R1}	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$14,0 \cdot 10^5$
V_{R2}	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$13,4 \cdot 10^5$
V_f	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^8$

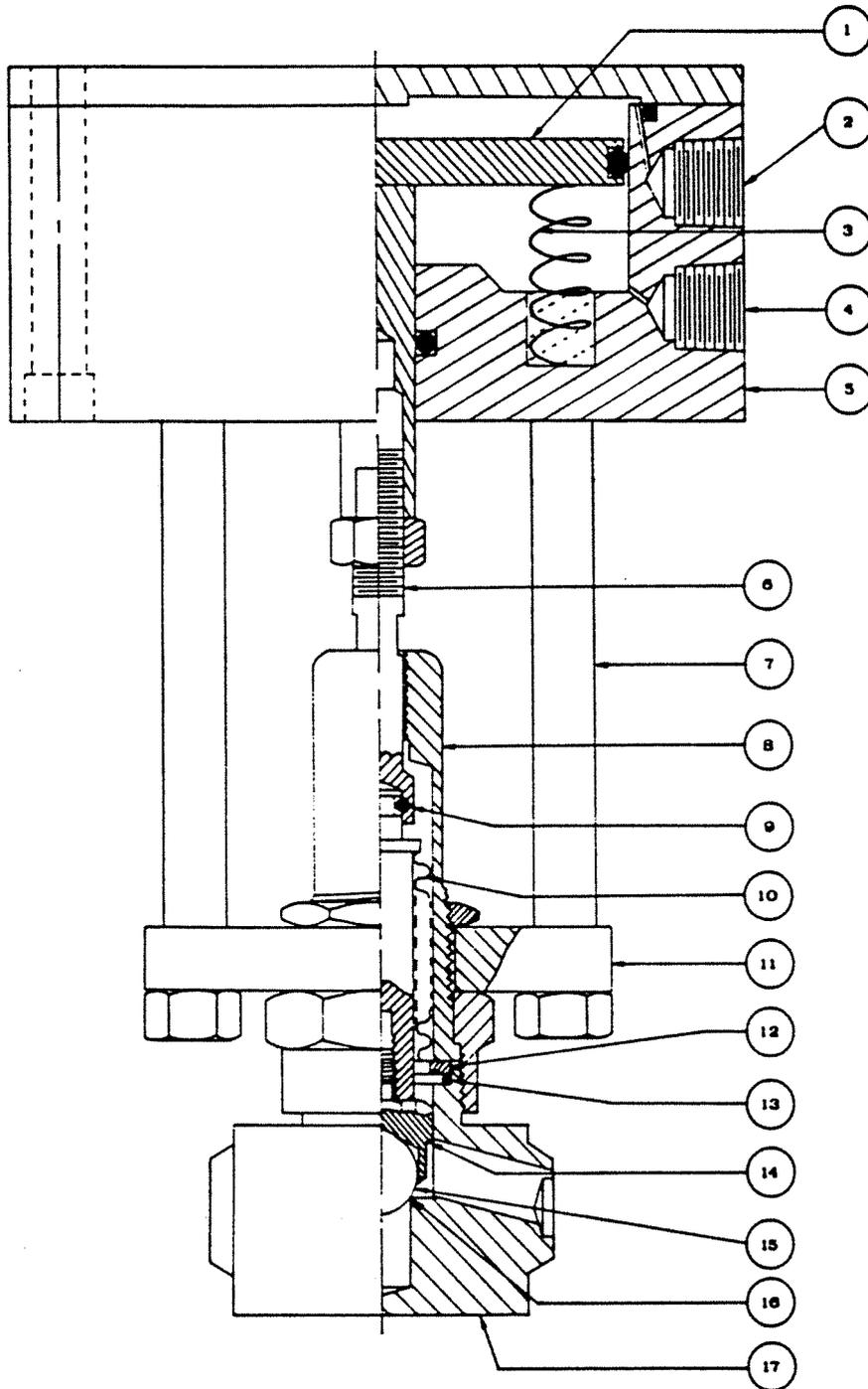
Tableau II.3 : Valeurs de la remontée de pression dans les différents volumes en une heure, et débits moléculaires équivalents.

Les remontées de pression sont imputables, a priori, à un dégazage de paroi ou/et à des microfuites au niveau des joints, raccords et soudures, bien que ces derniers aient été testés à l'hélium sur un spectromètre de masse.

Quoi qu'il en soit, on voit bien que les remontées de pression observées ne seront à aucun moment un problème au cours d'une expérience (à peu près 20 h) au cours de laquelle on ne mesure pas de pressions plus faibles que 10^{-5} Torr.

Figure II.6 : Schéma des vannes ultra-vide Sg, Sv et Sc munies du dispositif pneumatique d'action tout ou rien de fermeture.

- 1 - Soupape
- 2 - Admission d'air pour la fermeture
- 3 - Ressort assurant l'ouverture (version NO)
- 4 - Admission d'air pour l'ouverture (version DC)
- 5 - Corps de l'actionneur
- 6 - Axe de commande
- 7 - Entretoises de fixation de l'actionneur sur la vanne
- 8 - Enveloppe du soufflet et guide de l'axe
- 9 - Goupille
- 10 - Soufflet métallique
- 11 - Rondelle de fixation de l'actionneur
- 12 - Bride plate
- 13 - Joint métallique
- 14 - Porte bille
- 15 - Bille (amovible)
- 16 - Siège d'étanchéité
- 17 - Corps de la vanne.



IV - LES VANNES

- 1 - Description

Les vannes mentionnées sur le schéma technique sont des vannes pour l'ultra-vidé à soufflet métallique Nupro tout ou rien (réf. 8-BG-TW). Trois de ces vannes (notées S_g , S_v et S_c sur la figure II.1) sont munies d'un dispositif de commande pneumatique à distance. L'admission et l'échappement de l'air dans ce dispositif sont commandés par des vannes électromagnétiques Seitz AG type 1 A27. La pression de service de l'air est de 6 bars dans les actionneurs des vannes S_v et S_c et 11 bars pour S_g . Un schéma du dispositif vanne + actionneur est présenté sur la figure II.6.

- 2 - Performances, fuites au siège

Il est clair qu'une vanne fermée avec une pression axiale de 6 ou 11 bars sera moins étanche au niveau du siège qu'une vanne fermée par le biais d'un axe fileté. Pour cette dernière, on s'en tiendra aux valeurs données par le constructeur (voir tableau II.4) soit des taux de fuites négligeables.

Pour les vannes actionnées pneumatiquement, le coefficient de débit au niveau du siège n'est pas négligeable. La figure II.7 donne la relation entre le coefficient de débit et la pression amont pour S_g , le tableau II.5 présente les valeurs des remontées de pression relatives résultantes dans V_m .

Type de vanne	$\Delta p/p_{\text{amont}}$ (heure)
S_g	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$S_c, (S_v)$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau II.5 : Remontée de pression dans le volume V_m relativement à la pression appliquée à l'amont des différentes vannes automatiques.

Les valeurs présentées sur le tableau II.5 peuvent apparaitre importantes. En fait, compte tenu de la taille usuelle de notre échantillon ($\approx 1\text{m}^2$), et du temps moyen d'une expérience, la quantité de gaz, non mesurée, passant par la fuite est très faible devant la

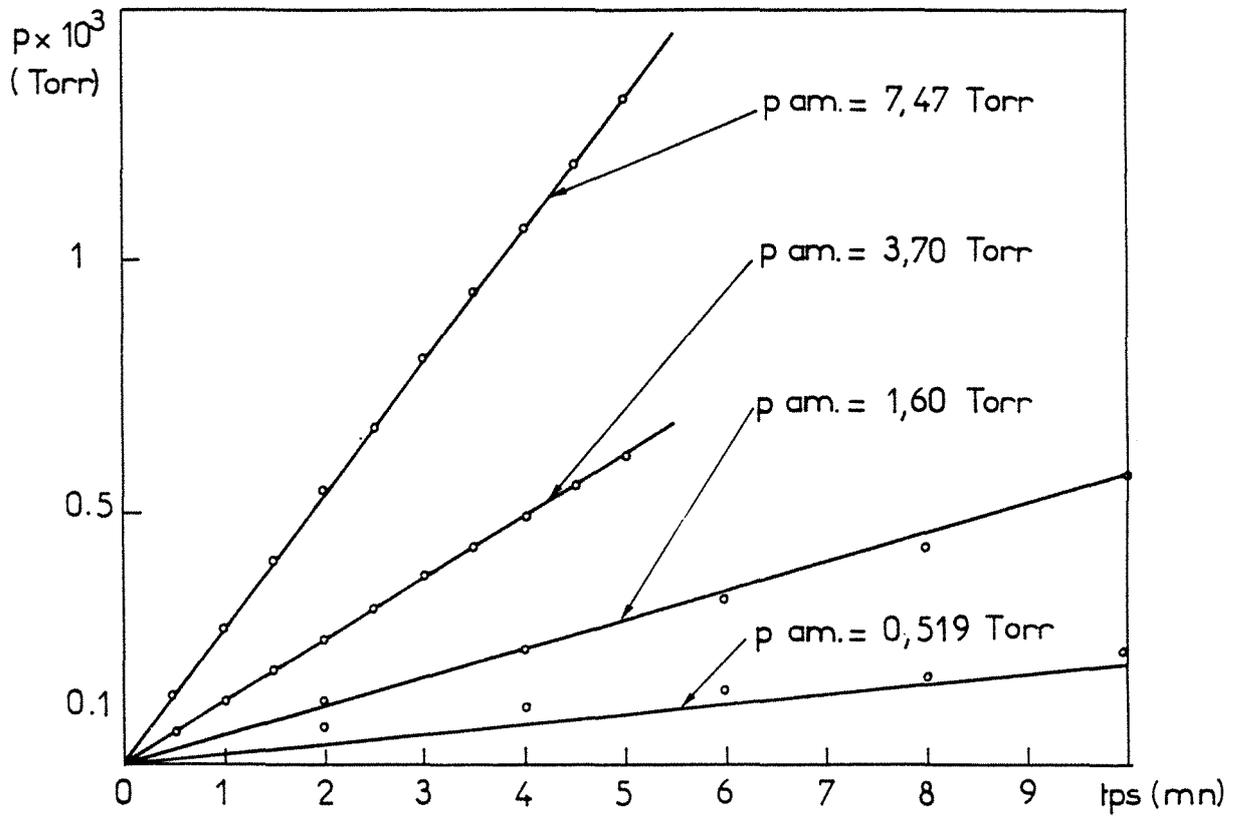


Figure II.7 : Performance de la vanne Sg. Taux de fuite au siège en fonction de la pression en amont dans la réserve R2. En ordonnée la remontée de pression dans Vm (478,8 cm³) en fonction du temps.

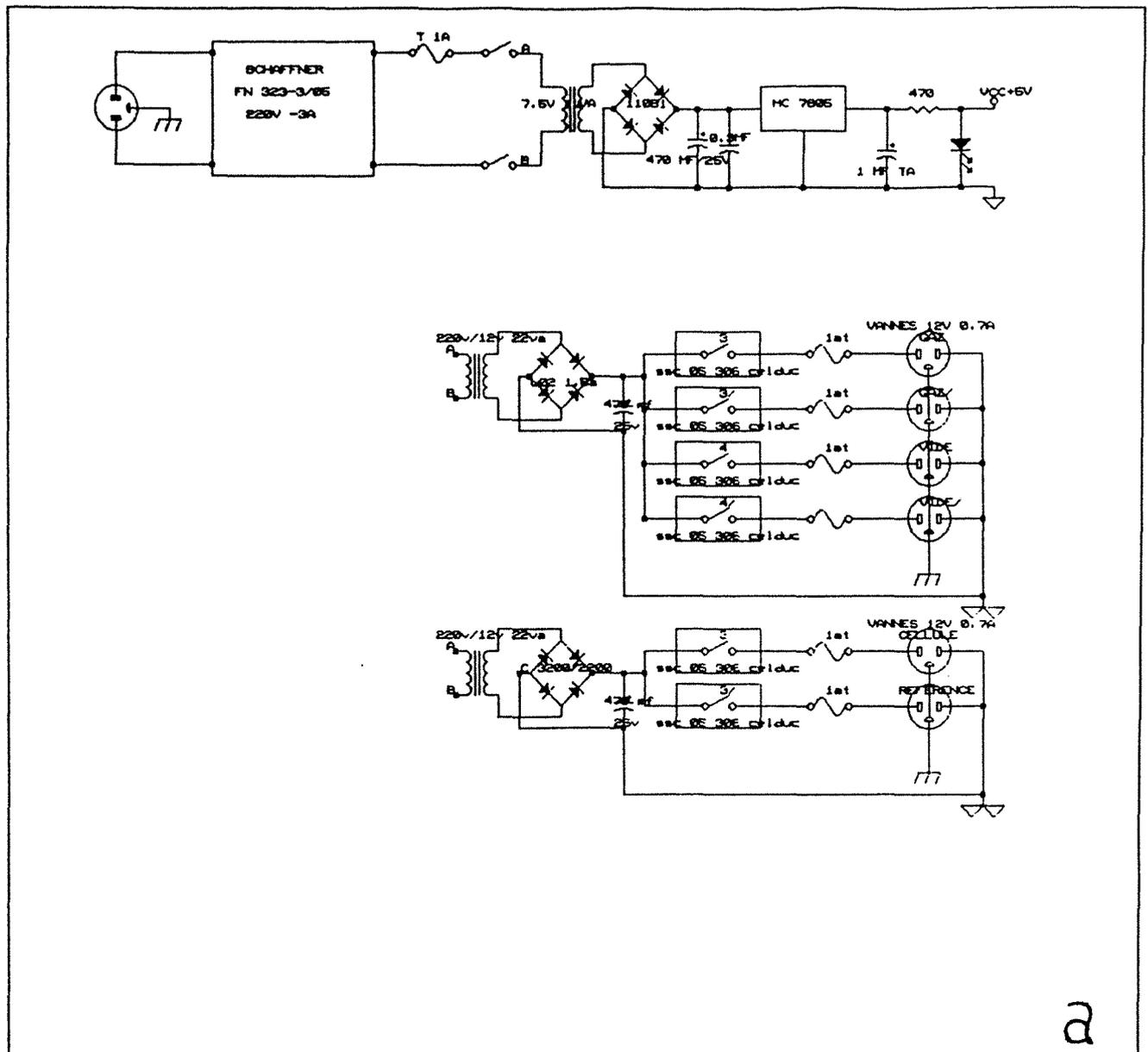


Figure II.8 : Interface de commande des vannes.

Le chassis réalisé pour assurer la commande des vannes regroupe l'alimentation (schéma - a -) et le pilotage (schéma - b -).

Il travaille en deux modes :

- manuel : action par interrupteur
- automatique : l'ordinateur active celles-ci à travers une liaison optoélectronique

quantité adsorbée. De plus, la fuite à travers S_g est en partie compensée par la fuite à travers S_v , vers le vide. Enfin, il a été rajouté sur le trajet d'introduction des gaz à partir de VR2 (voir figure II.1) une vanne de fuite afin de pouvoir réguler le débit d'introduction. Cette vanne présente les mêmes caractéristiques vis-à-vis de l'ultra-vide que les vannes tout ou rien. Elle s'en différencie par le fait que l'obturation du siège s'effectue par un pointeau s'engageant dans un cylindre.

- 3 - L'interface électronique de commande des vannes

Par le biais des actionneurs pneumatiques et des vannes électromagnétiques d'admission-échappement d'air comprimé, les vannes S_g , S_v , S_c sont commandées à distance par commutation électrique. Les commandes rassemblées sur un coffret sont commutables, l'ordre d'ouverture-fermeture est alors différé sur une adresse électronique pilotée par un ordinateur. Un schéma électronique de l'interface de commande des vannes est présenté sur la figure II.8.

V - SYSTEME DE MESURE DES PRESSIONS PRIMAIRES D'INTRODUCTION

Deux jauges de pression ont été installées sur les volumes VR1 et VR2. Ces jauges à filaments, type Pirani, sont destinées à mesurer les pressions respectives des deux gaz avant leur mélange, déterminant ainsi les paramètres du mélange. L'ensemble est constitué de deux capteurs TR 205 et un coffret de lecture Leybold Heyraus Termovac TM 220 S2.

L'indication de pression fournie par ces jauges est peu précise, pour trois raisons principales. Premièrement le cadran, gradué en divisions décimales et en pression est étalonné pour l'air atmosphérique. L'utilisation d'autres gaz nécessite un réétalonnage à partir des graduations décimétriques (voir figure II.9). Cet étalonnage imprécis au-dessus de 2-3 Torr devient fantasque au-delà de 10 Torr. Cet inconvénient inévitable n'aura pas été sans nous poser de nombreux problèmes dont il sera fait mention dans les chapitres suivants. Deuxièmement, les têtes sont très sensibles aux variations de températures et notamment à l'exposition aux rayons lumineux. L'installation de ces instruments de mesures dans un local mal isolé, soumis aux caprices météorologiques bien connus dans nos régions et aux restrictions budgétaires de chauffage en fait de véritables thermomètres dès que l'on veut mesurer des basses pressions (inférieures à 10^{-2} Torr). Enfin, dernier problème et non des moindres, le cadran de lecture du médiovac doit être compatible simultanément avec les deux têtes. Pour cela un étalonnage 0 % et 100 % de l'échelle est prévu, réglable sur les têtes. Le problème est que le 100 % de l'échelle ne peut être simulé et doit être réglé sous atmosphère. Or l'appareil

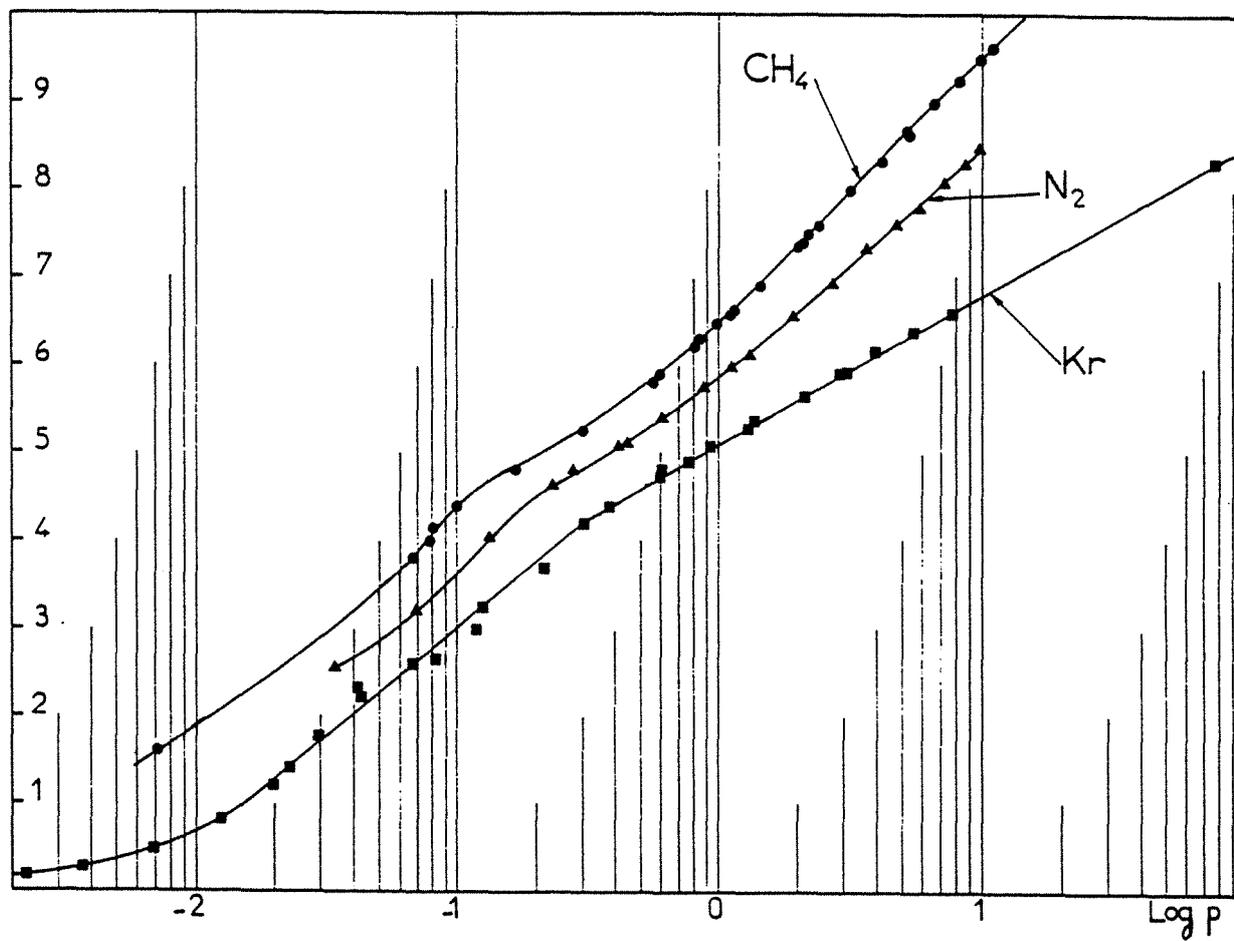


Figure II.9 : Courbes d'étalonnage de la pression lue sur le cadran du coffret TM220 relié aux capteurs pirani. Les unités de l'ordonnée sont arbitraires et correspondent aux graduations décimétriques du cadran de lecture.

n'étant jamais remis à l'atmosphère, ce réglage ne peut jamais être effectué. Cet état de fait a un retentissement important sur l'imprécision aux fortes pressions dont il a été déjà fait mention.

VI - MESURE DE LA PRESSION TOTALE : LA JAUGE CAPACITIVE.

- 1 - Descriptif technique

La pression totale dans le volume V_m est mesurée par une jauge capacitive Datametrics, l'alimentation de la tête est assurée par un coffret Datametrics type 699. Le traitement de la détection synchrone, l'affichage et la sortie analogique sont installés sur un coffret Datametrics type 1015 (B4C-12E1-GX), à changement de gamme automatique.

La lecture des pressions sera toujours faite par la sortie aval sur un voltmètre numérique ou un enregistreur .

Contrairement à la jauge Pirani, les réglages zéro et pleine échelle sont simulés sur le coffret 1015 et peuvent se faire à tout moment quelle que soit la pression.

La jauge capacitive est une jauge différentielle, c'est-à-dire qu'elle mesure une différence de pression entre deux chambres (voir la figure II.10). Si une des deux chambres est sous un vide élevé, la pression mesurée dans l'autre chambre sera une pression absolue. C'est notre cas, comme on le voit sur la figure II.1.

De plus, la tête de jauge est thermostatée au moyen d'une plaque chauffante Data type 528 fonctionnant à deux températures: 37,2 °C et 78,9 °C avec une précision de 1 °C.

- 2 - Limites et performances

Contrairement à la jauge Pirani, la mesure de la pression par la jauge capacitive n'est pas spécifique du type de gaz. Les performances annoncées par le constructeur sont les suivantes : la résolution est de 10^{-6} de la pression maximale mesurable par la tête. Ainsi, dans notre cas , la résolution maximale est de 10^{-5} Torr sur les trois gammes les plus sensibles et 10^{-3} Torr pour la gamme la moins sensible. Ces indications restant théoriques, il conviendrait de faire l'analyse pratique des performances maximales que l'on peut tirer d'un tel appareil dont l'emploi se généralise dans les domaines de l'adsorption phase gazeuse.

Le seul véritable problème à résoudre est celui de la dérive du réglage du zéro de mesure. On l'a déjà noté la jauge fait une mesure différentielle. Il convient donc de régler

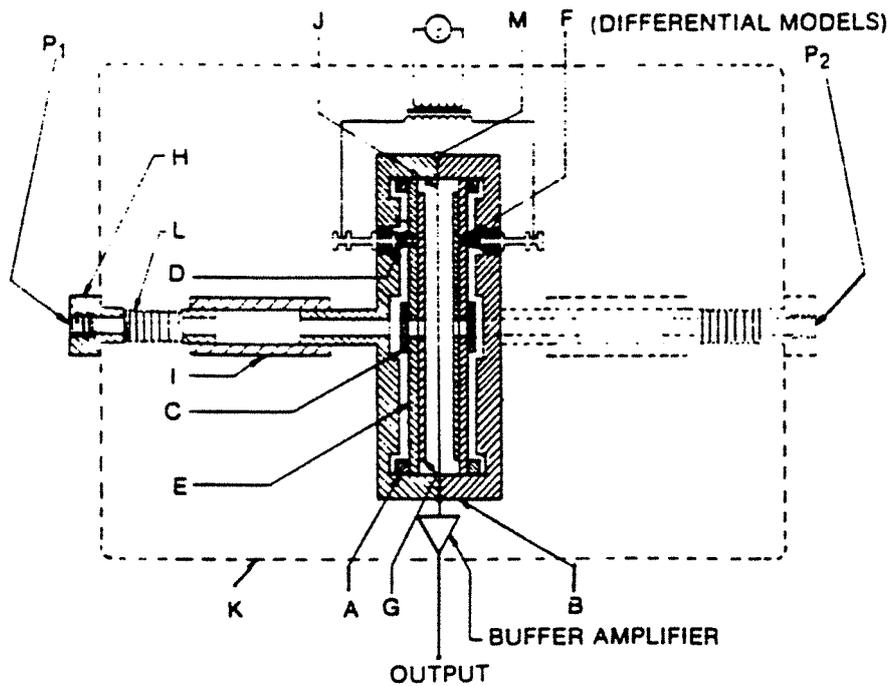


Figure II.10 : Schéma de la cellule de la jauge capacitive appliquée aux mesures différentielles.

- A - Support de couche
- B - Couverture métallique
- C - Ecran
- D - Grille
- E - Couche céramique
- F - Chambre "sensible".
- G - Pellicule métallique
- H - Raccord sur circuit de pression
- I - Raccord céramique
- J - Diaphragme
- K - Chambre extérieure
- L - Soufflet métallique
- M - Soudure

la "pression zéro" de lecture dans les cas où les deux chambres sont à la même pression ou toutes les deux sous vide. La figure II.11 présente la variation d'un tel réglage au cours du temps. On voit sur cette courbe que l'erreur maximum faite sur la lecture de pression est de 5.10^{-4} Torr ; d'une manière générale on peut affirmer que cette dérive n'impose jamais d'erreur supérieure à 10^{-3} Torr. Quoi qu'il en soit, une dérive de réglage - imputable en grande partie aux instabilités thermiques - réduit ainsi d'un facteur 100 la précision annoncée par le constructeur.

Or, il suffit après chaque lecture de pression, si celle-ci est inférieure à 5.10^{-2} torr, de refaire le vide dans le volume V_m (une minute suffit) et de lire l'indication correspondant à la pression nulle. Cette valeur est retranchée à la mesure de pression effectuée. Cette méthode, analogue à une double pesée, permet de lire une pression de 10^{-5} Torr à 20 % soit une résolution de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. On voit sur l'enregistrement d'une expérience présenté sur la figure II.12 l'importance d'une telle correction.

- 3 - L'interface

L'acquisition des données fournies par le coffret de la gauge est effectuée par :

- une carte convertisseur analogique-digital 12 bits,
- une carte d'interface permettant la lecture des gammes des réglages zéro pleine échelle.

Les interfaces ont été réalisées au service électronique du Laboratoire. Une carte 12 bits convertit le signal de sortie - 10 V + 10 V en 4096 points. La gamme de tension utile pour une mesure 0 - 10 V est donc couverte en 2048 points soit une résolution de 5 mV.

Sur la gamme la plus sensible ($\times 10^{-3}$) cette résolution (5.10^{-6} Torr) recouvre la résolution de l'appareil, ce qui est parfait. Par contre, il est clair que, plus on diminue la sensibilité de gamme, moins la résolution de l'acquisition sera adaptée. Ainsi sur la gamme la moins sensible ($\times 1$), la résolution expérimentale est de 10^{-4} Torr, celle de l'interface de 5.10^{-3} Torr. Ceci pose quelques problèmes de précision qui seront discutés au moment de l'exposé des résultats. Un schéma électronique simplifié de la carte de lecture des gammes est présenté sur la figure II.13.

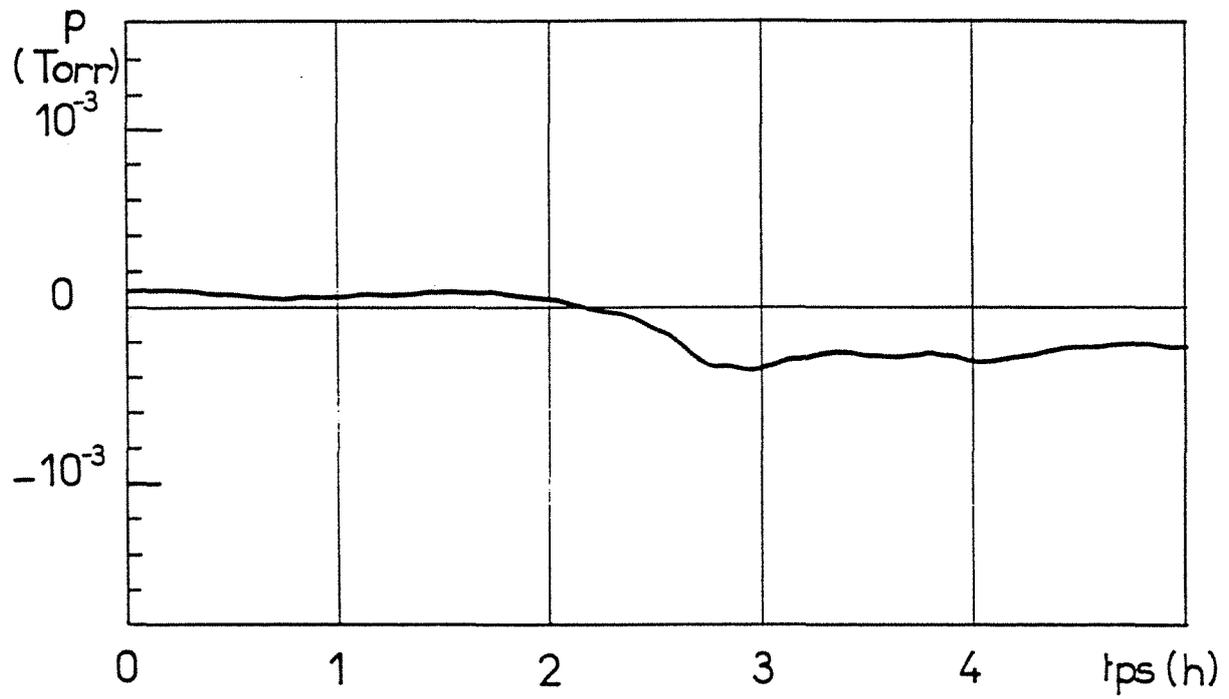


Figure II.11 : Courbe expérimentale représentative de l'amplitude et de la vitesse de dérive du réglage de la lecture "pression nulle" dans le cas où les deux chambres sont sous vide.

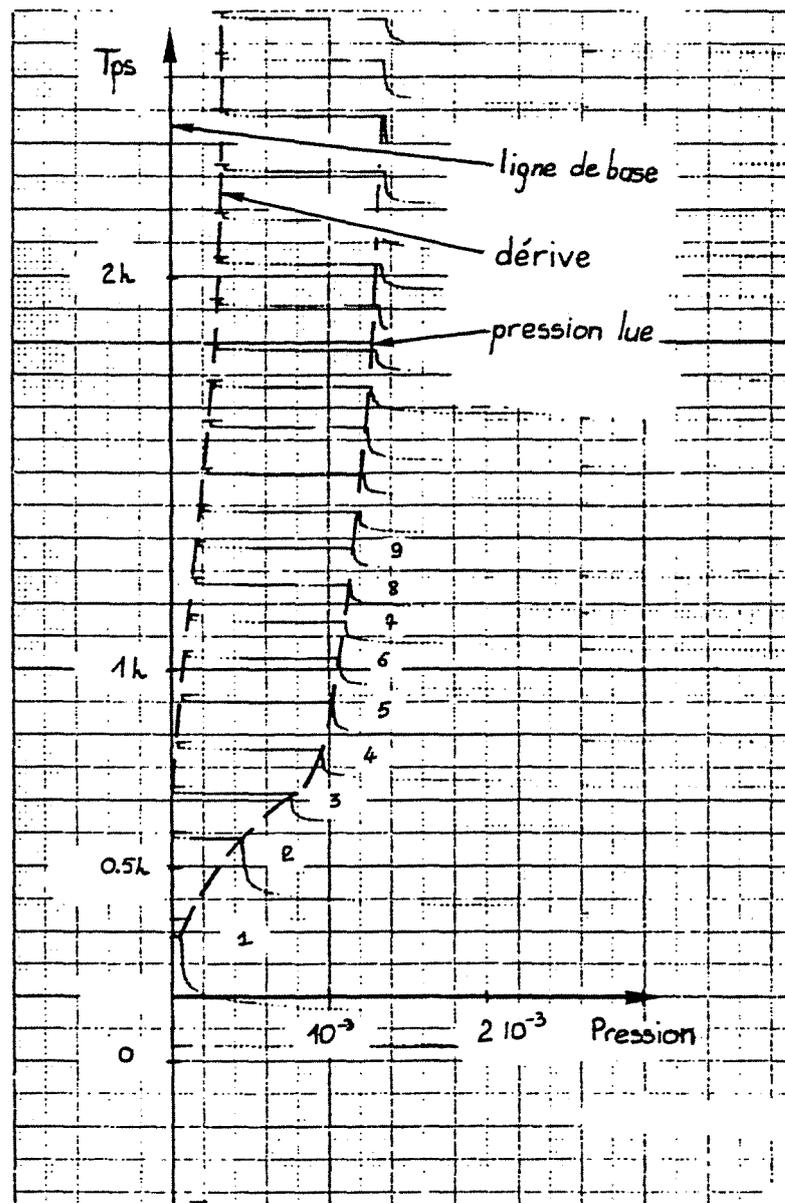
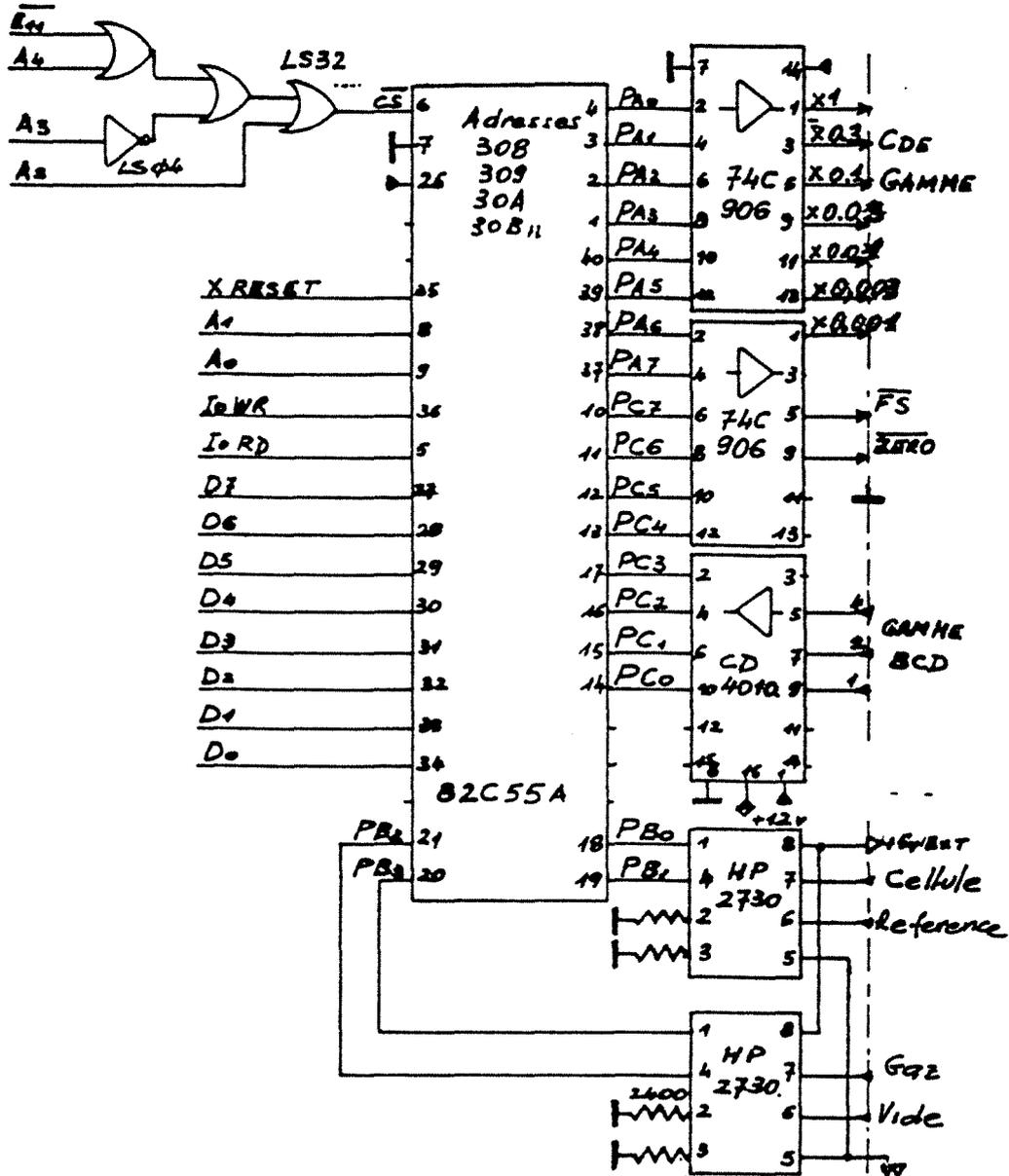


Figure II.12 : Enregistrement expérimental de la pression lue à l'aide de la jauge capacitive lors de l'établissement de l'équilibre des 20 premiers points d'une isotherme d'adsorption (les neuf premiers sont numérotés). Les deux lignes en tirets soulignant la dérive et l'évolution de la pression d'équilibre, attestent de l'importance de faire une correction de dérive du zéro (voir texte).

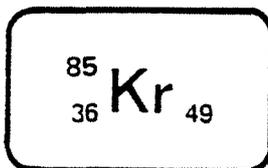
INTERFACE DATAMETRICS



INTERFACE CDE VANNES

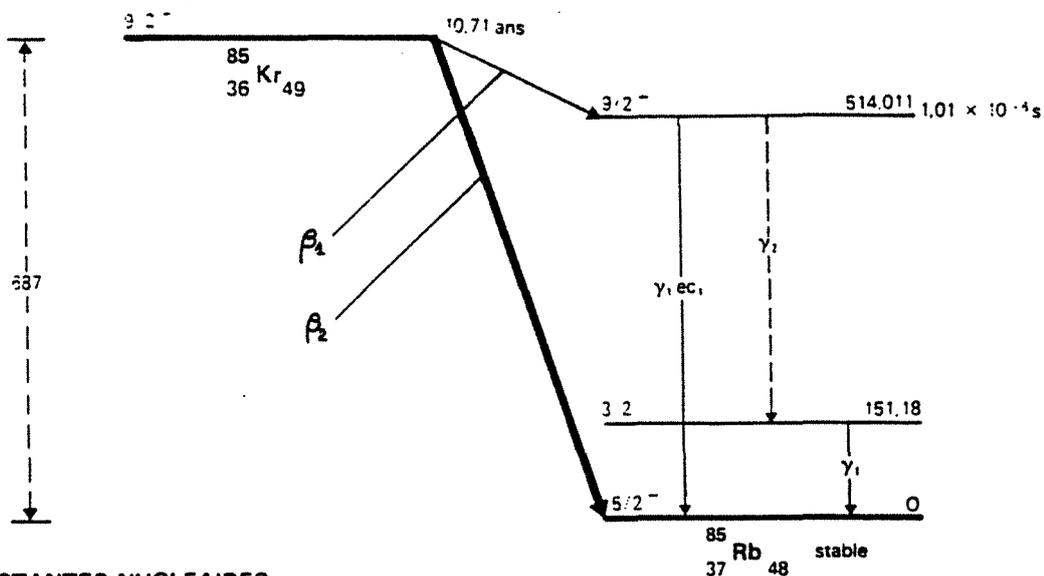
Figure II.13 : Schéma électronique de la partie de la carte d'interface ordinateur assurant la lecture de la pression. Elle sert à :

- lire la gamme (3 digits binaires), commander les fonctions mises à zéro, pleine échelle de l'amplificateur de mesure de la jauge Datametrics et éventuellement commander la gamme de celui-ci en fonctionnement manuel.
- agir sur l'ouverture/fermeture des vannes si l'alimentation de celles-ci est en position pilotage.



SCHEMA DE DESINTEGRATION

Le ${}^{85}\text{Kr}$ se désintègre par émission β principalement vers le niveau fondamental de ${}^{85}\text{Rb}$ ainsi que vers le niveau excité de 514 keV avec une intensité de 9,4 %



CONSTANTES NUCLEAIRES

$T_{1/2}$: (10,71 = 0,02) ans

Q^- : (687 = 2) keV

Figure II.14 : Schéma des émissions associées et niveaux d'énergie des désintégrations du ${}^{85}\text{Kr}$. Fiche émise par le Laboratoire de Métrologie des rayonnements ionisants (L.M.R.I, C.E.A., Saclay).

VII - MESURE DE LA PRESSION PARTIELLE EN KRYPTON : LE DETECTEUR A SCINTILLATION

On aborde ici l'originalité essentielle de notre appareillage. Les raisons de la présence d'un tel dispositif sur notre appareil d'adsorption ont déjà été exposées dans l'introduction. Rappelons simplement qu'il mesure la pression partielle en krypton dans un mélange binaire de gaz par l'intermédiaire de l'activité γ de son isotope de masse 85.

- 1 - Descriptif technique

Le détecteur est un cristal de NaI couplé à une chaîne de comptage photomultiplicatrice Quartz & Silice (type 16 S 16) . Afin d'optimiser la mesure et récupérer le signal maximum il convient pour le cristal scintillant NaI de "voir" le gaz à analyser sous l'angle solide maximum, ce qui est le cas lorsque le cristal est "plongé" dans le gaz. C'est pour être dans de telles conditions que le volume calibré V_M de l'appareil (cf fig. II.3) a été réalisé en forme de béccher.

Pour estimer le taux de comptage qui doit être attendu quand l'intensité de la source et le dispositif géométrique du système de détection sont connus, il est nécessaire de connaître l'efficacité du détecteur à scintillation. L'efficacité d'un système de détection peut être modélisée comme suit :

$$\mathcal{E} = R \cdot A \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation, R représente la proportion de l'angle solide sous lequel la source est vue par le cristal ; A est la probabilité d'absorption du photon incident dans le détecteur.

Dans le cas des sources ponctuelles, une relation simple existe entre R et la distance source-détecteur. Notre cas est difficile à estimer, la distance (réduite à l'épaisseur du métal) est nulle mais la source n'est pas ponctuelle et peut être considérée comme une bande de matière de 1 cm d'épaisseur autour du détecteur. Entre 0 et 1 cm, la variation de la proportion de l'angle solide (R en %) avec la distance (x en cm) peut être simplifiée sous la forme :

$$\ln (R / R_0) = -0,3 x \quad (\text{II.2})$$

avec : $R_0 = 50 \%$
 $R = 37 \%$

Notre détecteur étant entièrement plongé dans le gaz, nous ferons une approximation supplémentaire en supposant que le détecteur est comme un plan voyant une tranche de gaz de 1 cm d'épaisseur. Dans ces conditions on peut intégrer l'équation I.2 sous la forme :

$$R = \int_{x_0}^{x_1} \frac{R_0 \cdot e^{-0.3x}}{(x_1 - x_0)} \cdot dx \quad (\text{II.3})$$

Ce qui donne: $R = 43 \%$, soit l'équivalent d'une source ponctuelle à 0,5 cm de distance.

La probabilité d'absorption A est reliée aux dimensions du cristal détecteur et à l'énergie du pic par une loi empirique qui donne pour notre cas :

$$A = 0,6$$

Il est théoriquement nécessaire d'ajouter une correction due à la diminution réduite du pic en fonction de la distance. Vu notre option de faire un comptage sur tout le spectre et vu la faible distance source détecteur, cette correction n'a pas lieu d'être. Ainsi l'efficacité de notre système de détection est-elle estimée ainsi :

$$\mathcal{E} = 0,26$$

Le volume de gaz TPN dans l'enceinte de mesure est donné par la relation :

$$V_{\text{TPN}} = \frac{T_0 \cdot P \cdot V_m}{P_0 \cdot T} \quad (\text{II.4})$$

avec: $T_0 = 273 \text{ K}$
 $V_m = 450 \text{ cm}^3$
 $P_0 = 760 \text{ Torr}$
 $T = 295 \text{ K}$

$$V_{\text{TPN}} = 0,548 \cdot P \quad (\text{II.5})$$

avec: V_{TPN} en cm^3
 P en Torr

Si on prend par exemple un gaz dont l'activité massique est de 1 mCi/cm³. Son activité γ est de $4,37 \cdot 10^{-3}$ mCi/cm³, soit $1,617 \cdot 10^5$ Bq/cm³. Le signal théoriquement analysé S sera en coups par seconde (Becquerels) :

$$S = \epsilon \cdot A \gamma \cdot 0,548 \cdot P \quad (\text{II.6})$$

$$\text{ce qui donne : } S = 0,23 \cdot 10^5 \cdot P \quad S \text{ en cps/s.Torr} \quad (\text{II.7})$$

$$S = 1,38 \cdot 10^6 \cdot P \quad S \text{ en cps/mn.Torr} \quad (\text{II.8})$$

Dans ces conditions, le tableau II.6 présente les prévisions sur le signal théorique attendu en fonction de la pression dans l'enceinte, ces valeurs seront à comparer avec les valeurs réellement mesurées (voir paragraphe suivant)

A	P	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10
1 mCi/cm ³		138	1380	1,38 10 ⁴	1,38 10 ⁵	1,38 10 ⁶	1,38 10 ⁷
0,5 mCi/cm ³		69	690	6,90 10 ³	6,90 10 ⁴	6,90 10 ⁵	6,90 10 ⁶
0,2 mCi/cm ³		27,6	276	2,76 10 ³	2,76 10 ⁴	2,76 10 ⁵	2,76 10 ⁶
0,1 mCi/cm ³		13,8	138	1,38 10 ³	1,38 10 ⁴	1,38 10 ⁵	1,38 10 ⁶

Tableau II.6 : Signal théorique attendu (S en cps/mn) d'après les corrections exposées dans le texte pour des pressions variables (P en Torr) et des activités massiques variables (A en mCi/cm³).

Le détecteur et la chaîne de comptage ont été assemblés et reliés à un coffret Novelec. La face avant du coffret permet de régler la haute tension d'alimentation de la chaîne photo-multiplicatrice, le gain en sortie et un niveau haut et bas de discrimination en énergie délimitant une fenêtre. On verra que ces réglages, effectués au début, n'auront jamais été modifiés au cours des expériences.

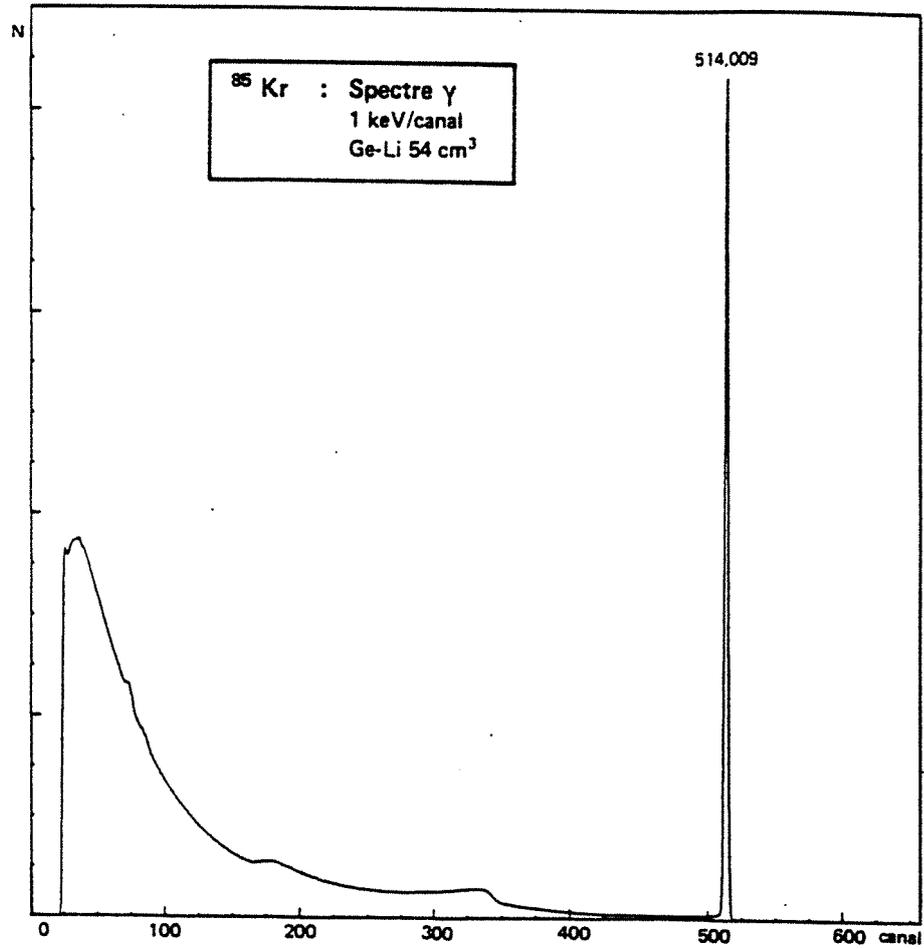


Figure II.15 : Spectre étalon de l'émission γ associée à la transition du ^{85}Kr vers le niveau excité du ^{85}Rb .

- 2 - L'isotope 85 du Krypton

a) Caractéristiques

Le ^{85}Kr se désintègre par émission β^- principalement vers le niveau fondamental de ^{85}Rb (avec une période de demi-désintégration de 10,71 ans) ainsi que vers le niveau excité de 514 keV avec une intensité de 0,4 %. La figure II.14 et le tableau II.7 résument la fiche signalétique émise par le Laboratoire de Métrologie de Rayonnements Ionisants relative au ^{85}Kr .

Transition type	Energie keV	Intensité %
β_1^-	173 ± 2	$0,437 \pm 0,011$
β_2^-	687 ± 2	$99,563 \pm 0,011$
γ_1	$151,18 \pm 0,03$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$
γ_2	$362,80 \pm 0,05$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$
γ_3	$514,011 \pm 0,012$	$0,437 \pm 0,011$

Tableau II.7 : Résumé des caractéristiques radiogéniques du ^{85}Kr , d'après le laboratoire de métrologie des rayonnement ionisants.

La figure II.15 montre le spectre d'émission γ du krypton 85. Le pic à 514 keV y est parfaitement discriminé par le scintillateur Ge-Li. On voit sur la figure II.16 que notre cristal (NaI) présente, lui une résolution en énergie plutôt médiocre (à faible pression). Comme c'est justement dans ces gammes de pressions que nous aurons à travailler (10^{-2} - 10^{-3} Torr), nous avons procédé en permanence à un comptage sur tout le spectre (signal maximum). En effet, une fenêtre de mesure aurait affaibli le signal et n'aurait pas augmenté la résolution.

b) Fourniture

Les échantillons de krypton 85 avec lesquels nous avons travaillé sont fournis par le CEA. Il s'agit d'ampoules en verre scellées (réf. KR85-EZSA60 n° M159) contenant 3 à 3,5 cm³ TPN de gaz ayant une activité et 1 à 1,1 mCi/cm³. Compte tenu des taux de comptage prévus (cf. § précédent), le gaz fourni, radioactif, a été dilué avec du krypton pur non radioactif, ceci ayant pour effet de diminuer l'activité massique mais d'augmenter la quantité d'échantillon et donc le nombre d'expériences possibles. Toutes les expériences décrites dans les chapitres suivants ont été réalisées à partir de 3 ampoules (n° 4461, 4462, 4587) dont certains paramètres concernant l'activité et la préparation sont présentés sur le tableau suivant.

Référence de l'ampoule	Date de fabrication	Activité à la fabrication (MBq)	Activité à la dilution (MBq)	V. ampoule (cm ³ TPN)	Taux de dilution (%)
4461	19/05/87	123,8	117,1	3,41	15,1
4462	19/05/87	127,8	119,34	3,52	15,6
4587	04/12/87	139,04	131,07	3,48	14,2

Tableau II.8 : Caractéristiques des échantillons de gaz utilisés pour les expériences : Paramètres de la préparation.

- 3 - Etalonnage de la mesure

L'étalonnage consiste à déterminer la relation entre la pression P du gaz dans l'enceinte et le nombre N de coups comptés résultants. Cette relation, forcément linéaire est du type :

$$N = K P + N_0 \quad (\text{II.9})$$

N_0 en cps/s

K en cps/s.Torr

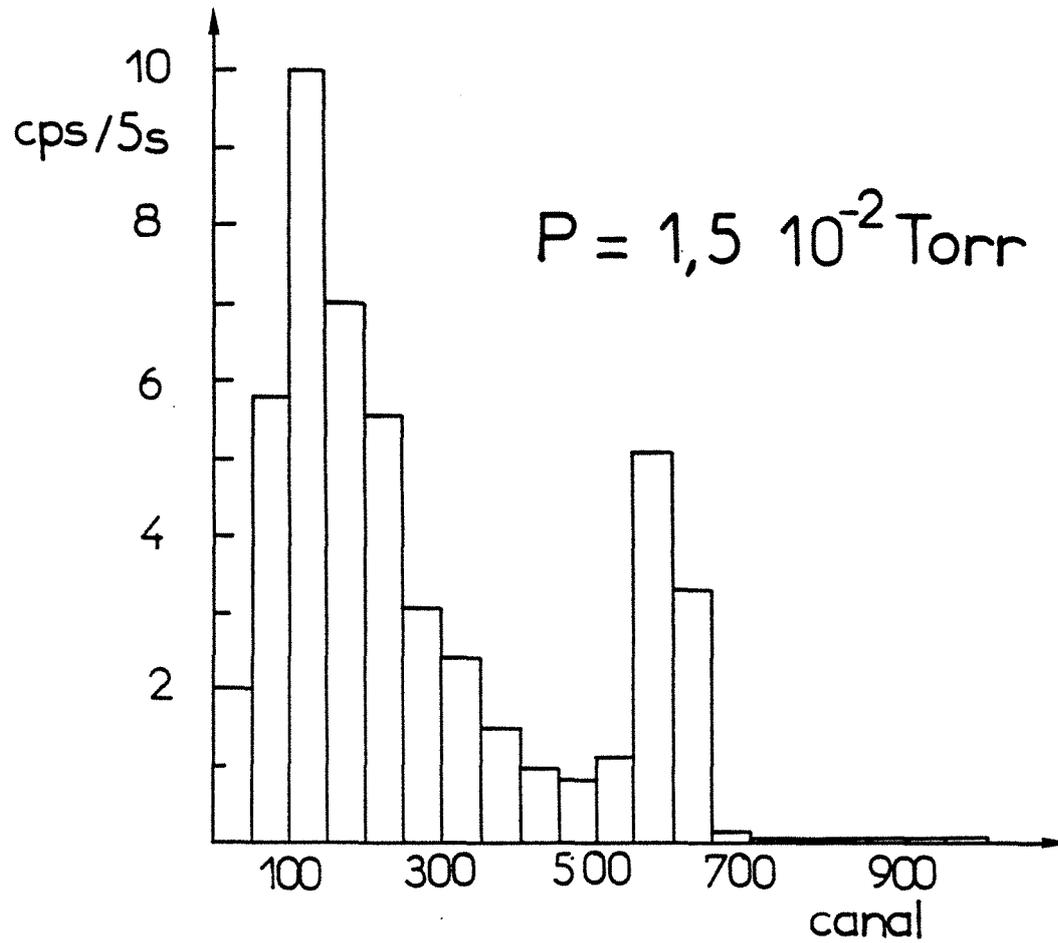


Figure II.16: Résolution du pic à 514 keV de l'émission γ avec notre cristal scintillateur de NaI. Le spectre a volontairement été établi aux conditions limites de détection correspondant aux pressions d'équilibre usuelles pour les isothermes d'adsorption de Kr à 77 K.

N_0 représente le fond continu du détecteur, c'est-à-dire le signal enregistré quand l'enceinte V_m est sous vide. Le fond continu est fonction du détecteur lui-même (tension d'amplification, bruit propre, gain, etc....) il est aussi fonction de l'environnement de l'appareil, soit principalement le rayonnement cosmique et la réserve de krypton 85 avoisinant. Un comptage sur plusieurs jours à quelques mois d'intervalles du fond continu a permis de montrer qu'il varie peu autour de la valeur :

$$N_0 = 36 \text{ cps/sec}$$

K est un coefficient de restitution qui tient compte de l'activité massique du gaz au moment de la mesure $A(t)$ et d'une constante caractéristique de l'appareil de mesure et de son environnement géométrique C .

$$K = C A(t) \quad (\text{II.10})$$

$$A(t) = A_0 \exp(-1,772 \cdot 10^{-4} \cdot J) \quad (\text{II.11})$$

avec : C = constante de restitution de l'appareil.
 A_0 = activité massique au jour de la dilution.
 $A(t)$ = activité massique au jour de l'expérience.
 J = nombre de jour d'écart entre dilution et expérience.

$$\text{On a :} \quad N = A(t) C P + N_0 \quad (\text{II.12})$$

N, N_0 = en cps/sec (ou Bq)

$A(t)$ = en Bq/cm³

C en cm³/Torr

P en Torr

On note que l'on avait trouvé au chapitre II.1 une prévision pour K telle que :
 $K = 0,23 \cdot 10^{+5} \text{ cps/sec.Torr}$ pour $A = 1 \text{ mCi/cm}^3$ soit $A = 3,7 \cdot 10^{+7} \text{ Bq/cm}^3$. Ce qui donne :

$$C_{\text{théorique}} = 0,622 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Torr}$$

L'étalonnage du gaz se fait selon deux principes. En manuel, on établit la relation linéaire pression - comptage pour différentes pressions. C'est la méthode employée pour l'échantillon issu de l'ampoule n° 4461. En automatique, il s'agit de réaliser une isotherme d'adsorption de krypton sur le graphite exfolié à 77,35 K. Les mesures de pression et de comptage sont prises simultanément.

Le comptage est basé sur un principe mixte de "précompte" et de "prétemps". On compte par incrément de 30 s (prétemps) jusqu'à atteindre 10 000 coups (précompte). On bâtit ainsi la droite d'étalonnage (figures II.17 et II.18) correspondante, on en tire K et N_0 , et on trace l'isotherme. Un ajustement fin de A est réalisé jusqu'à juxtaposition parfaite des deux tracés (figure II.19). On détermine ainsi K et C. Les résultats correspondant sont portés sur le tableau suivant. On constate une variation importante de 4 % sur la valeur de C, à laquelle nous n'avons pas trouvé d'explication, elle a donc été prise en compte comme une incertitude.

N° Ampoule	A_0 (MBq/cm ³)	A_0 (mCi/cm ³)	K (Bq/Torr)	C (cm ³ /Torr)
4461	5,195	0,1404	5300	$1,020 \cdot 10^{-3}$
4462	5,276	0,1426	5376	$1,020 \cdot 10^{-3}$
4587	5,348	0,1445	5682	$1,063 \cdot 10^{-3}$

Tableau II.9 : Caractéristiques des échantillons de gaz utilisés pour les expériences : Paramètres d'étalonnage.

- 4 - Incertitude

Un simple coup d'oeil sur les courbes présentées figure II.20 suffit à se faire une idée de l'incertitude comparée des deux méthodes de mesure de la pression. Plus précisément on peut écrire :

$$P = A (N - N_0) \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta N}{N - N_0} + \frac{\Delta N_0}{N - N_0} \quad (\text{II.14})$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta N}{N} \left(\frac{N}{N - N_0} \right) + \frac{\Delta N_0}{N_0} \left(\frac{N_0}{N - N_0} \right) \quad (\text{II.15})$$

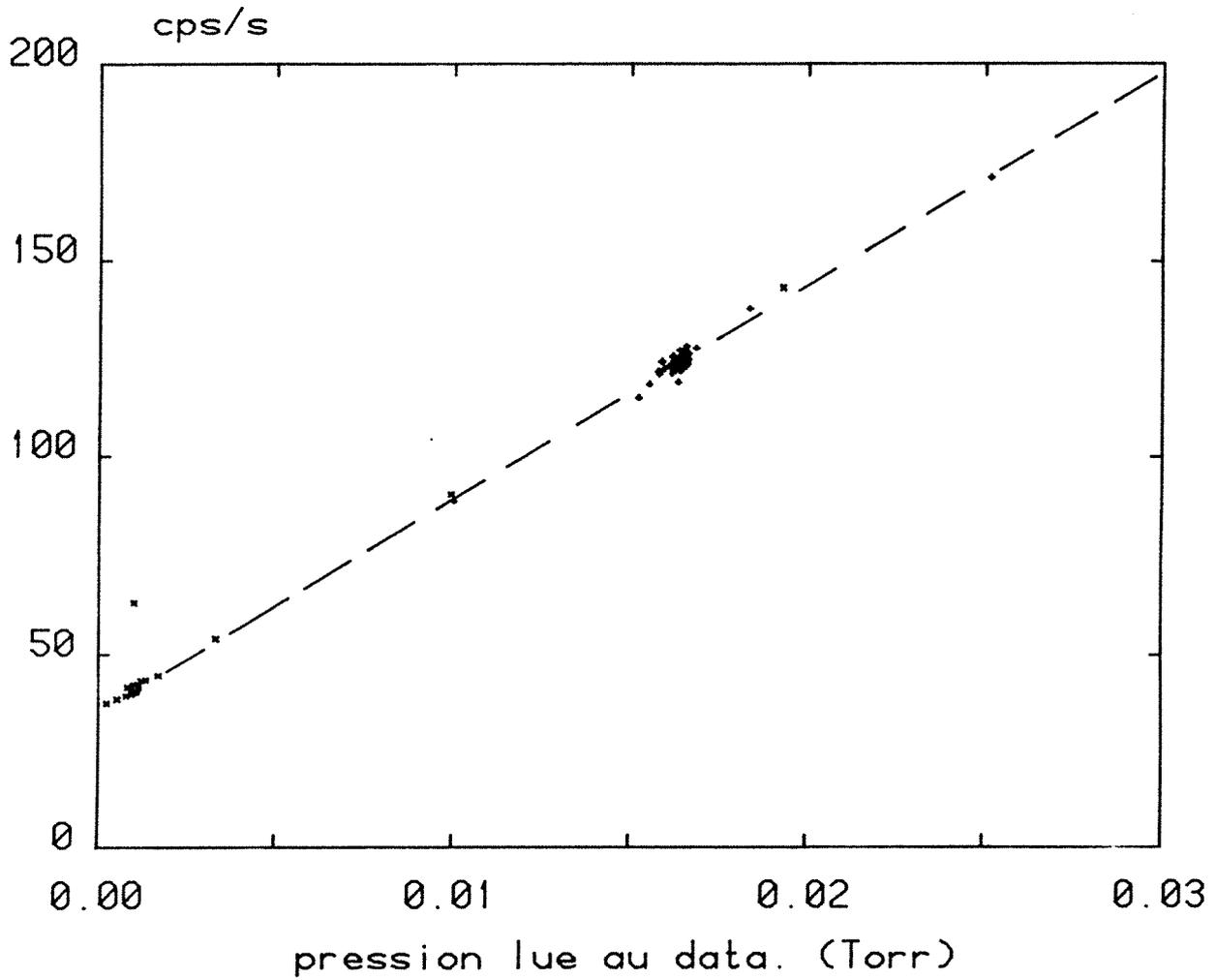


Figure II.17 : Droite d'étalonnage représentant les relations entre le signal radio-métrique accumulé et la pression dans l'enceinte (ampoule n° 4462). L'étalonnage étant fait pendant une expérience d'adsorption du krypton sur le graphite à 77 K, il y a des points mesurés pour la pression d'introduction (+) et pour la pression d'équilibre (x) (cf fig II.19).

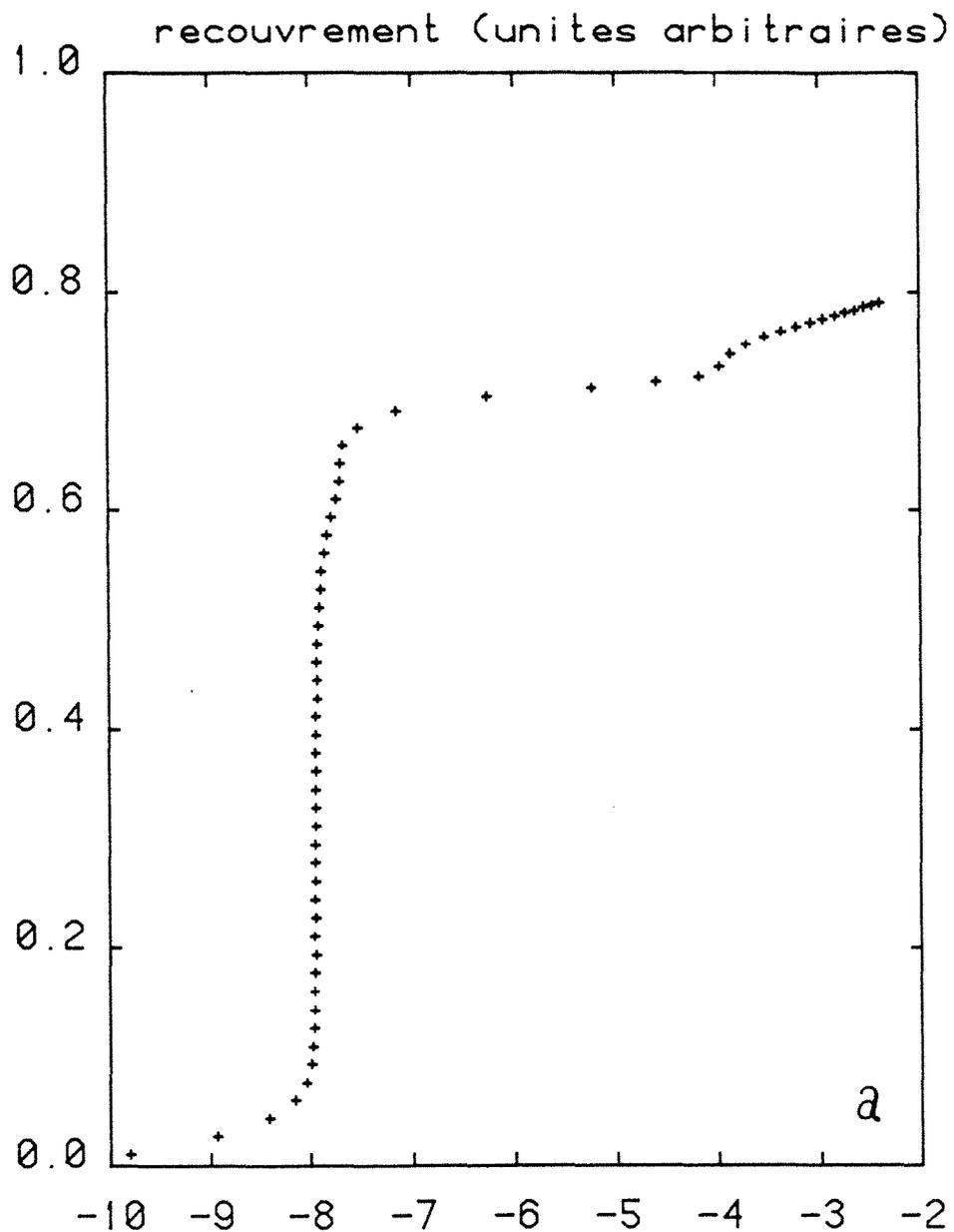
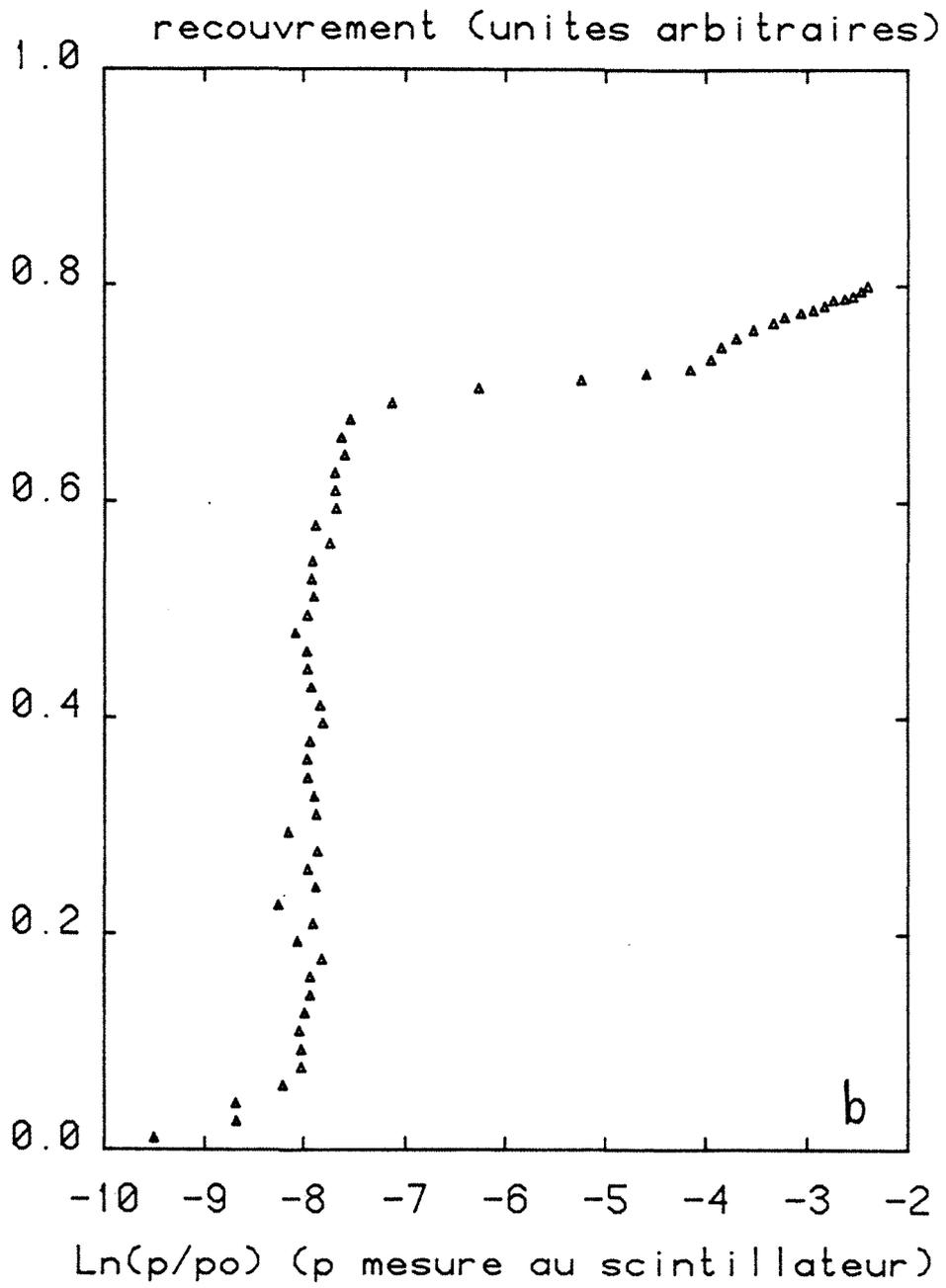
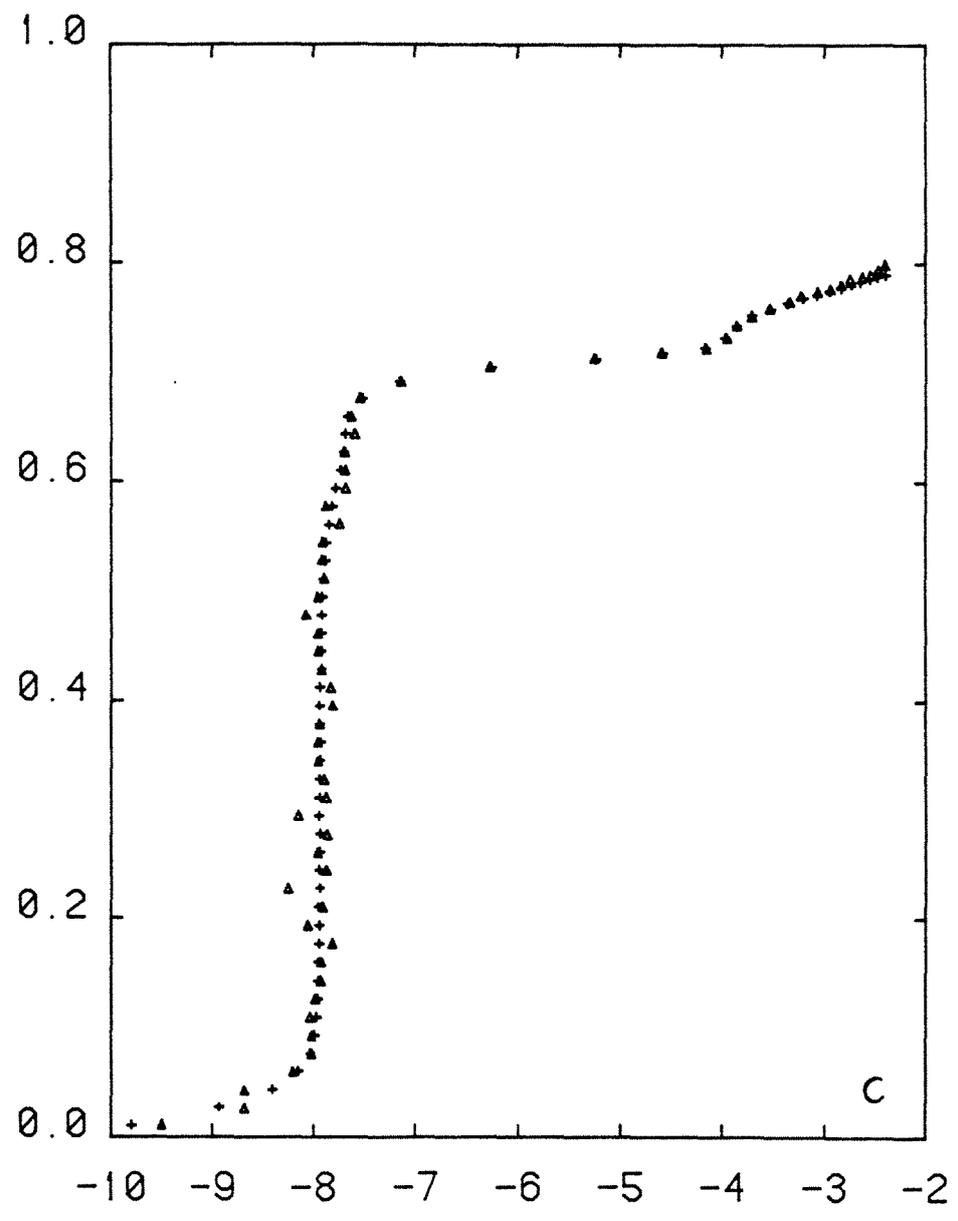


Figure II.19 : Isotherme d'adsorption, degré de recouvrement θ en fonction de la sous-saturation $\ln \frac{p}{p_0}$, réalisée pour un étalonnage signal radiométrique du ^{85}Kr .

- a - mesure de la pression par la Datametrics.
- b - mesure de la pression par le compteur d'impulsion.
- c - juxtaposition des deux tracés.

Il est clair à partir de ces courbes que la mesure de la radioactivité de ^{85}Kr est bien moins précise. Cependant, la multiplication des points d'expérience permet d'éliminer les biais dans l'estimation des paramètres de l'isotherme (pression de marche par exemple).





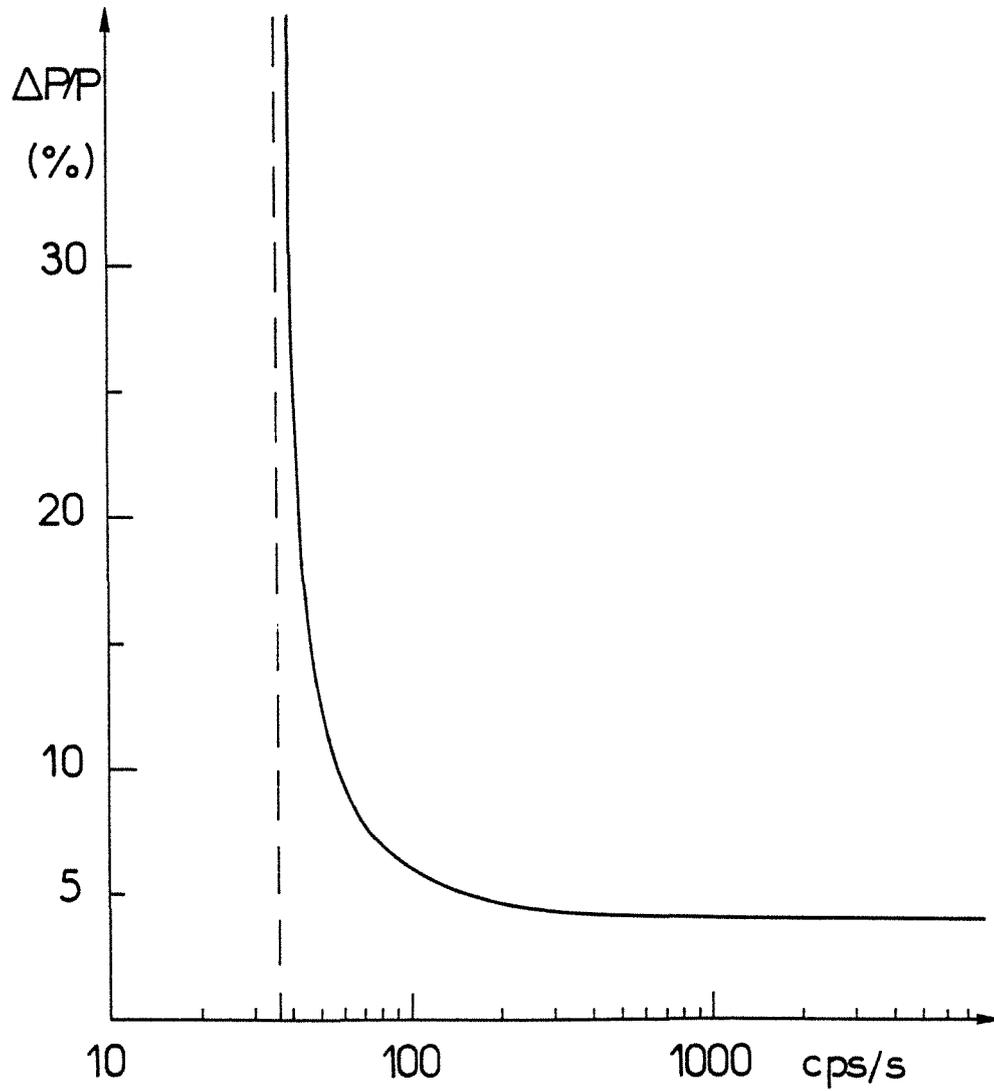
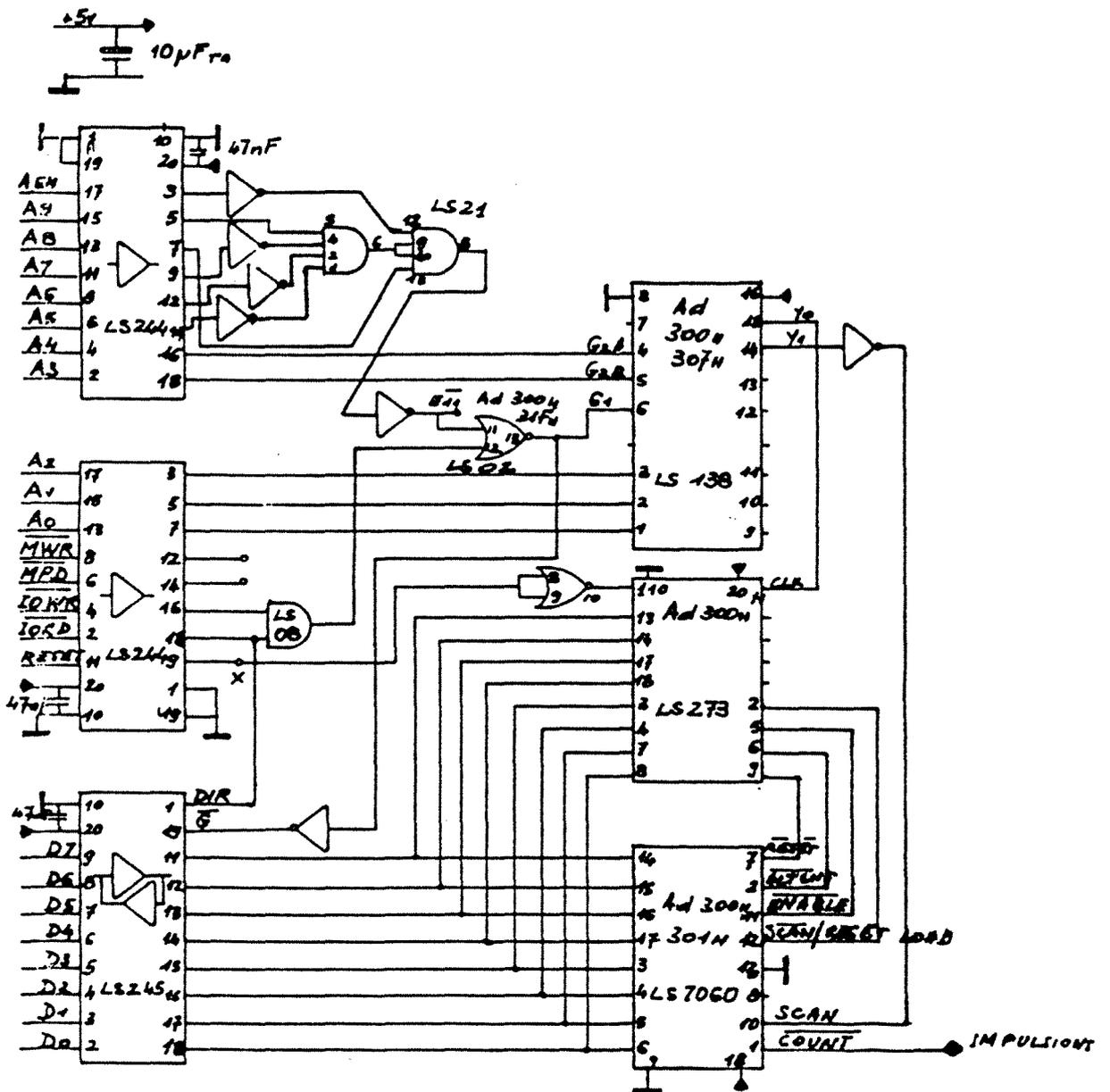


Figure II.20 : Relation entre l'incertitude relative sur la pression en fonction du nombre de coups mesurés. Cette courbe est calculée (voir texte) dans les conditions d'étalonnage signal-pression décrites au paragraphe VII.3 de ce Chapitre.



COMPTEUR D'IMPULSIONS

Figure II.21 : Partie de l'interface ordinateur servant à déclencher et compter les impulsions venant du détecteur cristal à scintillateur photomultiplificateur, (NaI, discriminateur d'impulsions).

$$\begin{aligned} \text{on estime : } \quad \frac{\Delta A}{A} &= 1 \% \\ \frac{\Delta N_0}{N_0} &= 0,5 \% \\ \frac{\Delta N}{N} &= 3 \% \end{aligned}$$

Ce calcul aboutit à une relation entre $\Delta P/P$ et P présentée sur la figure II.20. On peut donc dire dans les conditions de mesure (30 s, 10 000 cps) la résolution en pression de la méthode radiométrique est de 10^{-3} torr. Ce résultat semble peu encourageant, en fait il peut être amélioré par un comptage plus long. On verra dans le chapitre expérimental que certains points d'équilibre ont été comptés jusqu'à 30 mm. Le gros problème reste celui de l'optimisation entre la précision voulue et un temps d'expérience correct (de l'ordre de 15 heures).

- 5 - L'interface

L'acquisition des données dans ce cas se résume au transfert du nombre de coups comptés pendant un certain temps. Le temps est géré par une horloge interne à l'ordinateur, le nombre de coups accumulés est transmis par une simple adresse. La partie correspondante sur l'interface ordinateur est décrite sur la figure II.21.

VIII - LA CELLULE

Le solide à analyser est placé dans une cellule, elle-même plongée dans le cryostat. Cette partie est la seule concédée à la tradition. En effet la cellule en quartz est raccordée à la partie métallique par l'intermédiaire d'un raccord quartz-pyrex, une partie pyrex et une raccord pyrex-métal.

Il est indispensable de voir l'échantillon afin de contrôler qu'il ne "vole" pas en cours de dégazage, ce qui interdit l'emploi de l'inox. Enfin, la cellule doit obligatoirement associer le quartz, pour supporter des températures de dégazage allant jusqu'à 1000 °C et le pyrex pour pouvoir couper et souder à loisir l'ensemble, afin d'introduire l'échantillon.

Le volume défini à partir de la vanne S_c est divisé virtuellement en deux volumes (figure II.1) : l'un situé au dessus du cryostat à la température de la pièce, l'autre contenant l'échantillon refroidi à une température voulue. La valeur de ces volumes est donnée sur le Tableau II.1. Il est à noter qu'un changement d'échantillon est inévitablement suivi d'une variation de la valeur de ces deux volumes. Quand le cas se présentera les nouvelles valeurs seront données au chapitre concernant les résultats expérimentaux.

Chapitre III

OBJETS ET METHODES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

I - CARACTERISTIQUE DES ADSORBANTS

- 1 - Le graphite exfolié

L'emploi du graphite exfolié dans toute expérience de physisorption est devenu, plus qu'une tradition, pratiquement une obligation depuis plus de vingt ans. En effet, depuis sa première fabrication en 1964 par Duval et Thomy, aucun substrat présentant une telle homogénéité de surface n'a été mis au point. Le graphite exfolié reste ainsi un passage obligé de toute approche fondamentale d'un nouveau système de gaz adsorbé sur un substrat homogène de symétrie hexagonale.

a) Propriétés cristallographiques

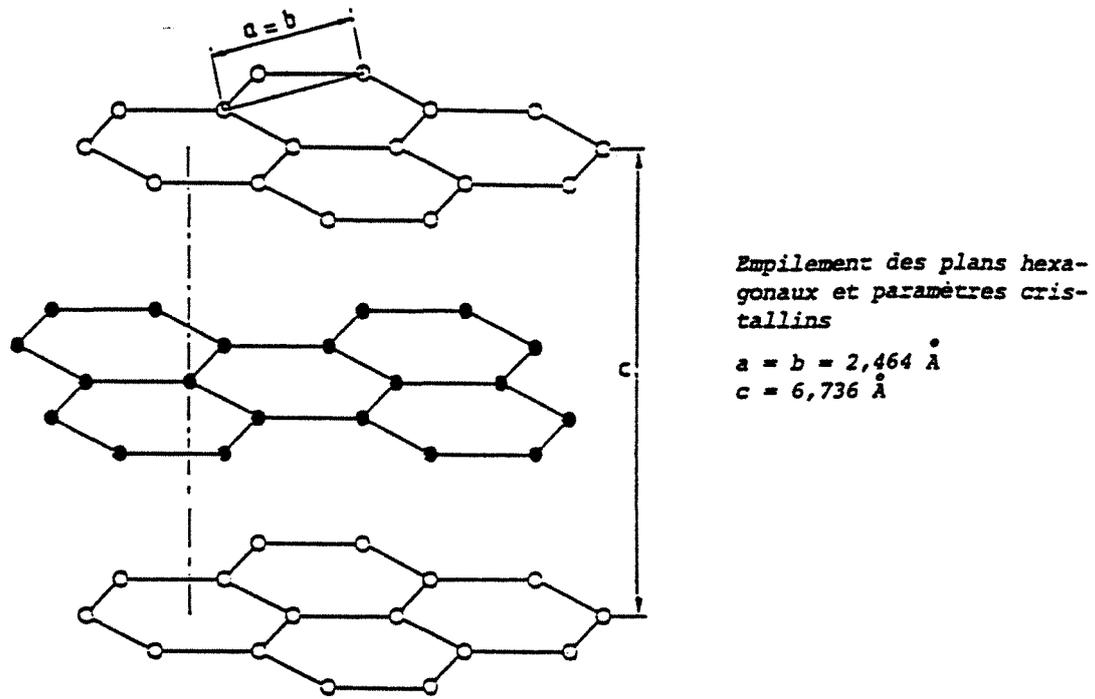
Le graphite est une "macromolécule aromatique" dont la structure est représentée sur la figure III.1. Le procédé d'exfoliation a pour effet de minimiser l'importance des faces latérales sur les plans basaux (perpendiculaires à l'axe c).

Le graphite exfolié avec lequel nous travaillons a pour origine un graphite naturel de Madagascar. On y retrouve les défauts structuraux propres à tous les graphites, à savoir : dislocations basales (sans rupture de liaisons carbone-carbone) , dislocations non basales (lisières, coins, brides) (Amelinckx et coll., 1965).

Le graphite naturel, d'origine métamorphique, a subi au cours de son histoire géologique, différents épisodes chimiques dont l'oxydation. Cette oxydation à haute température a pour effet de piquer la face, (0001). Thomas (1965) a montré que ces trous peuvent être parallèles ou perpendiculaires aux côtés des hexagones formant la face basale (voir figure III.2). Les trous perpendiculaires font apparaître des lisières dites en zig-zag (face $[10\bar{1} 1]$, les trous parallèles, des lisières en "bras de chaise". Il semble que ce soit la température d'oxydation qui définisse l'apparition de l'une ou l'autre des formes. Dans la mesure où on considère souvent que le processus d'adsorption débute au niveau des défauts structuraux (notamment les lisières) ces considérations sur l'orientation des trous ne sont pas à négliger. Nous serons amenés à reparler de l'importance que peut avoir ce phénomène de lisière, notamment au niveau de l'organisation de la couche adsorbée.

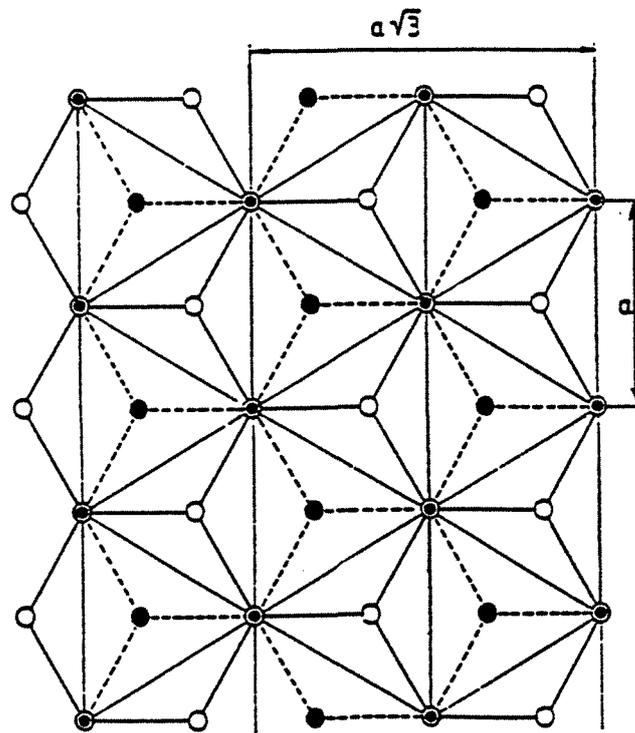
b) Fabrication de l'échantillon

Notre échantillon est issu par dissociation thermique (1400 °C) d'un composé d'insertion à l'acide nitrique. Ce procédé d'exfoliation décrit par Thomy (1968) conduit à un graphite d'aspect floconneux de faible densité apparente avec une aire spécifique voisine de 45 m²/g.



Couches de graphite en projection

distance C-C =
 $1,42 \text{ \AA}$ dans la couche
 $3,35 \text{ \AA}$ entre deux couches



Structure du graphite

- C couches 1, 3, 5,.....
- C couches 2, 4, 6,.....

Figure III.1 : Structure du graphite, d'après Greenwood et Thomas (1973)

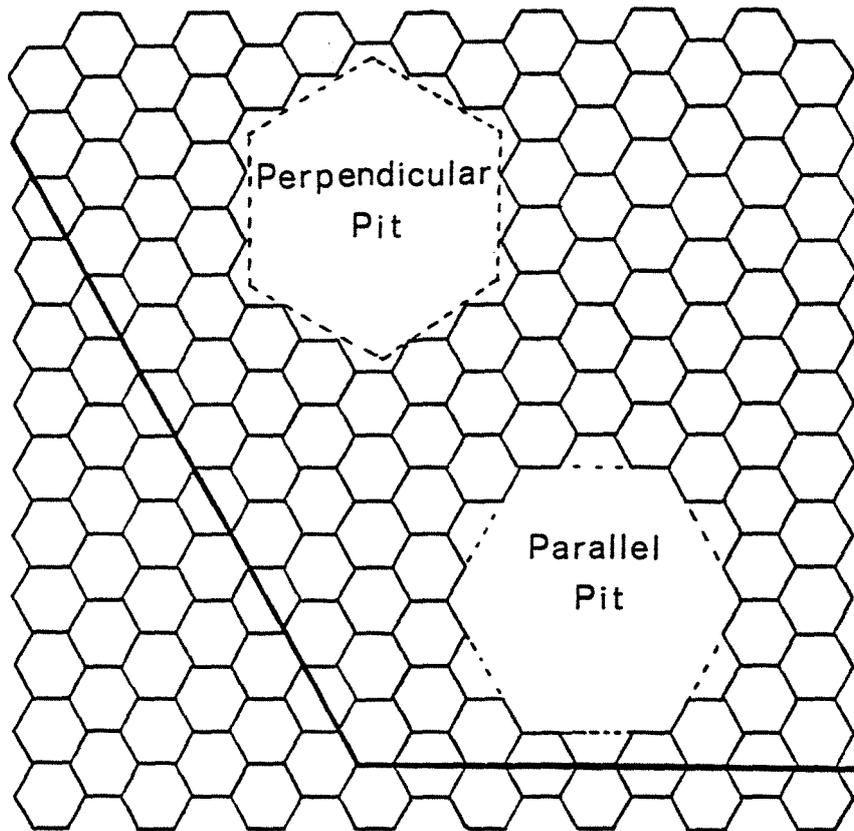


Figure III.2 : Illustration schématique de la signification des termes de "lisières parallèles" (bateaux) et lisières perpendiculaires (zig-zag). d'après JM Thomas (1965)

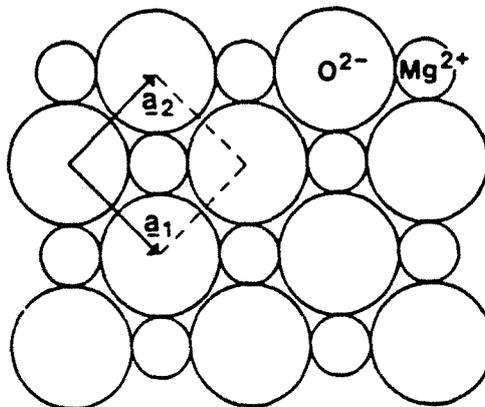


Figure III.3 : Modèle de sphères dures de la face (100) du MgO. D'après K. H. Rieder (1982)

Le graphite exfolié est stocké sans conditionnement spécial à l'air ambiant. Thomy mentionne qu'un étuvage de quelques heures à 800°C sous vide suffit pour nettoyer l'échantillon des résidus chimiques d'exfoliation, et de toutes autres impuretés. C'est ce procédé d'étuvage classique que nous avons adopté. Entre chaque expérience, un simple dégazage à 200°C pendant 2 heures suffit à restituer la surface de l'échantillon, sans impuretés et énergétiquement homogène. Notre échantillon (le même pour toutes les expériences) a subi à deux reprises un retour brusque à l'atmosphère à la suite d'une casse accidentelle de la cellule. Cette suppression a eu pour effet une diminution de la surface spécifique qui est passée de 46,9 m²/g à 37,5 m²/g puis 36,4 m²/g.

- 2 - Le MgO

a) Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de magnésium est un cristal ionique de type NaCl, soit un réseau cubique faces centrées de paramètres de maille 4,21 Å (Riano et Amoros, 1958).

L'étude de la face (100) du MgO a été faite par Rieder (1982) et Cantini et al (1984) par diffraction d'hélium. D'après eux, cette face constituée d'ions Mg²⁺ et O²⁻ est organisée en deux sous-réseaux carrés tels que les atomes aient un rayon respectivement de 0,86 Å et 1,26 Å (voir figure 3).

La corrugation des faces (100) du MgO est plus importante que celle du graphite (0,21 Å). Les mesures les plus récentes de Cantini et al (1984). donnent 0,47 Å. Enfin, il faut noter une relaxation différentielle de 0,13 Å entre anions et cations du premier plan (Gotoh et al. 1981). Madih (1986) note qu'en plus de sa symétrie carrée et de sa forte corrugation, l'originalité de la surface de MgO (100) est de posséder un fort champ électrique périodique \vec{E} . L'interaction de ce champ avec les moments multipolaires induits ou permanents des gaz adsorbés, produit des forces d'attraction supplémentaires qui s'ajoutent aux forces de van der Waals. L'énergie d'interaction totale \vec{E}_{TOT} s'écrit alors :

$$\vec{E}_{TOT} = \vec{E}_r + \vec{E}_w + \vec{E}_\mu + \vec{E}_Q$$

avec

\vec{E}_r = énergie d'interaction répulsive

\vec{E}_w = énergie d'interaction de van der Waals

\vec{E}_μ = énergie d'interaction dipôles - champ électrique \vec{E}

\vec{E}_Q = énergie d'interaction quadripôles - gradient de \vec{E}

b) Fabrication de l'échantillon

Notre échantillon a été préparé au département de Physique de la Faculté des Sciences de Marseille-Luminy par J.P. Coulomb. Pour avoir un descriptif complet et motivé des techniques adoptées pour la fabrication des poudres de MgO, le lecteur est invité à consulter les travaux de Coulomb et Vilches (1984). Nous ne rappelons ici que quelques généralités.

La poudre de MgO est obtenue par combustion d'un ruban de magnésium dans un mélange gazeux Ar (80 %) O₂ (20 %). Le taux en O₂ du mélange Ar - O₂ conditionne la température de combustion (3000°C dans notre cas). Les cristallites de MgO se forment par condensation de la vapeur d'oxyde ainsi formée. La granulométrie des cubes bien cristallisés est assez monodisperse autour de 1 µm pour la taille d'une arête.

La poudre est mise sous vide le plus rapidement possible et traitée thermiquement à une température de l'ordre de 960°C pendant une vingtaine d'heures. Les quantités préparées sont faibles, la combustion de 1 g de magnésium permet la collection d'environ 0,1 g de fumée d'oxyde. La poudre de MgO a une couleur blanche immaculée, sa densité apparente est de l'ordre de 0,40 g/cm³ et sa surface spécifique de 9 m²/g.

c) Préparation - Etuvage

Coulomb et Vilches (1984) ont d'autre part montré que le MgO se dégrade très rapidement à l'air humide, une semaine suffit pour rendre la poudre de MgO parfaitement hétérogène sur le plan de la repartition en énergie de ses sites de surface (voir figure III.4).

Il est probable que cette hétérogénéité est dû en grande partie à la présence de groupes hydroxyles se formant sur la surface. Coulomb avait constaté qu'un simple étuvage à 960°C sous vide pendant quelques heures pouvait rendre à l'échantillon son homogénéité initiale. Dans notre cas, le problème s'est avéré plus complexe, en effet le MgO fourni a été stocké à l'air ambiant pendant trois mois avant utilisation, un simple étuvage s'est avéré insuffisant pour rendre à la surface son homogénéité attendue. Le mode définitif de préparation a finalement été d'un étuvage à 1000°C sous 6 Torr d'oxygène pendant trois jours. Ce mode de traitement s'est établi à la suite de considérations empiriques relatives à la qualité des isothermes obtenues, et surtout à partir de la suspicion d'une non stoechiométrie en surface à la suite de la perte d'oxygène, classique chez les oxydes. Il ne peut en aucun cas constituer une référence dans la mesure où une étude systématique n'a pas été effectuée. Nous serons amenés à revenir, notamment au chapitre sur les résultats expérimentaux sur les problèmes que nous a posé l'apparente instabilité de la surface de MgO.

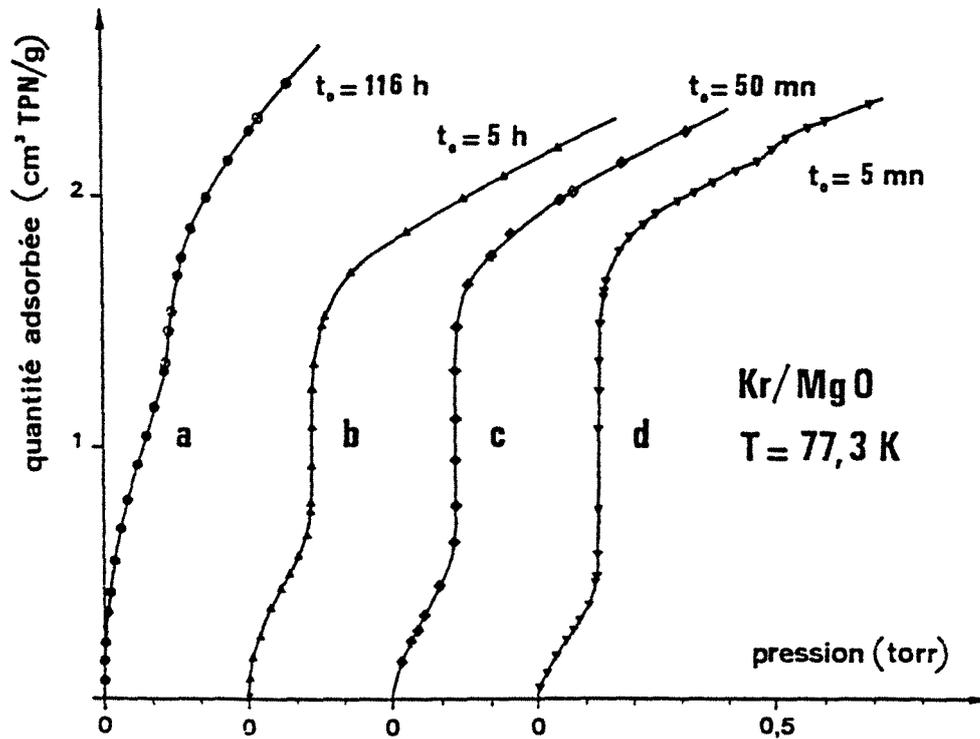


Fig. 3. — Isothermes d'adsorption de Kr à la température $T = 77.3$ K pour des échantillons de MgO ayant subi des temps d'exposition t_0 différents à l'air ambiant d'hygrométrie égale à 30 % (8 torrs de pression partielle de vapeur d'eau) : a) $t_0 = 116$ heures (●); b) $t_0 = 5$ heures (▲); c) $t_0 = 50$ minutes (◆); d) $t_0 = 5$ minutes (▼). Les symboles évidés (○) (△) (◇) et (▽) représentent des points de mesure obtenus en désorption. L'homogénéité de la surface augmente fortement quand t_0 décroît. Il en résulte l'observation dans l'isotherme d'adsorption (d) d'une deuxième transition (2D) dans la monocouche de Kr adsorbé.

Figure III.4 : in : J. P. Coulomb, O. E. Vilches, J. Phys. 45 (1984) 1381.

II - CARACTERISTIQUE DES ADSORBATS.

- 1 - Généralités , Fourniture

Les gaz employés (krypton et méthane) ont été fournis par la Société "L'Air Liquide", conditionnés dans des bouteilles d'un litre sous une pression de 7 bar. Leur taux d'impuretés est inférieur à 0,06 %. Tout ce qui concerne la fourniture et la préparation du ^{85}Kr a déjà été mentionné au chapitre (II § VII-2-b) nous n'y revenons pas ici. Le krypton a été repurifié par distillation à 77 K, le méthane a été utilisé directement à partir de la bouteille.

- 2 - Données physiques et thermodynamiques

On trouvera dans le tableau III.1, en plus de quelques données cristallographiques les valeurs des coefficients thermodynamiques de la pression de vapeur saturante.

Le krypton comme le méthane sont des gaz suivant les lois de van der Waals que l'on a l'habitude de considérer comme parfaits dans les domaines de pression où l'on travaille. Il est bon d'avoir une idée plus précise des limites de ce domaine.

$$\text{Soit: } \bar{V} = \frac{\bar{V}}{n} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{et : } Z = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad (\text{III.2})$$

\bar{V} est le volume molaire du gaz, n est le nombre de moles, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Z est appelé facteur de compressibilité. L'équation d'état du gaz de van der Waals s'écrit sous la forme suivante:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (\text{III.3})$$

avec: b : volume molaire au zéro absolu ;
 a : coefficient caractéristique des forces attractives entre molécules.

L'équation (III.3) peut se mettre sous deux formes :

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT \quad (\text{III.4})$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{\bar{V}^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs de a et b respectivement pour le Krypton et pour le Méthane sont (d'après Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1986) :

$$\text{Kr: } a = 2,318 \text{ l}^2.\text{atm.mol}^{-2}, \quad b = 0,03978 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$\text{CH}_4 \quad a = 2,253 \quad " \quad b = 0,04278 \quad "$$

de même, on a:
$$Z = \frac{1}{1-b/\bar{V}} - \frac{a}{RT\bar{V}} \quad (\text{III.6})$$

A la température de 0° C, pour $p = 1 \text{ atm (760 Torr)}$, $\bar{V} = 22,414 \text{ l.mol}^{-1}$, ce qui donne pour cette pression et cette température pour le krypton et le méthane: $b/\bar{V} = 2 \cdot 10^{-3}$. On peut dès que l'on considère des pressions sous-atmosphériques faire un développement limité au second ordre de la formule (III.6) ce qui donne :

$$Z = 1 - \frac{a}{RT\bar{V}} + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} \cdot \mathcal{E}\left(\frac{b}{\bar{V}}\right) \quad (\text{III.7})$$

Il est justifié d'écrire dans cette formule $\bar{V} \approx \frac{RT}{p}$

d'où on tire :
$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) p + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 p^2 \quad (\text{III.8})$$

si on prend comme valeur $T = 295 \text{ K}$, $R = 0,08206 \text{ l.atm}^{-1}$ et p exprimé en Torr, on a:

$$Z = 1 - 3,04 \cdot 10^{-6}p + 4,67 \cdot 10^{-12}p^2 \quad \begin{array}{l} \text{pour Kr à 295 K} \\ \text{(courbe a sur la fig. III.5)} \end{array} \quad (\text{III.9})$$

$$Z = 1 - 2,74 \cdot 10^{-6}p + 5,40 \cdot 10^{-12}p^2 \quad \begin{array}{l} \text{pour CH}_4 \text{ à 295 K} \\ \text{(courbe b)} \end{array} \quad (\text{III.10})$$

$$Z = 1 - 6,75 \cdot 10^{-5}p + 6,80 \cdot 10^{-11}p^2 \quad \begin{array}{l} \text{pour Kr à 77 K} \\ \text{(courbe c)} \end{array} \quad (\text{III.11})$$

$$Z = 1 - 6,47 \cdot 10^{-5}p + 7,86 \cdot 10^{-11}p^2 \quad \begin{array}{l} \text{pour CH}_4 \text{ à 77 K} \\ \text{(courbe d)} \end{array} \quad (\text{III.12})$$

L'erreur faite en appliquant la loi de Mariotte à la détente du krypton et du méthane à 77 K est de 1 millième pour une pression de 15 Torr (voir figure III.5).

A cette température, la pression de vapeur saturante est de 9,4 Torr pour CH_4 et 1,7 Torr pour le Kr, on peut donc affirmer tous calculs faits que dans le domaine de nos expériences les gaz employés se comportent comme des gaz parfaits.

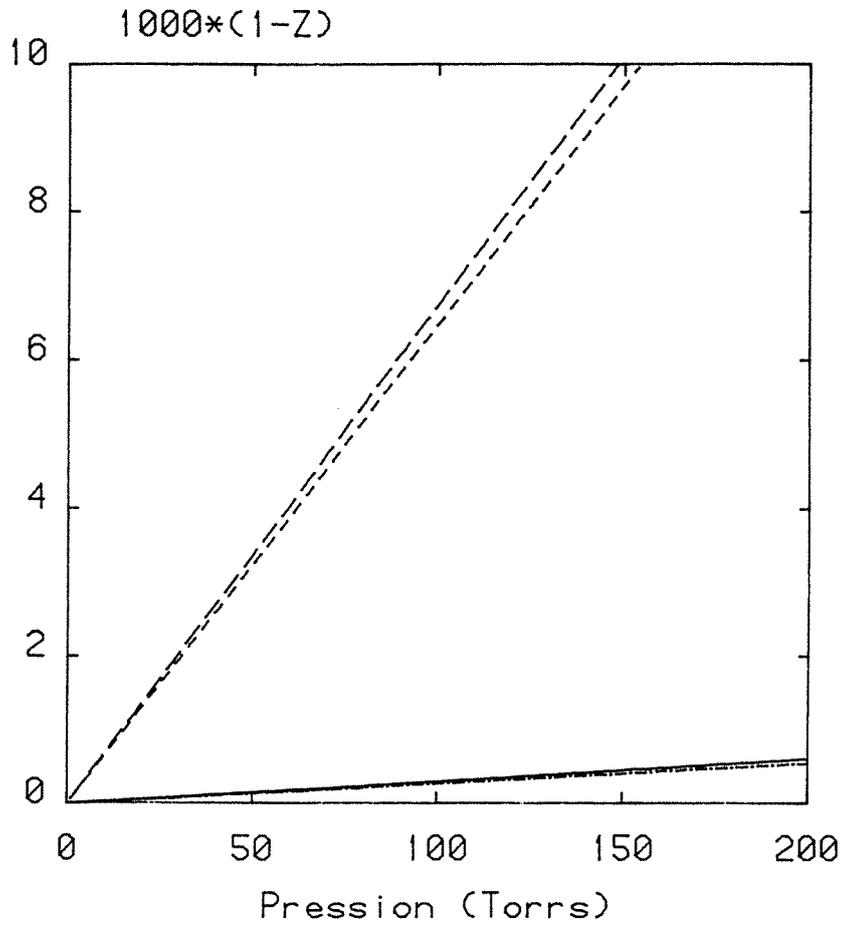


Figure III.5 : Ecart (en millièrne) du facteur de compressibilité, Z (défini dans le texte) entre le gaz parfait et le gaz de Van der Waals.

- En trait continu, le Kr à 295 K
- En tirets pointillés, le CH₄ à 295 K
- En tirets longs, le Kr à 77 K
- En tirets courts, le CH₄ à 77 K

	Système cristallin	d_0 (Å) à 77 K	A_0 (K)	B_0	C_0 (K ⁻¹)	Domaine de validité	Tt (3D) (K)	Tc (3D) (K)
Kr	CFC	4,06	1355,65	22,974	0	72 - 91	115,8	209,4
			1324,60	22,639	0	83 - 115,8		
			1127,58	20,939	0	> 115,8		
CH ₄	CFC	4,23	1178,50	22,36	0	< 91	91	190,6
			1112,66	22,28	0,007065	90 - 100		

Tableau III.1 : Paramètres cristallins, valeur des coefficients thermodynamiques

A_0 , B_0 et C_0 de la relation: $\ln(p_0) = -\frac{A_0}{T} + B_0 - C_0T$.

d_0 : Distance entre deux molécules dans un plan de densité maximale.

Tt (3D): Température du point triple de la phase tridimensionnelle.

Tc (3D): Température critique de la phase tridimensionnelle.

(d'après Christiane Bockel, 1985)

III - LE PROBLEME DE L'EFFUSION THERMIQUE

- 1 - Introduction

Cet inévitable petit chapitre est toujours difficile à placer et laisse à l'expérimentateur un petit goût amer d'insatisfaction. Nous touchons ici le talon d'Achille de l'expérience de volumétrie qui nous est pourtant apparue si forte dans sa simplicité.

Le problème est simple : pour un gaz en régime dynamique moléculaire, un tuyau dont les extrémités se trouvent à des températures différentes n'est pas à l'équilibre barométrique. En conséquence, on doit corriger les pressions mesurées à la température ambiante afin de connaître la vraie pression d'équilibre à la température de l'expérience. Cette correction dite d'effusion thermique suit des calculs empiriques qui ne sont pas immédiats.

- 2 - Choix du type de correction

Une somme de recherches faites pour évaluer la correction d'effusion thermique se trouve dans les travaux de Génot (1974). La formule qu'il propose est déduite de l'équation de Liang (1953) avec quelques modifications (Malinauskas, 1966). Cette formule s'écrit :

$$\frac{1 - p_1/p_2}{1 - (T_1/T_2)^{1/2}} = \frac{1}{jx^2 + Kx + 1} \quad (\text{III.13})$$

où on a: $x = \frac{p_2 d}{T^{(0,5+n)}}$ (III.14)

avec: p_1 : pression côté froid
 p_2 : pression côté chaud
 T_1 : température côté froid
 T_2 : température côté chaud
 J, K : coefficients empiriques
 d : diamètre du tube
 n : exposant reliant température et viscosité du gaz

et: $\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ (Liang)

ou: $\bar{T} = \left(\frac{T_2^2 + T_1 T_2}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$ (Malinauskas)

Les valeurs calculées pour J et K pour des pressions exprimées en Torr et diamètre du tube en millimètres, qui diffèrent légèrement selon les auteurs, sont portées dans le tableau suivant:

	n	$\frac{1}{J^4}$	$K^{\frac{1}{2}}$
Kr	0,88	96 91	143 140
CH ₄	0,83	76 92	149 118

Tableau III.2: Coefficients semi-empiriques nécessaires au calcul de l'effusion thermique par la formule de Liang-Malinauskas, pour le krypton et le méthane.

S'inspirant de la même formule de Liang, Takaishi et Sensui (1957, 1963) ont proposé la formule suivante :

$$\frac{1 - p_1/p_2}{1 - (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{Ax^2 + Bx + Cx^{\frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{III.15})$$

où on a: $x = \frac{2p_2 d}{T_1 + T_2}$ (III.16)

A , B et C sont des coefficients caractéristiques du gaz calculés à partir des diamètres moléculaires, pour Kr et CH₄ on a :

	A	B	C
Kr	14,5 10 ⁵	15 10 ²	13,7
CH ₄	18 10 ⁵	18,7 10 ²	12,4

Tableau III.3: Coefficients caractéristiques de la formule de Takaishi et Sensui pour le krypton et le méthane.

Les courbes présentées sur les figures III.6a et III.6b montrent l'écart entre les différentes corrections dans le domaine intermédiaire entre les fortes pressions (domaine "normal": $\frac{P_1}{P_2} = 1$) et les basses pressions (domaine de Knudsen: $(\frac{T_1}{T_2})^{\frac{1}{2}} = \frac{P_1}{P_2}$). L'écart maximum est noté pour $p_2 = 10^{-2}$ Torr entre la courbe de Liang et celle de Takaishi

$$\text{on a: } \frac{\Delta p_1}{p_2} = 0,04 \quad \text{pour } \frac{p_1}{p_2} = 0,7$$

$$\text{d'où: } \frac{\Delta p_1}{p_1} \approx 6\%$$

L'usage veut que l'on applique la formule de Takaishi pour les petites molécules et celle de Génot pour les grosses. A notre connaissance, il n'a jamais été démontré que la deuxième s'appliquait plus mal aux petites molécules.

Nous avons cependant choisi de garder la formule de Takaishi pour deux raisons : d'abord parce que les coefficients J et K du méthane de la formule de Génot sont déterminés avec une grande ambiguïté (voir le tableau III.2), ensuite pour rester solidaire de toute la communauté des scientifiques pratiquant la volumétrie d'adsorption pour qui l'usage de la formule de Takaishi est devenu plus qu'une habitude, presque un dogme.

Il n'en reste pas moins que l'écart relatif entre les deux corrections (calculé ci-dessus) de 6 % (au maximum) reste pour nous une incertitude absolue et systématique à rajouter à celles qui sont guidées par les modes de mesures et de calculs (voir fin du chapitre).

- 3 - Le problème d'un mélange

En l'absence de formule générale permettant de faire le calcul dans le cas d'un mélange de gaz, nous avons fait usage de la formule de Takaishi à partir des pressions partielles selon le mode suivant (mode n° 1):

$$\begin{cases} P_{1,TOT} = P_{1,Kr} + P_{1,CH_4} & \text{(III.17a)} \\ P_{2,TOT} = P_{2,Kr} + P_{2,CH_4} & \text{(III.17b)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_{1,Kr} = f(P_{2,Kr}) & \text{(III.18a)} \\ P_{1,CH_4} = f(P_{2,CH_4}) & \text{(III.18b)} \end{cases}$$

Toutefois, considérant que les molécules de krypton et de méthane sont très comparables en diamètre, nous aurions pu faire une correction globale selon un deuxième mode de calcul:

$$\begin{cases} P_{2,TOT} = P_{2,Kr} + P_{2,CH_4} & \text{(III.17b)} \\ P_{1,TOT} = f(P_{2,TOT}) & \text{(III.19)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_{1,CH_4} = P_{1,TOT} \cdot P_{2,CH_4} / P_{2,TOT} & \text{(III.20a)} \\ P_{1,Kr} = P_{1,TOT} \cdot P_{2,Kr} / P_{2,TOT} & \text{(III.20b)} \end{cases}$$

Ces bases de calcul étant établies, il est intéressant d'estimer l'écart relatif résultant sur la pression dite "corrigée" suivant que l'on adopte l'un ou l'autre des deux modes de calculs. Ces résultats sont présentés sur les deux tableaux suivants, pour deux taux de dilution du méthane dans le mélange.

$P_{2,TOT}$	10^{-3}			10^{-2}			10^{-1}		
	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}
Pressions corrigées mode 1	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$
Pressions corrigées mode 2	$5,68 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$
$\Delta p/p$ en %	3,6	3,6	3,6	10,5	11,5	9,5	4,0	4,5	3,4

Tableau III.4a: Estimation de l'écart relatif, en pourcentage, entre les deux modes de calculs retenus, en fonction de la pression côté chaud et pour une dilution en méthane égale à un demi. $P_{2,CH_4}/P_{2,TOT} = 1/2$. Les pressions sont exprimées en Torr.

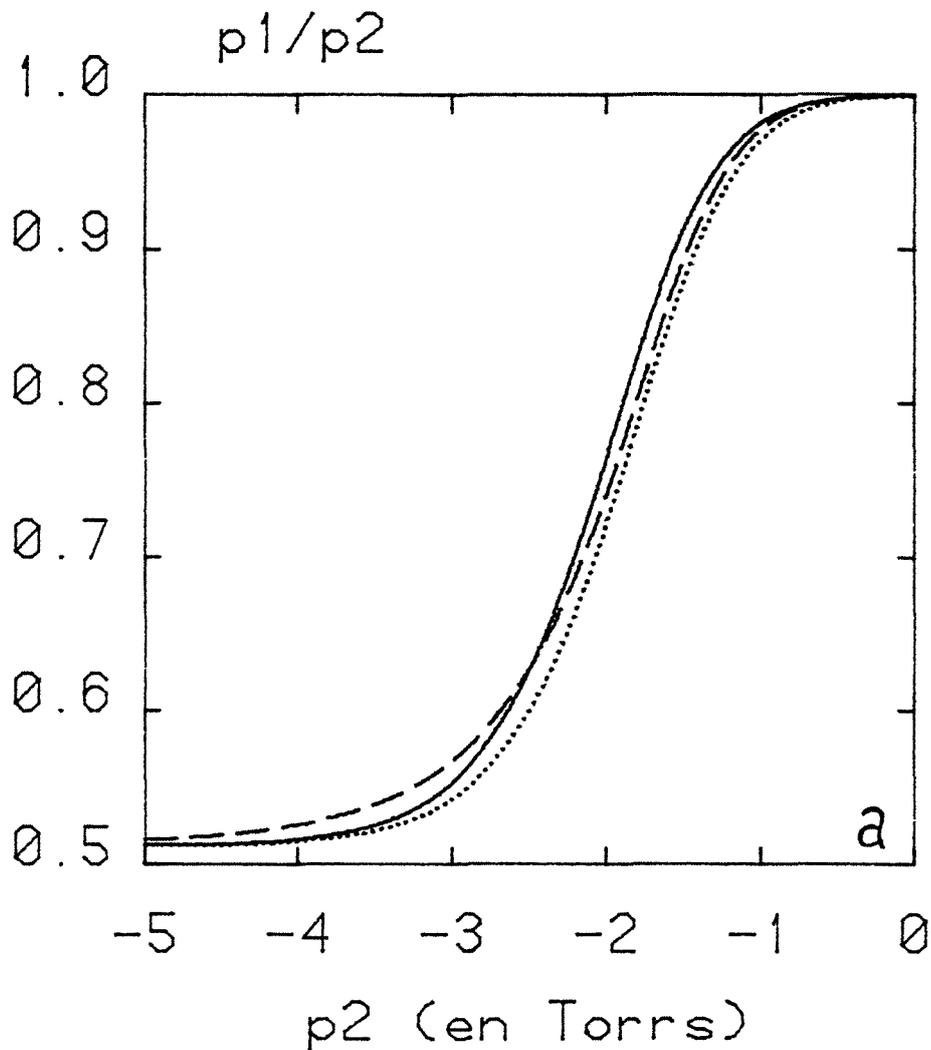
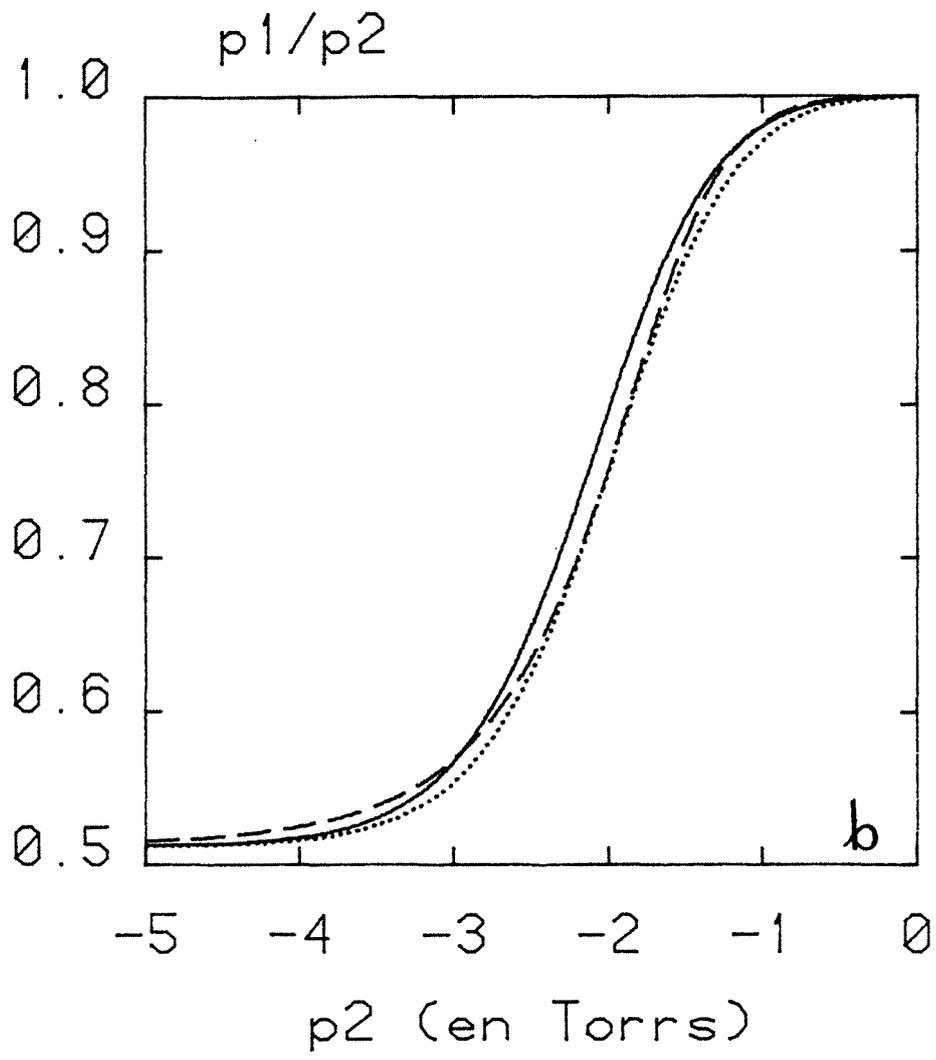


Figure III.6 : Correction d'effusion thermique dans le domaine intermédiaire. Courbe donnant le rapport des pressions p_1 côté froid et p_2 côté chaud pour $T_1 = 77,3 \text{ K}$ et $T_2 = 295 \text{ K}$ ($(T_1/T_2)^{1/2} = 0,512$).

- En trait plein : correction de Genot-Liang
- En pointillés : correction de Genot-Malinauskas
- En tirets : correction de Taikashi et Senscui.

(a) cas du krypton

(b) cas du méthane



$P_{2,TOT}$	10^{-3}			10^{-2}			10^{-1}		
	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}	$P_{1,TOT}$	$P_{1,Kr}$	P_{1,CH_4}
pressions corrigées mode 1	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$	$0,53 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,55 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$8,76 \cdot 10^{-2}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$
pressions corrigées mode 2	$5,68 \cdot 10^{-4}$	$5,11 \cdot 10^{-4}$	$0,57 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-3}$	$8,70 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$
$\Delta p/p$ en %	1,5	0,8	7,5	4,0	1,7	24,6	2,8	0,7	29,0

Tableau III.4b: Estimation de l'écart relatif, en pourcentage, entre les deux modes de calculs retenus, en fonction de la pression côté chaud et pour une dilution en méthane égale à un dixième ($p_{2,CH_4}/P_{2,TOT} = 0,1$). Les pressions sont exprimées en Torr.

Le premier mode de calcul suppose que les molécules ne rentrent jamais en collision entre elles (régime de Knudsen) et est donc a priori valide pour les basses pressions en régime intermédiaire, le second étant lui, valide pour les hautes pressions. On le verra plus loin, les *pressions de condensation* 2D que nous avons mesurées sont de l'ordre de 10^{-3} Torr, donc nous avons adopté le premier mode de calcul. Toutefois, comme nous n'avons pas résolu d'une manière analytique le problème de l'effusion pour un mélange, nous devons rajouter une incertitude systématique due au mode de calcul, à celle due en propre au choix de la formule de correction. On peut estimer, en restant pessimiste que cette incertitude globale ne dépasse pas 10 %.

IV - DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE, CALCULS

- 1 - Etablissement de la formule générale

Si on se reporte à la figure II.2, on peut noter que la partie fonctionnelle de l'appareil d'adsorption au cours d'une expérience peut être résumée à trois volumes (V_m , V_c' , V_c) et trois vannes (S_v , S_g , S_c).

Le principe de l'expérience consiste à introduire une quantité N de gaz dans le volume V_m ; les trois vannes fermées, on mesure la pression correspondante, dite pression d'introduction (notée p_i). On ouvre ensuite la vanne S_c . La pression diminue pour devenir constante après un temps variable, suivant les cas (10 mn à quelques heures en général). L'équilibre thermodynamique étant supposé atteint (pression constante) on mesure cette pression notée p_f dans le volume ($V_m' + V_c'$). On calcule à partir de p_f et selon le mode décrit

au paragraphe III, la pression d'équilibre à la température de l'expérience, corrigée de l'effusion thermique (notée p_{cf}).

Si T est la température de l'échantillon, T' la température de la pièce et N_a le nombre de moles de gaz qui s'est adsorbé, l'application de la loi de Mariotte $pV = nRT$ donne :

$$N = \frac{(V_m + V_{c'})}{RT'} \cdot p_f + \frac{V_c}{RT} \cdot p_{cf} + N_a \quad (\text{III.21})$$

On avait:
$$N = \frac{V_m}{RT'} \cdot p_i \quad (\text{III.22})$$

Il vient simplement:

$$N_a = \frac{V_m}{RT'} \cdot (p_i - p_f) - \frac{V_{c'}}{RT'} \cdot p_f - \frac{V_c}{RT} \cdot p_{cf} \quad (\text{III.23})$$

Cette relation donne un point sur l'isotherme d'adsorption ($N_a = f(p_{cf})$), elle correspond à une introduction. En fait, on décrit point par point cette isotherme, on est amené à introduire le gaz par incréments successifs. La relation pour le $n^{\text{ième}}$ point d'équilibre s'écrit:

$$N_{a,n} = \frac{V_m}{RT'} \sum_{j=1}^n \Delta p_j - \frac{V_{c'}}{RT'} p_{f,n} - \frac{V_c}{RT} p_{cf,n} \quad (\text{III.24})$$

où: $\Delta p_j = (p_{i,j} - p_{f,j})$

avec: $p_{i,j}$: pression de la $j^{\text{ième}}$ introduction
 $p_{cf,j}$, $p_{f,j}$: pressions d'équilibre correspondantes

Dans le cas de l'adsorption du mélange de gaz, et compte tenu des remarques faites au chapitre de l'effusion thermique, on dissocie chaque pression totale mesurée en pression partielle du krypton et du méthane puis on applique la relation III.24 à chacun des deux adsorbats parallèlement.

- 2 - Définition des paramètres

On ne revient pas ici sur tous les paramètres déjà mentionnés (température, volumes mis en jeu, effusion thermique, droite d'étalonnage du ^{85}Kr , etc ...).

a) Pression d'introduction. (PINT)

C'est la pression de consigne que l'on désire avoir comme pression initiale (p_i dans la formule III.23).

Dans le programme pour l'adsorption mixte PINT est définie par $PINT(j) = p_{f,j-1} + PINC(j)$, où $PINC$ est un incrément qui est selon les cas invariable ou recalculé.

Dans le programme pur, PINT est calculée suivant la précision voulue sur la courbe (voir § IV.3).

b) Pression limite (PLIM)

On a vu dans le premier chapitre que la précision de 10^{-5} Torr du manomètre capacitif n'est effective que si on refait le vide dans le volume de mesure afin de corriger la dérive du zéro. Cette opération doit se faire pour des pressions inférieures à une certaine limite, qu'il faut initialiser (en général $PLIM = 5 \cdot 10^{-2}$ Torr).

c) Estimation paramétrée de l'équilibre

L'équilibre thermodynamique de notre système est atteint quand tous les paramètres qui le composent ne varient plus. Dans notre cas, cela se traduit par le fait que les pressions mesurées doivent être constantes.

Dans un système pur, on considère que cet équilibre est atteint quand on a mesuré trois fois de suite la même pression à 30 secondes d'intervalles. La comparaison de nos résultats avec des isothermes de référence a montré que 30 secondes étaient suffisantes. Ce dernier paramètre étant modifiable.

Dans le cas du système mixte, nous devons contrôler l'équilibre de la pression totale mais aussi l'équilibre d'une pression partielle, celle du krypton. Cette dernière est déterminée par comptage, il y a donc une dispersion statistique des valeurs mesurées ; cette dispersion est fonction du temps d'accumulation pour un point. Nous avons choisi de faire une regression linéaire sur un certain nombre de points, le test l'équilibre est supposé atteint quand la pente de la droite devient inférieure à une limite. Les paramètres sont :

- temps de comptage d'un point: (SS INI)
- nombre de points par regression: (NREG)
- limite admise pour la pente $\Delta p_{TOT}/\Delta t$: (ALPLM1)
- limite admise pour la pente $\Delta p_{Kr}/\Delta t$: (ALPLM2)

Ces données ne sont pas modifiées en cours d'exécution. Les valeurs que nous avons couramment adoptées pour les expériences sont de 30 à 50 s pour SSINI, de 15 à 30 pour NREG et de l'ordre de 10^{-7} pour les coefficients limite des droites de regression.

Dans ces conditions on voit que la mesure d'un point prend au moins 15 minutes.

d) Nombre de points sur la courbe

Pour le programme "pur" le nombre de points est fonction de la précision voulue sur le tracé, mais il peut être limité. Dans le programme mixte, c'est une donnée de départ (en général NPOINT = 60).

- 3 - Détermination de l'incrément d'introduction

Dans le cas de l'adsorption d'un seul gaz la pression d'introduction est recalculée de façon que les points de l'isotherme soient régulièrement espacés dans une représentation quantité adsorbée, versus $\ln(p)$.

Le principe consiste à calculer la pente de l'isotherme sur les deux derniers points effectués et à extrapoler cette pente au point à faire. Le point fictif déterminé, on calcule la quantité de gaz théoriquement nécessaire pour l'atteindre (PINCRE).

Les paramètres de départ sont :

X, Y: longueurs en mm des axes sur le tracé

MU, N: potentiel chimique balayé, nombre de couches

VA: quantité de gaz (en cm^3 TPN estimée pour une couche adsorbée)

D: précision du tracé.

Si on pose:

$$R1 = \frac{T p_0}{T_0 V_m}$$

$$R2 = \frac{V_m + V_c + V_{c'}}{V_m}$$

et si on a: $p_{f,i}$: pression d'équilibre du $i^{\text{ème}}$ point
 α_i : pente de la droite reliant les points d'ordre $i-1$ et i

$$\text{on a: } \text{PINC}(i+1) = \frac{N \text{ VA}}{Y} R1 D \sin(\alpha_i) + \frac{MU}{X} R2 p_{f,i} D \cos(\alpha_i) \quad (\text{III.25})$$

$$\text{et: } \text{PINT}(i+1) = p_{f,i} + \text{PINC}(i+1) \quad (\text{III.26})$$

Cette méthode donne des résultats corrects sauf au passage des accidents brusques sur les isothermes.

- 4 - Conclusions : algorithme d'automatisation

a) Adsorption de film pur (PUR.FOR)

L'algorithme est représenté sur la figure III.7, les symboles employés sont ceux expliqués au paragraphe IV.2. On a noté les quatre adresses électroniques mises en jeu de la façon suivante

GAZ ON (OFF) : ouverture (fermeture) de la vanne S_g

VID ON (OFF) : " " " S_v

CEL ON (OFF) : " " " S_c

INPUT P : lecture de la pression (moyenne sur 65 000 mesures)

L'algorithme, on le voit, est linéaire, le programme correspondant est en Fortran 77 et l'automatisation se fait en temps réel.

b) Adsorption de films mixtes (MIXTE.FOR)

L'algorithme est donné figure III.8. Nous n'avons représenté que la partie correspondante au chemin noté de 1 à 2 sur l'algorithme de PUR.FOR. Le reste est à peu près identique. On note en plus

COMPT (P^* , ΔT): comptage de $N(j)$ pendant ΔT

PULSE: nombre de coups.

V - INCERTITUDES

- 1 - Pour une isotherme de gaz pur

a) Incertitude sur V_a

$$V_a = \frac{V_m}{RT'} \sum_{j=1}^N (p_i - p_f)_j - \frac{V_c'}{RT'} p_f - \frac{V_c}{RT} p_{cf} \quad (\text{III.24})$$

Faisons un premier calcul en prenant le cas où on a :

$$V_a \approx \frac{V_m}{RT'} \sum (p_f - p_i)$$

$$\text{on a: } \frac{\Delta V_a}{V_a} \approx \frac{\Delta V_m}{V_m} + \frac{\Delta T'}{T'} + \frac{\Delta \sum (p_f - p_i)}{\sum (p_f - p_i)} \quad (\text{III.27})$$

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} \approx 10^{-3} \quad (\text{voir tableau II.1})$$

Le terme $\Delta T'/T'$ est ambigu. En fait, il recouvre, la variation de la température et l'incertitude que l'on a sur sa mesure. Vu que l'on ne mesure pas, ni ne corrige T' pendant une expérience, on a considéré qu'elle était constante à 22°C (295 K) avec une variation de $\pm 3^\circ\text{C}$. On rassemble ainsi les deux types d'incertitude.

$$\frac{\Delta T'}{T'} \approx 10^{-2}$$

Prenons le troisième terme: $\frac{\Delta \sum (p_f - p_i)}{\sum (p_f - p_i)}$, et considérons son évolution le long d'une marche verticale avec N points régulièrement espacés, on a :

$$(p_i - p_f)_j \approx \delta p$$

$$\sum_{j=1}^N (p_i - p_f)_j \approx N \delta p$$

$$\Delta((p_i - p_f)_j) \approx \Delta(\delta p)$$

$$\Delta\left(\sum_{j=1}^N (p_i - p_f)_j\right) \approx N \Delta(\delta p)$$

On peut donc écrire sans trop de risques:

$$\frac{\Delta \sum (p_f - p_i)}{\sum (p_f - p_i)} \approx \frac{\Delta(\delta p)}{\delta p} \quad (\text{III.28})$$

Ce qui revient à dire que dans une marche verticale, l'incertitude globale au $n^{\text{ième}}$ point est la même que pour un seul point. On peut montrer sur un exemple se rapprochant de nos conditions expérimentales que δp et $\Delta(\delta p)$ dépendent du nombre de points fait pour décrire régulièrement la marche.

Supposons un échantillon de 2 m^2 adsorbant une monocouche de $1 \text{ cm}^3_{\text{TPN}}$ de gaz soit δQ la quantité adsorbée pour un point, cette valeur dépend de manière claire avec le nombre de points voulus:

$$\text{on a: } \delta Q_{\text{cm}^3_{\text{TPN}}} = \frac{\delta p \cdot V_m \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad p \text{ en Torr}$$

$$V_m = 479 \text{ cm}^3$$

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

$$p_0 = 760 \text{ Torr}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

$$\delta Q_{\text{cm}^3_{\text{TPN}}} = \delta p_{\text{Torr}} \times 0,58$$

Supposons maintenant que l'on ait $\Delta p/p = K$, où K est une constante identique pour p_i et p_f , on a:

$$\Delta p = K \cdot p$$

$$\Delta(\delta p) = K (p_i + p_f)$$

$$\Delta(\delta p) = K (2 p_f + \delta p)$$

$$\frac{\Delta(\delta p)}{\delta p} = K \left(\frac{p_f}{\delta p} + 2 \right) = K \left(\frac{2 p_f}{\delta p} + 1 \right)$$

On a représenté dans le tableau suivant, les valeurs de $\frac{\Delta(\delta p)}{\delta p}$ pour les cas où on décrit la marche par 1, 10 ou 100 points et pour des pressions de marche variant de 10^{-3} à 1 Torr.

N ^{bre} de p ^{ts}	δQ cm ³ T _{PN}	δp Torr	p _f Torr	2p _f /δp	$\Delta(\delta p)/\delta p$ K = 2 10 ⁻⁴	$\Delta(\delta p)/\delta p$ K = 10 ⁻³
1	1	1,7	10 ⁻³	1,16 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻³
10	0,1	0,17	10 ⁻³	1,16 10 ⁻²	2,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻³
100	0,01	0,017	10 ⁻³	1,16 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻³
1	1	1,7	10 ⁻²	1,16 10 ⁻²	2,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻³
10	0,1	0,17	10 ⁻²	1,16 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻³
100	0,01	0,017	10 ⁻²	1,16	4,3 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻³
1	1	1,7	10 ⁻¹	1,16 10 ⁻¹	2,2 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻³
10	0,1	0,17	10 ⁻¹	1,16	4,3 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻³
100	0,01	0,017	10 ⁻¹	11,6	2,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻²
1	1	1,7	1	1,16	4,3 10 ⁻³	2,2 10 ⁻³
10	0,1	0,17	1	11,6	2,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻²
100	0,01	0,017	1	116	2,34 10 ⁻²	1,2 10 ⁻¹

Tableau III.5: Evaluation de l'incertitude sur la quantité adsorbée à la monocouche dans un cas pratique, en fonction du nombre de points réalisés expérimentalement pour décrire l'isotherme d'adsorption.

On met ainsi en évidence un effet pervers de la précision dans le tracé d'une isotherme, à savoir que plus la précision est grande plus l'incertitude est importante sur le volume adsorbé.

On a vu dans le deuxième chapitre (§ VI-2-) que, en fait, la valeur de K ($\delta p/p$) dépend de la pression ; on a :

K = 10 ⁻²	pour des pressions entre	10 ⁻⁴ et 3 10 ⁻³ Torr
K = 10 ⁻³	"	3 10 ⁻³ et 3 10 ⁻² Torr
K = 2 10 ⁻⁴	"	3 10 ⁻² et 3 10 ⁻¹ Torr
K = 6 10 ⁻⁴	"	3 10 ⁻¹ et 3 Torr
K = 10 ⁻³	"	3 et 10 Torr

Appliquons le calcul fait à un exemple comme celui de l'adsorption du krypton sur le graphite à T = 77,35 K. Dans ce cas, les pressions d'équilibre des marches sont proches respectivement de 10⁻³ Torr pour la première, 10⁻¹ Torr pour la deuxième et 1 Torr pour les suivantes. Si on prend une précision de 10 points par marche et que l'on va jusqu'à la sixième, on a :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(\delta p)}{\delta p} &= 10^{-2} \text{ pour la première marche} \\ &= 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ pour la deuxième} \\ &= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ pour les quatre suivantes}\end{aligned}$$

ce qui donne: $\frac{\Delta V_a}{V_a} = 5,1 \%$

Cette incertitude est très importante, elle est inévitable, et peut donner lieu à des "canulars" tels que une hystérésis entre la courbe de désorption et celle d'adsorption.

On peut noter que dans le cas du méthane adsorbé sur graphite à $T = 77,3 \text{ K}$, où les pressions de marche d'ordre supérieur à 2 sont entre 5 et 10 Torr, un même calcul amène à un $\frac{\Delta V_a}{V_a} = 30 \%$.

Rappelons que nous avons négligé jusque là dans nos calculs le terme $-\frac{V_c'}{RT'} P_f - \frac{V_c}{RT} P_{cf}$. Cette approximation est d'autant moins justifiée que le volume de la cellule est grand et la surface de l'échantillon petite.

Enfin, nous n'avons pas tenu compte de l'incertitude $\frac{\Delta(\delta p)}{\delta p}$ due aux points fait sur les paliers de l'isotherme où la quantité δp diminue au fur et à mesure que p augmente. Sur une isotherme multicouche, cette incertitude est aussi importante que celle due aux points fait sur les marches.

b) Incertitude sur p

Les incertitudes sur la pression d'équilibre sont de trois ordres.

- Incertitudes de mesures ;

Ce sont celles liées aux performances de la jauge de pression (voir Chap. II par. VI-2).

- Incertitudes dues aux variations de températures (T et T') :

Ce type d'erreur n'est pas important s'il n'y a pas de variation en cours d'expérience. Il affecte par contre la reproductibilité d'une expérience.

- Incertitude systématique :

Il s'agit de l'incertitude liée au calcul de correction d'effusion thermique, nous l'avons estimée entre 5 et 10 % (voir par. III.2 et III.3).

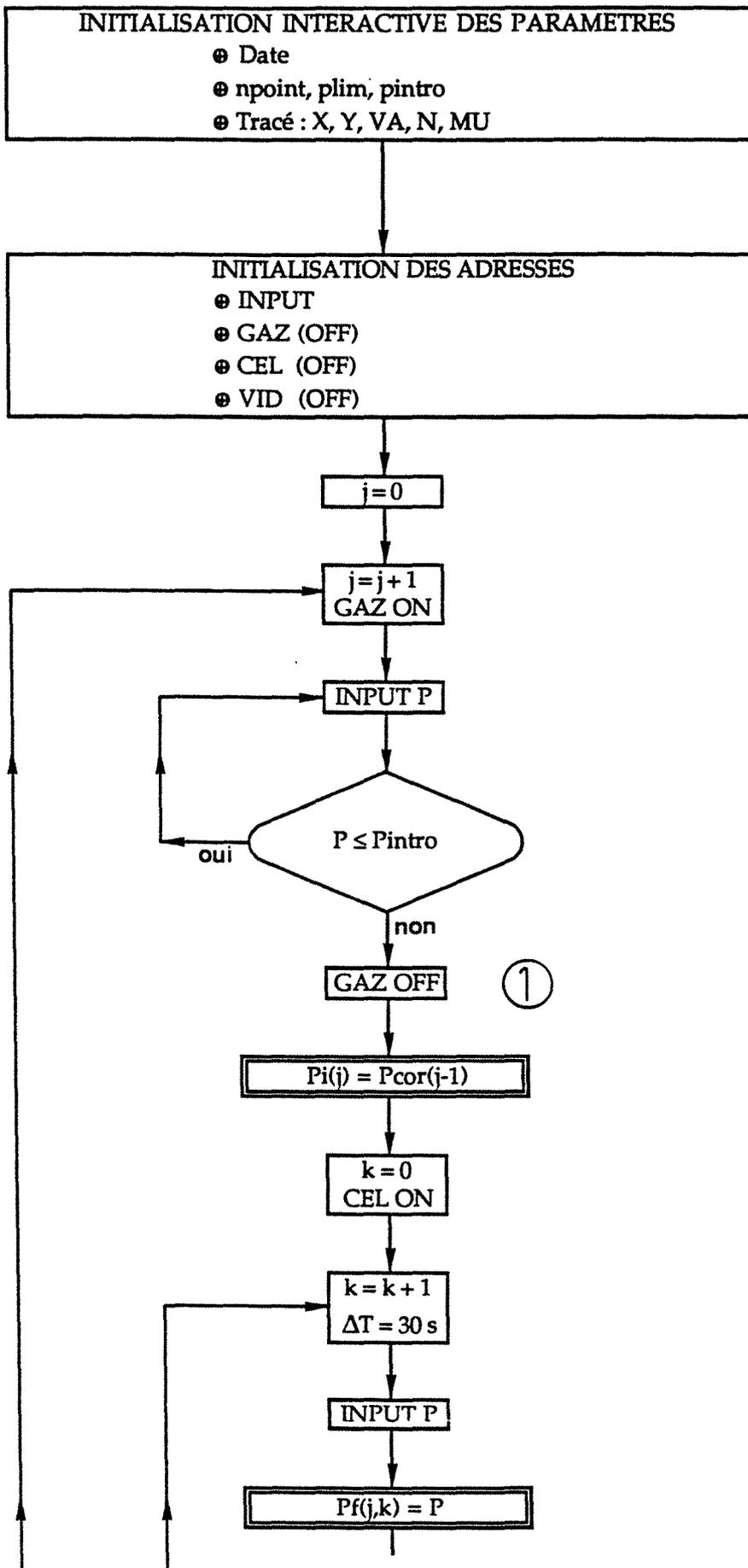
Cette incertitude ne nous gêne pas dans la mesure où nous avons surtout décrit des phénomènes sur le plan qualitatif.

- 2 - Cas des films mixtes

On peut traiter ce cas de manière tout à fait analogue au précédent. Nous séparons les calculs concernant le krypton de ceux concernant le méthane. Dans ces conditions, toutes les formules établies restent vraies. Les différences sont dues au fait que $\Delta p_{Kr}/p_{Kr}$ est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mais peut être beaucoup plus important aux faibles pressions (jusqu'à 50 %).

En général, le mode expérimental choisi conduit à adsorber une couche mixte en faisant 60 points et en ne dépassant pas $5 \cdot 10^{-1}$ Torr de pression d'équilibre. Dans ces conditions, l'incertitude relative sur chacun des volumes adsorbés est de l'ordre de 4 %.

En fait, nous avons procédé à une mesure à posteriori de cette erreur en faisant une désorption complète après chaque expérience. On verra que cette erreur n'a jamais dépassé 3 %.



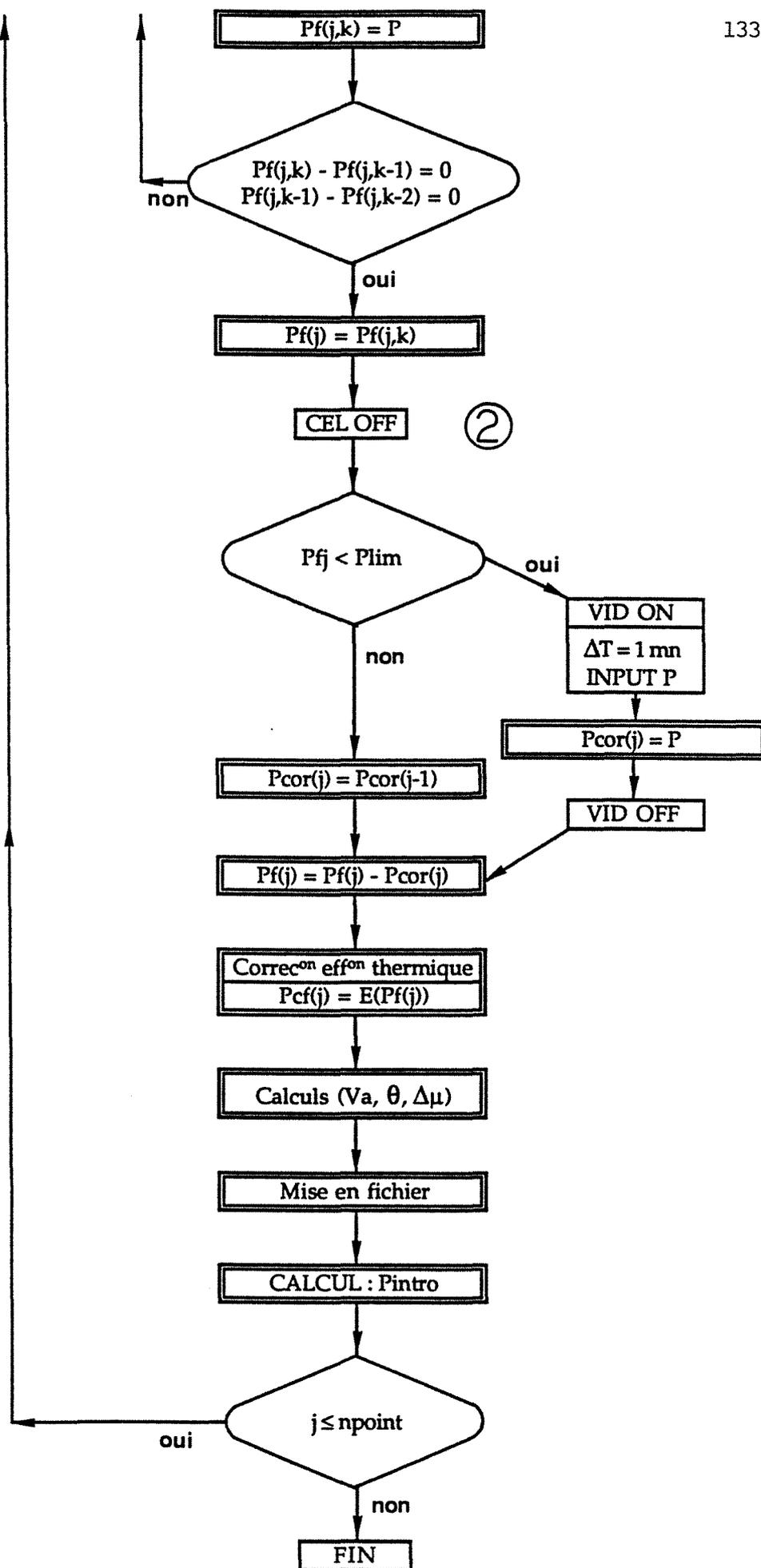
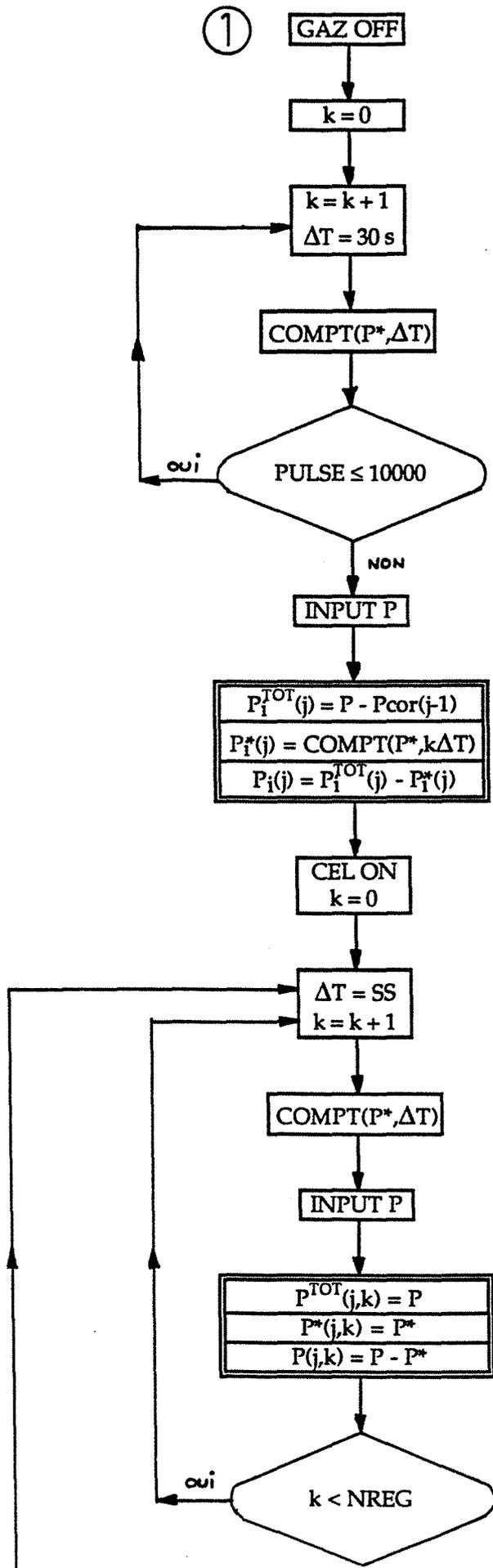


Figure III.7 : Algorithme d'automatisation du programme PUR.FOR. La partie comprise entre les numéros 1 et 2 est spécifique du programme pur, le reste est commun (cf fig. III.8)



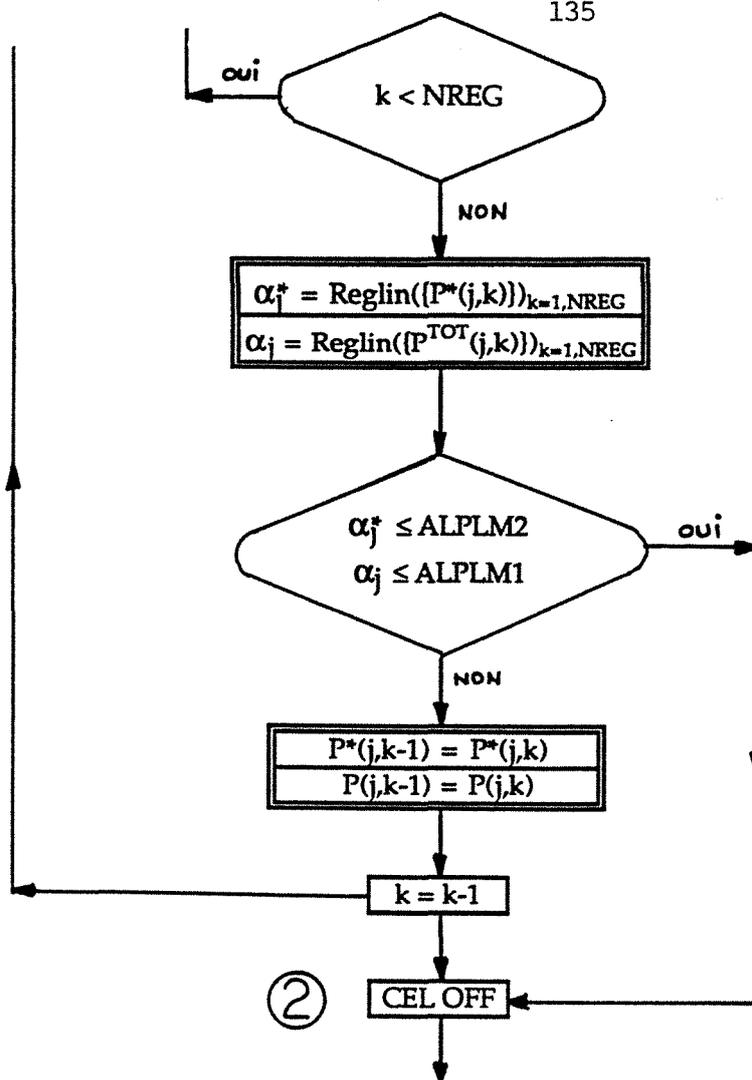


Figure III.8: Algorithme d'automatisation du programme MIXTE.FOR. On ne présente ici que la partie spécifique, qui s'insère entre les numéros 1 et 2 sur l'algorithme de PUR.FOR (cf fig III .7).

Chapitre IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DES FILMS PURS

I - ADSORPTION SUR GRAPHITE

- 1 - Introduction

Comme nous l'avons déjà longuement évoqué (chapitres I, II et III), l'adsorption de gaz sur le graphite n'est pas un sujet neuf. Voilà plus de trente ans que depuis les travaux de Duval et Bonnetain (1952) de Singleton et Halsey (1953-1957) puis de Thomy et Duval (1964-1970), un nombre sans cesse croissant d'équipes de chercheurs s'intéresse aux structures, et aux propriétés thermodynamiques, des phases adsorbées sur le graphite, ceci aux moyens de techniques de plus en plus sophistiquées. Ce chapitre poursuit deux objectifs : celui de rappeler les résultats expérimentaux essentiels à une compréhension des phénomènes que nous serons à même de mettre en évidence dans le cas de la coadsorption, mais aussi (et surtout) celui d'éprouver les qualités, et les défauts, de l'appareil d'adsorption que nous avons construit. En effet, il ne pouvait se trouver de meilleure référence pour étalonner et tester la reproductibilité de nos propres expériences. Le lecteur, averti de nos intentions, ne devra donc pas s'attendre à de grandes découvertes ici, quoique

- 2 - Les isothermes d'adsorption

a) Le krypton

Le krypton est le gaz dont l'adsorption sur graphite à probablement fait l'objet de l'investigation la plus détaillée (Thomy et Duval, 1969, 1970, 1981 ; Lahrer, 1974 ; Butler et coll., 1979 ; Chin et Fain, 1977). La figure IV.1 présente l'isotherme d'adsorption du krypton sur graphite exfolié à 77,35 K d'après Thomy et Duval (1969). C'est une isotherme à marches verticales dont cinq au moins sont visibles à 77 K ; l'allure asymptotique avec la pression de vapeur saturante fait dire que l'on a un nombre infini de couches. Ce type de courbe traduit une adsorption couche par couche jusqu'à la phase solide tridimensionnelle. C'est parce que la structure du graphite est compatible avec la structure (cfc) d'un plan (111) du krypton solide qu'un tel phénomène est possible ; on dit que l'on a affaire ici à un "mouillage parfait" du krypton sur le graphite.

L'examen attentif de la première marche (figure IV.2) et de son palier laisse apparaître un accident ($p \sim 0,03$ Torr) qui correspond à une compression de la couche adsorbée en deça, la monocouche de krypton est parfaitement commensurable au substrat graphitique (de paramètre 4,26 Å) ; au-delà, les atomes constituant la couche adsorbée sont délocalisés

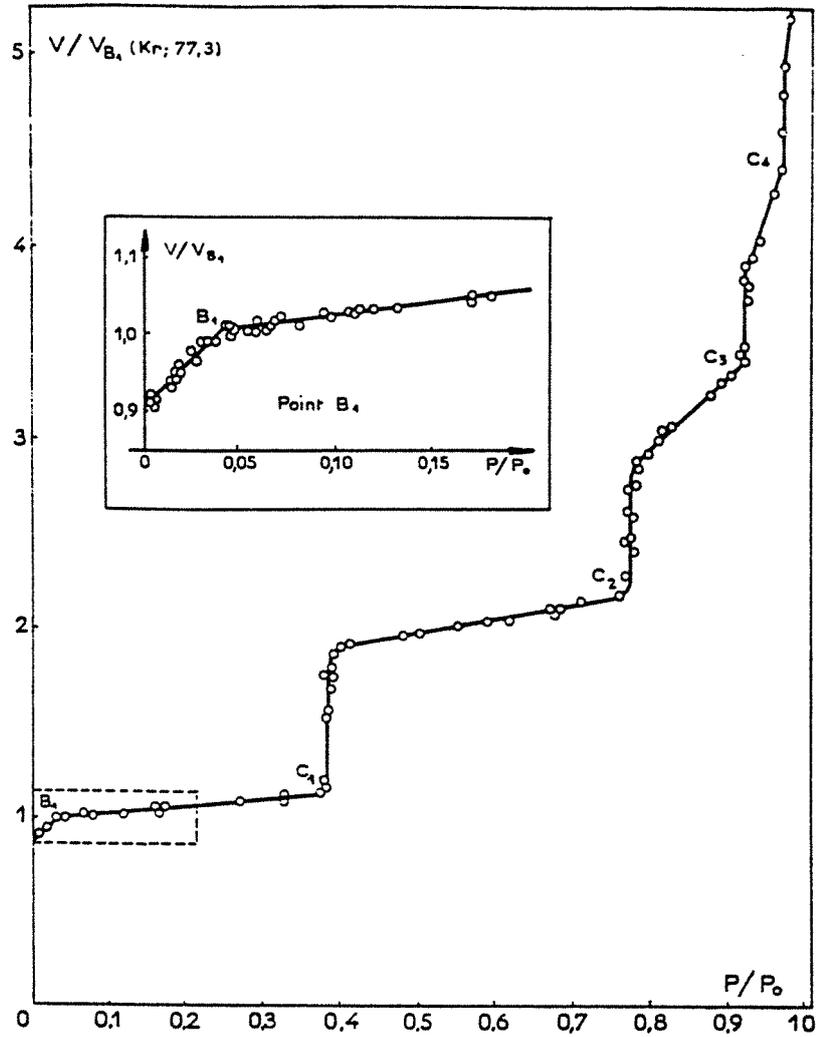


Figure IV.1 : Isotherme d'adsorption à 77, 3 K, de krypton sur graphite exfolié ($p_0 = 1,75$ Torr)
 in : "A. Thomy et X. Duval, J. Chim. Phys. 66, (1969), 1966".

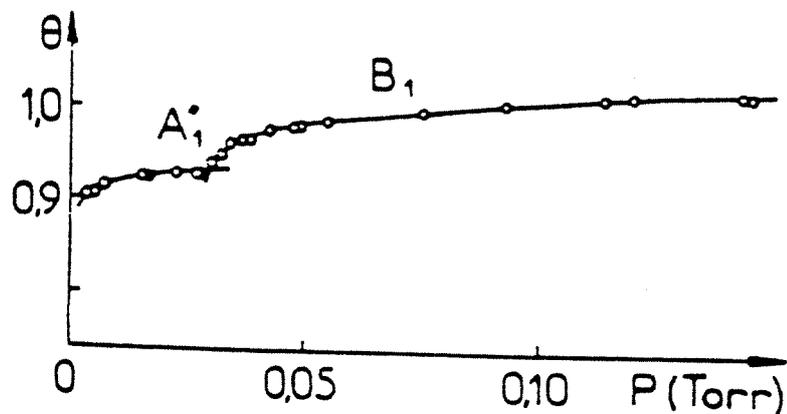


Figure IV.2 : Détail de l'accident sur le palier de l'isotherme d'adsorption de krypton sur graphite exfolié. Cet accident est la marque de la transition "localisé-délocalisé" (voir le texte). D'après J. Reigner (1974).

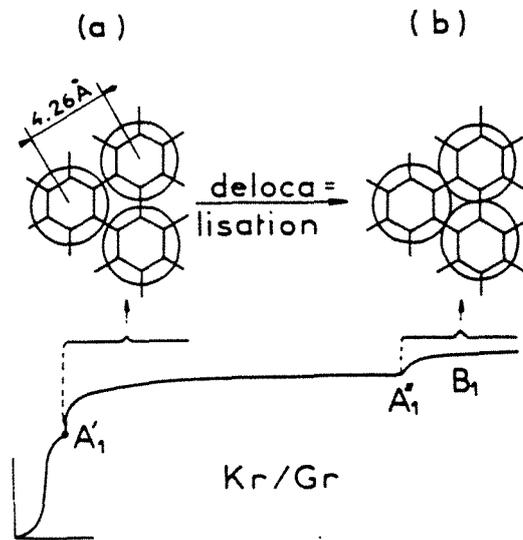


Figure IV.3 : Représentation schématique du mécanisme de la transition "localisé-délocalisé" (cf fig. IV.2) dite encore "commensurable-incommensurable". in A. Thomy, J. Reigner et X. Duval, Surf. Sci. Rep. 1, (1981), p. 30.

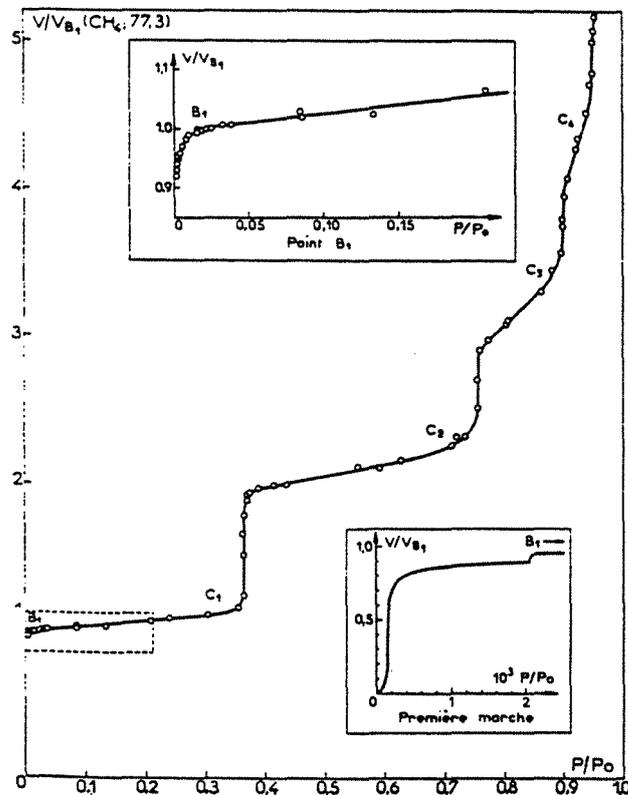
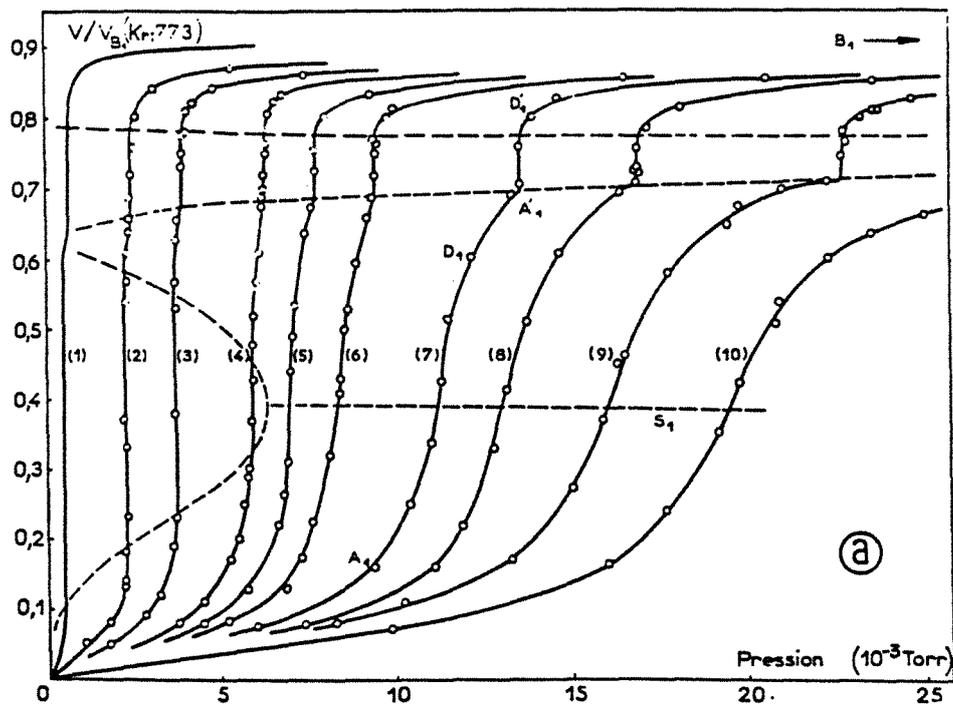
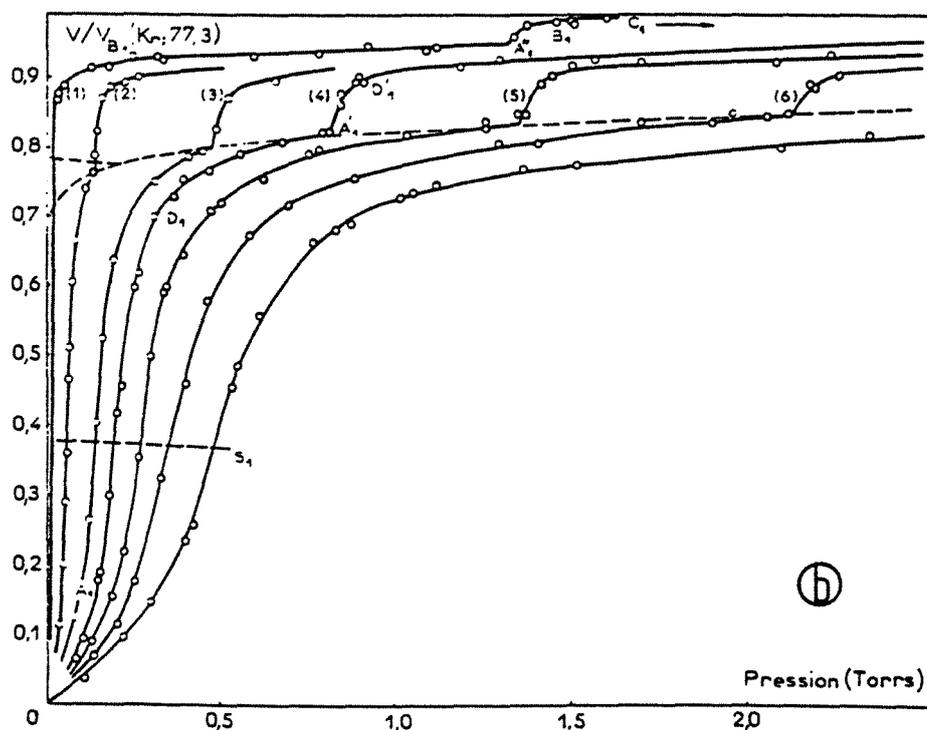


Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption à 77,3 °K de méthane sur graphite exfolié ($p_0 = 9,4$ Torr)

in : A. Thomy et X. Duval, J. Chim. Phys. 67 (1970), 286.



— Isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié. Formation de la première couche.
 (1) 77,3 °K; (2) 82,4 °K; (3) 84,1 °K; (4) 85,7 °K; (5) 86,5 °K; (6) 87,1 °K; (7) 88,3 °K; (8) 89,0 °K; (9) 90,1 °K; (10) 90,9 °K.



Isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié. Formation de la première couche.
 (1) 90,1 °K; (2) 96,3 °K; (3) 101,1 °K; (4) 103,0 °K; (5) 105,1 °K; (6) 106,8 °K; (7) 108,7 °K.

Figure IV.5 : Diagramme de phase expérimental de la première couche du krypton sur graphite exfolié

- a - expériences de 77 K à 91 K

- b - expériences de 90 K à 109 K

in : A. Thomy et X. Duval, J. Chem. Phys. **68**, (1970), 1101.

par rapport aux puits de potentiel du graphite. Le paramètre de maille de la couche se rapproche de celui d'un plan (111) du cristal cfc du krypton solide (4,06 Å). Toutefois, la relaxation bidimensionnelle due à la diminution de la moitié des forces normales à la couche modifie cette dernière valeur. Le calcul indique une distance Kr-Kr de 4,14Å (B. Mutaftschiev, 1976) alors qu'un traitement graphique par le point B (Thomy, 1968) donne un écart de 4,12Å. On donne à cet accident le nom de "transition commensurable-incommensurable" ou "transition localisée-délocalisée", la situation correspondante est représentée sur la figure IV.3.

b) Le méthane

L'isotherme d'adsorption multicouche du méthane (Thomy, 1968) est représenté sur la figure IV.4. Les remarques quant à l'allure et au mouillage sont les mêmes que pour le krypton. Il n'y a pas là de surprise puisque le méthane est très voisin du krypton (quasi-sphérique, non polaire, taille équivalente) et cristallise aussi dans le système cfc. Il est à noter que le paramètre du CH₄ solide est de 4,26Å (comme le graphite) ce qui laisse à penser que la monocouche de méthane puisse être parfaitement commensurable. En fait, de fines études de diffraction de RX ont montré que la monocouche était légèrement incommensurable dilaté (4,30 Å, soit 1 % d'incommensurabilité).

- 3 - Diagrammes de phase

On présente un réseau expérimental d'isothermes du krypton (fig. IV.5 d'après Thomy et al., 1970). Les limites indicatrices des différentes "phases" y sont reportées (gaz, liquide, solide). Elles sont données qualitativement d'après l'allure des courbes. Il est à noter que depuis les travaux de Thomy, de tels diagrammes ont été plusieurs fois reproduits. Des points de détail ont pu en être discutés notamment la température triple bidimensionnelle du krypton (autour de 85 K). Point triple dont l'existence même est parfois contestée (Butler et coll., 1979) en même temps que l'existence d'un domaine de coexistence gaz (2D) - liquide (2D). Nous n'entrerons pas dans ces discussions qui ne concernent pas notre étude. Il reste clairement établi qu'à la température à laquelle ont été réalisées les expériences de coadsorption (77,35 K) la condensation du krypton en phase pure est du premier ordre (transition gaz (2D) - solide (2D)) et celle du méthane, du deuxième ordre (gaz (2D), fluide (2D) surcritique), suivie de la cristallisation d'une phase 2D cristalline. Pour ce dernier, nous n'avons pas reproduit de diagramme de phase, même schématique car il n'existe pas de travaux expérimentaux homogènes définissant sans contestation les limites des

phases. Nous nous en tiendrons pour notre part à la valeur de 69 K (Thomy, 1970) pour la température critique (2D), en sachant qu'elle reste fortement discutée.

- 4 - Paramètres thermodynamiques

On rappelle les équations thermodynamiques qui sont établies à θ constant dans le cas où il n'y a pas de changement de phase dans le domaine de température exploré.

Si on se réfère à un état standard qui est l'état du gaz sous sa pression de vapeur saturante (p_0) à la température considérée, on a :

$$RT \ln p/p_0 = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IV.1})$$

où

- p est la pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée
- ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie différentielles de la phase adsorbée par rapport à l'état standard défini ci-dessus.

on a :

$$\Delta H = -(q_{st} - q_c) = \left[\frac{\partial \ln p/p_0}{\partial (1/RT)} \right]_{\theta} \quad (\text{IV.2})$$

avec

- q_{st} , chaleur isostérique d'adsorption
- q_c , chaleur de condensation

Dans les intervalles de température où on peut écrire la loi de Clapeyron, on a :

$$\ln p = -A/T + B \quad (\text{IV.3})$$

Si on compare cette équation à celle de la pression de vapeur saturée de la phase condensée tridimensionnelle,

$$\ln p_0 = -A_0/T + B_0 \quad (\text{IV.4})$$

on obtient :

$$\Delta H = -R(A - A_0) = +1,987(A - A_0) \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -R (B - B_0) = -1,987 (B - B_0) \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

La chaleur q_{st} qu'on peut calculer à l'aide de l'éq. (IV.2) est à ce moment constante et égale à :

$$q_{st} = 1,987 A \text{ cal mol}^{-1}$$

- 5 - Nos résultats

Ce petit chapitre poursuit deux objectifs. D'abord nous confrontons nos résultats avec ceux de la littérature, c'est ce que nous pourrions appeler la caractérisation de l'appareil d'adsorption. Puis à partir de ces résultats, nous caractérisons notre échantillon. Les figures IV.7 à IV.10 donnent l'isotherme multicouche du krypton et du méthane sur le graphite exfolié en coordonnées normales (IV.7 et IV.8) ou logarithmique (IV.9 et IV.10). On donne sur les tableaux n° IV.2 et IV.3, les valeurs des pressions de marches d'après des références classiques et nos valeurs avec une incertitude de reproductibilité. Il est aisé de constater dès à présent que nos valeurs sont tout à fait satisfaisantes, et, qui plus est, que le mode "automatique" de procédure permet une répartition équilibrée des points ne pouvant laisser passer un accident significatif sur le tracé.

Les figures (IV.11 - 12) et (IV.13 - 14) où ont été représentées les deux premières couches d'adsorption sont un bon exemple de la précision et de la bonne reproductibilité des expériences (voir légendes de ces figures). Nous avons jusque là présenté les résultats en normalisant la quantité adsorbée de façon que les plateaux des différentes isothermes se superposent. Cette normation est inévitable dans la mesure où (comme nous l'avons déjà signalé) la surface spécifique de l'échantillon peut être modifiée. Cette normation est liée inévitablement à la notion de monocouche sur laquelle nous reviendrons au paragraphe suivant. Par contre, nous n'avons pas appliqué de telle normation sur les figures suivantes, représentant en détail la première couche telle que nous l'avons obtenue, sur le même échantillon à divers moments (mais dans les mêmes conditions). En plus de la variation de la quantité adsorbée sur le plateau, on note une variation de l'allure de la partie verticale de la marche du krypton (cf. figure IV.12). En effet, un accident apparaît (que l'on n'attendait pas !) aux environs du troisième tiers de la marche, c'est l'histoire mouvementée de cet accident, que nous tenterons d'exposer la tête froide au paragraphe IV.7.

On peut à partir des figures IV.14 et IV.15 comparer la pente de la première marche du krypton (fig. IV.14) et du méthane (fig. IV.15) adsorbés sur graphite. La marche

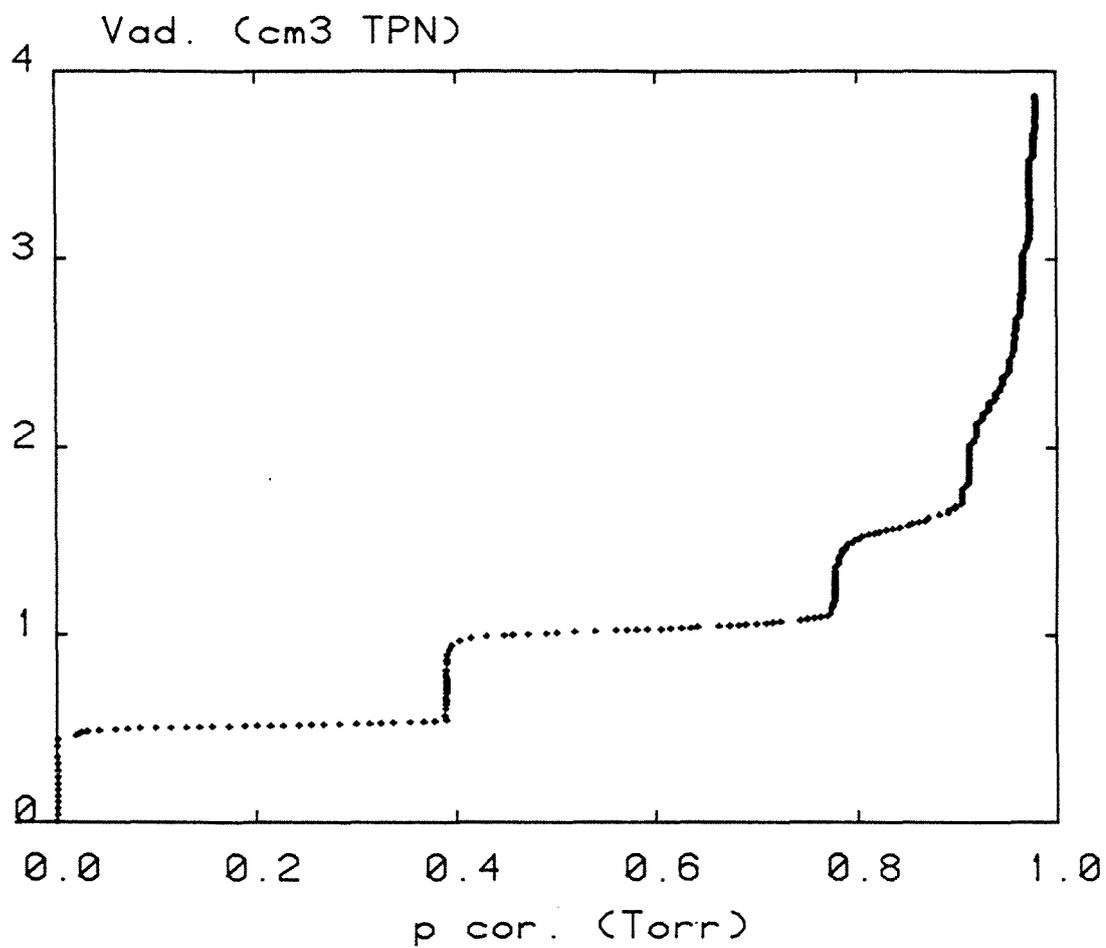


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur graphite exfolié.
Expérience réalisée en mode automatique sur l'appareil FATIMA.

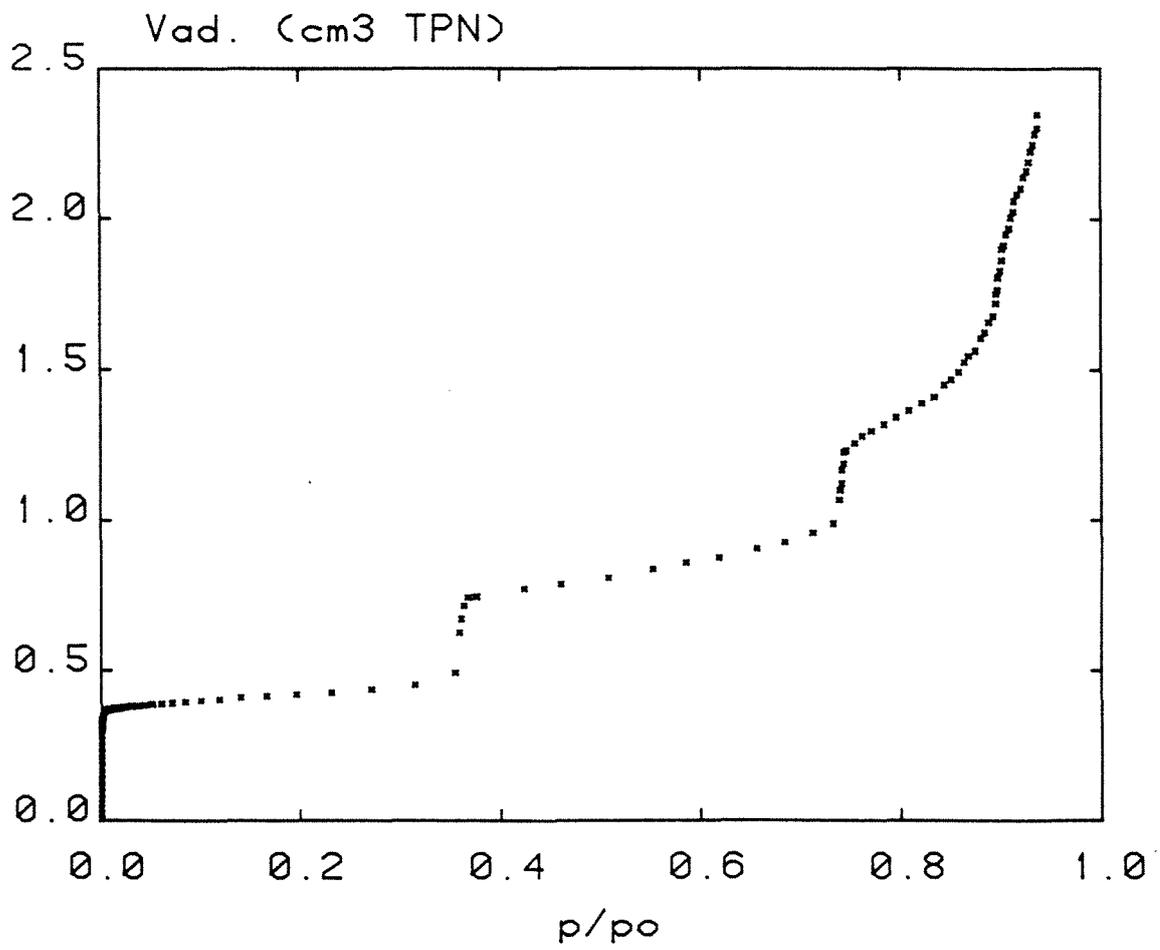


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K, du méthane sur graphite exfolié.
Expérience réalisée en mode automatique sur l'appareil FATIMA.

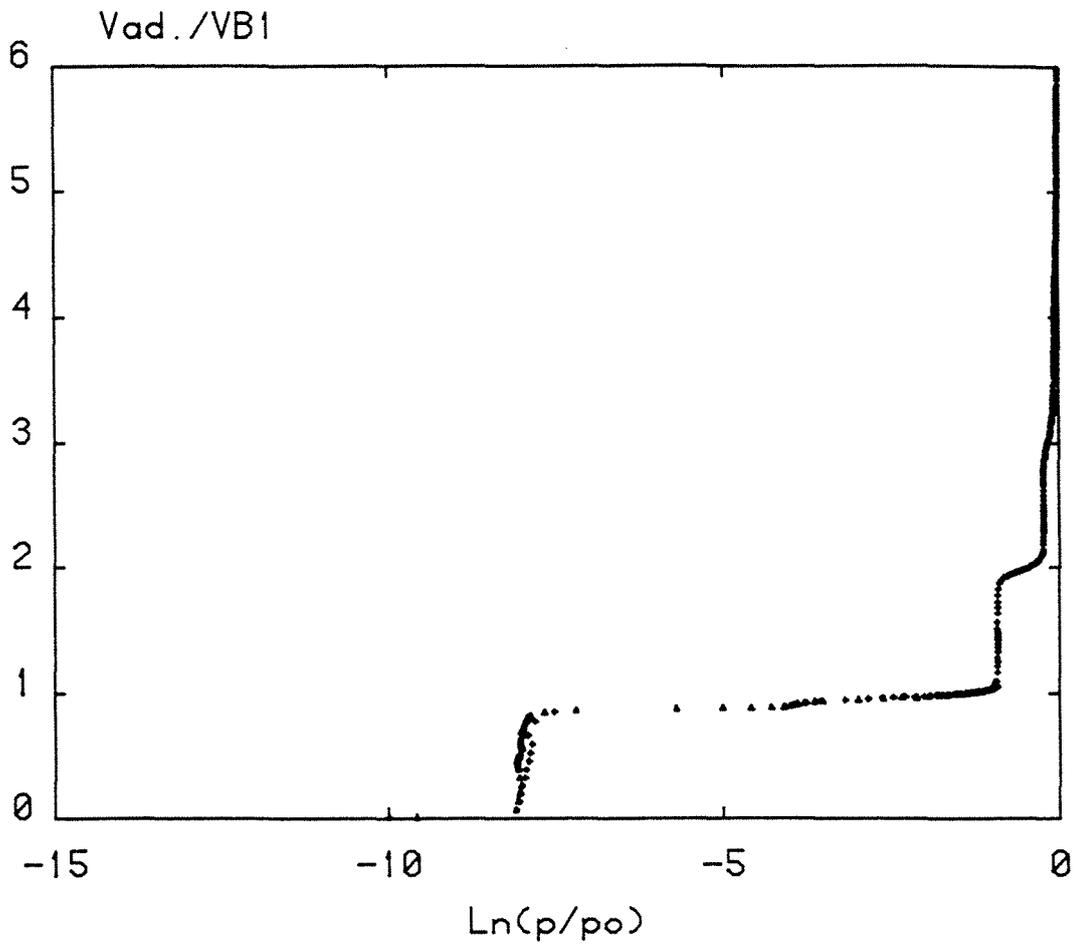


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur graphite exfolié, en coordonnées logarithmiques et en fraction de monocouche.

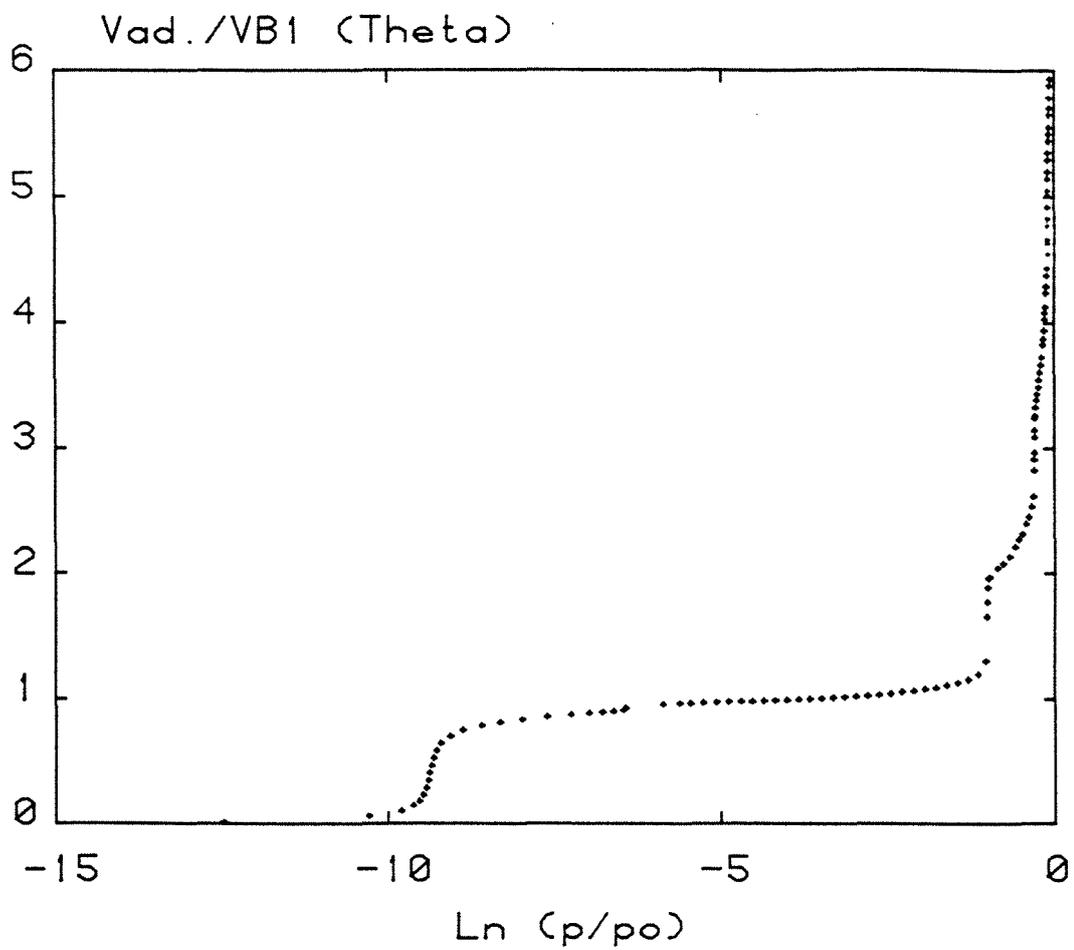


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K, du méthane sur graphite exfolié. Expérience réalisée en mode automatique sur l'appareil FATIMA et représentée en coordonnées logarithmiques et en fraction de monocouche.

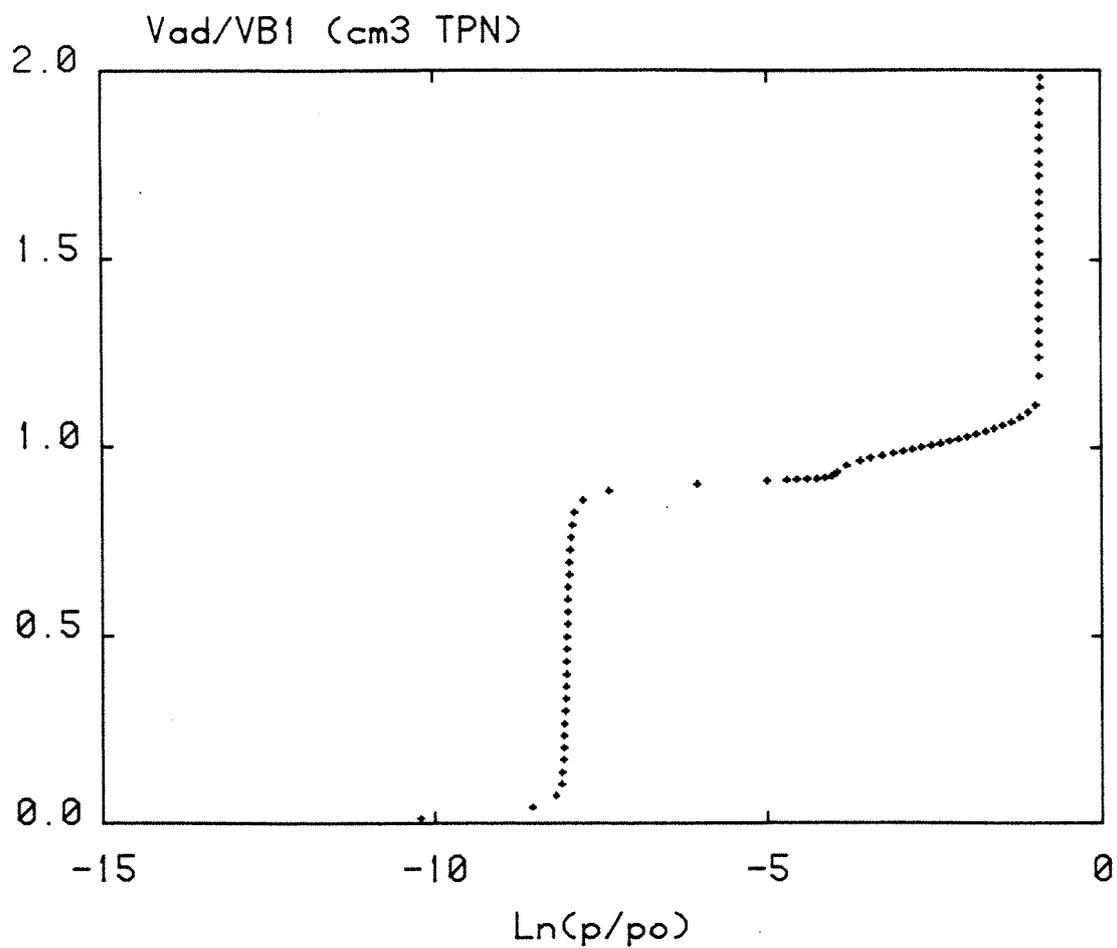


Figure IV.11 : Détail de la première et deuxième marche de l'isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur graphite exfolié. On voit comment avec le mode automatique d'incrémentations des points expérimentaux l'accident de la transition commensurable-incommensurable est mis sans conteste en évidence.

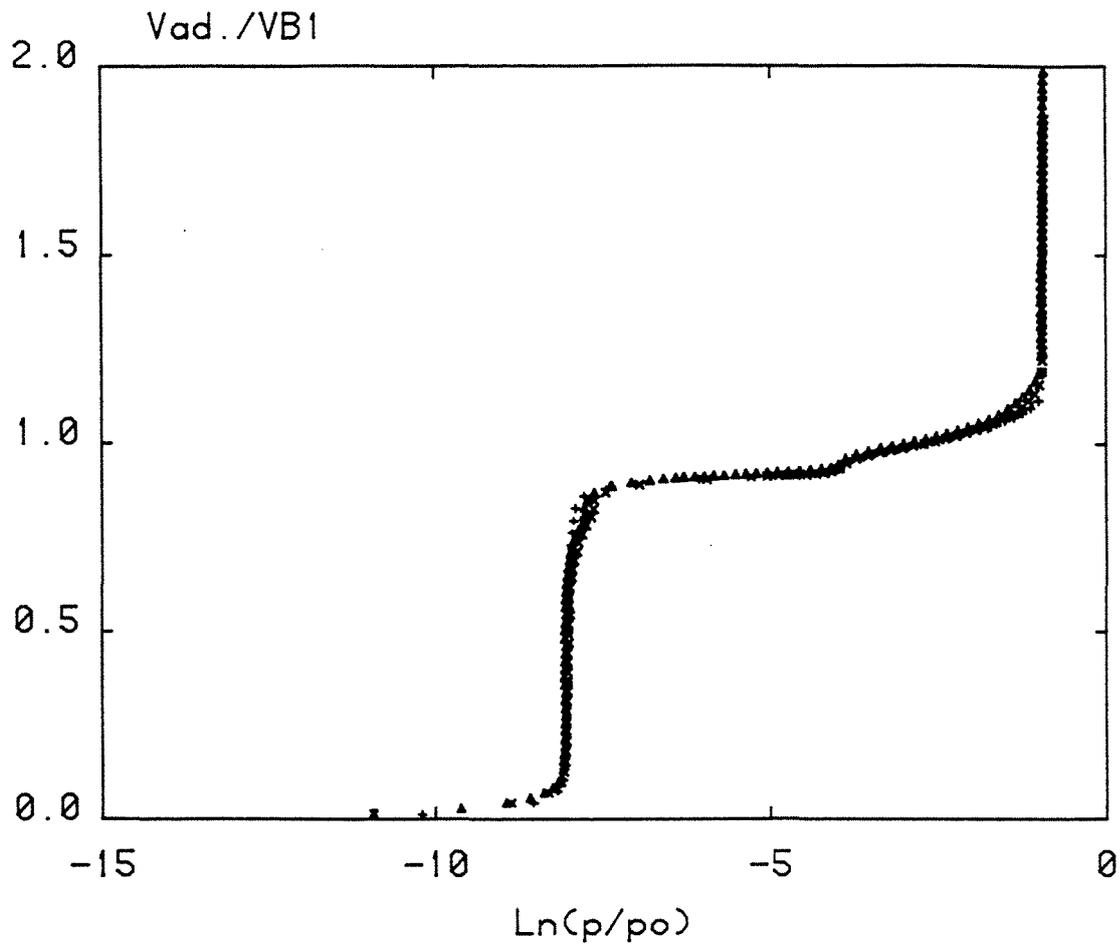


Figure IV.12 : Détail de la première et deuxième marche de l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du krypton sur graphite exfolié, mais pour trois expériences superposées. La reproductibilité est excellente sauf dans la partie supérieure de la marche (voir texte et paragraphe IV.7).

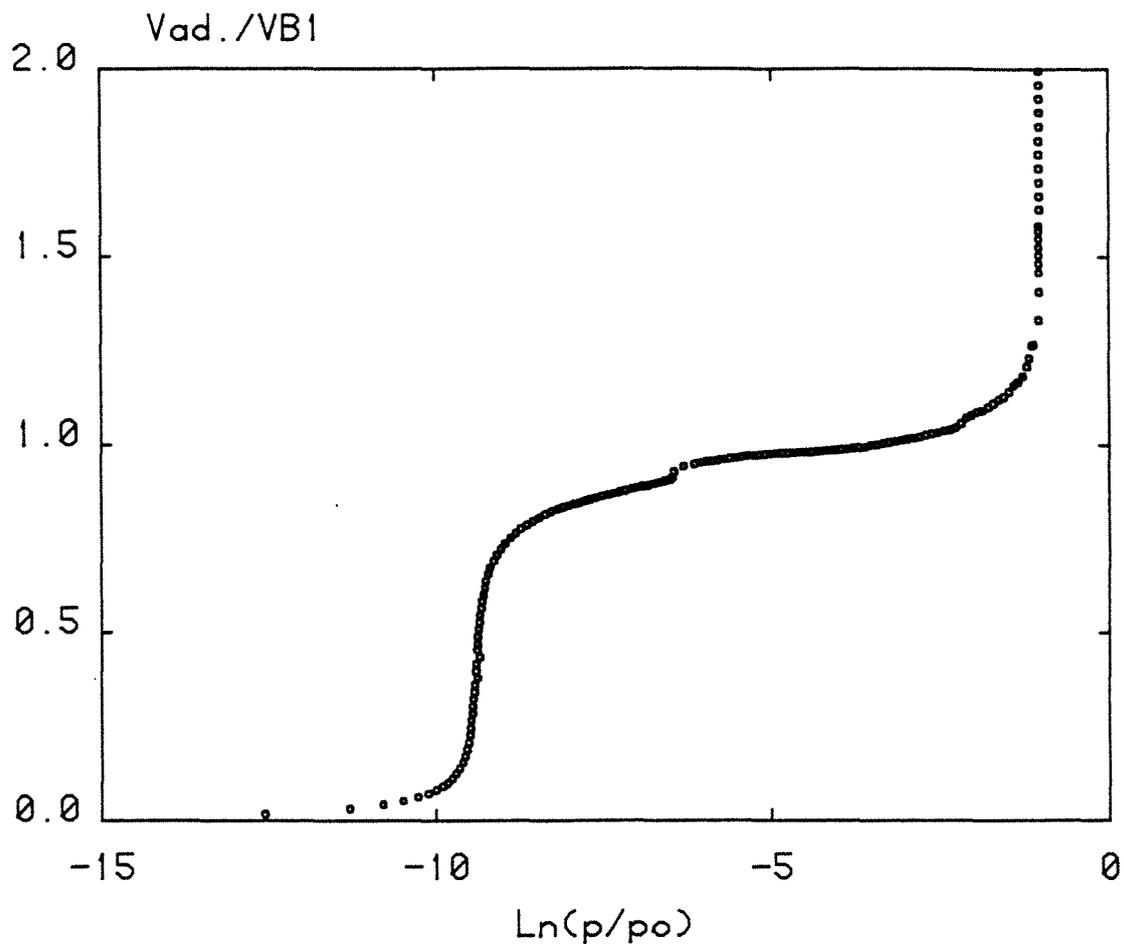


Figure IV.13 : Première et deuxième marche de l'isotherme d'adsorption 77, 35 K du méthane sur le graphite exfolié. On note la transition liq(2D) - sol(2D) à $\ln(p/p_0) = -6,5$. On discerne aussi un accident au pied de la deuxième marche. Cet accident n'étant pas parfaitement reproductible, il n'en est pas fait mention ailleurs.

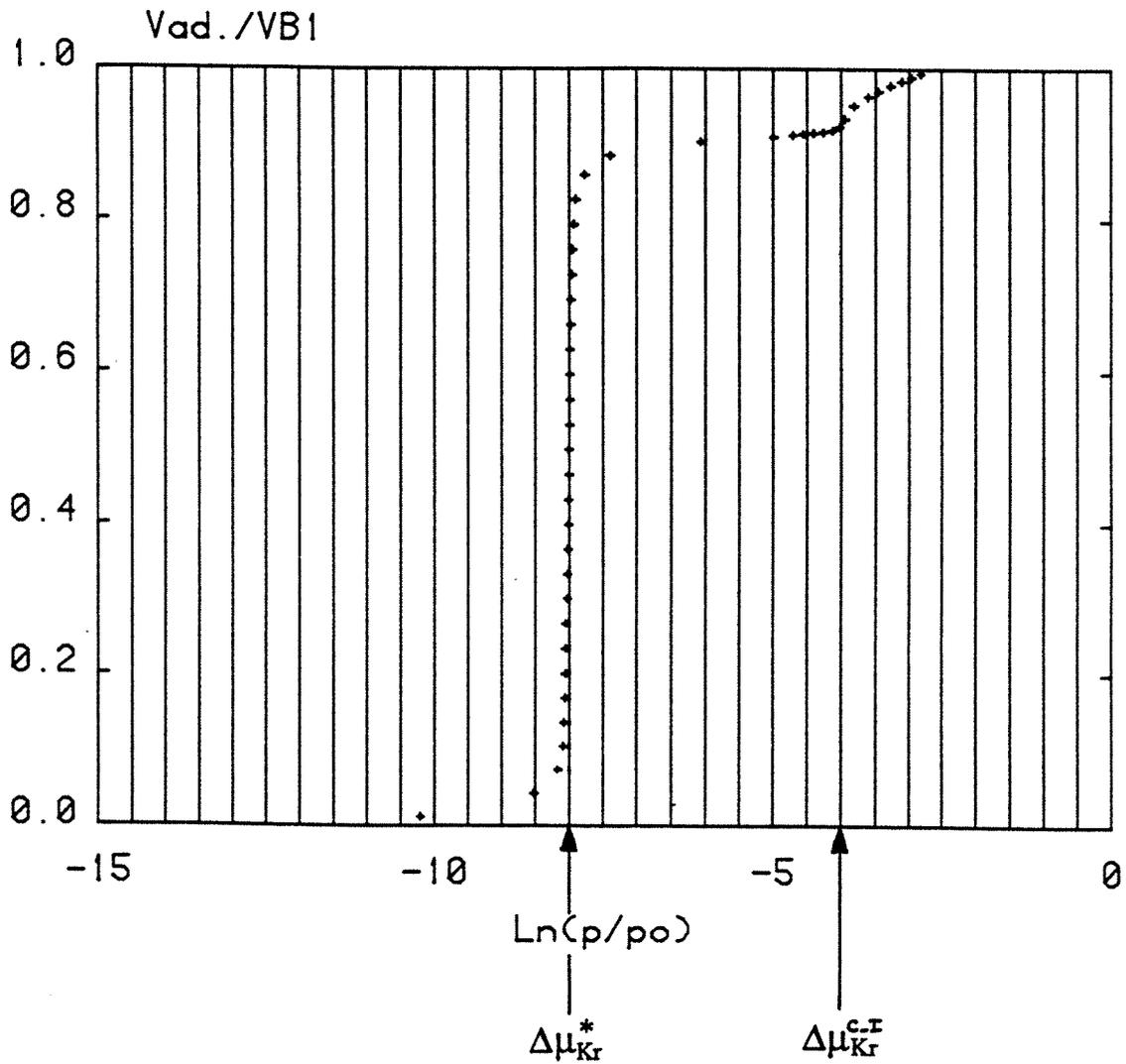


Figure IV.14 : Détail de la première marche de l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du krypton sur le graphite exfolié réalisée avec l'appareil FATIMA. On note sur cette figure les valeurs de référence pour la pression de 1ère marche et la transition commensurable-incommensurable, soit :

$$-\Delta\mu_{Kr}^*/kT = -8$$

$$-\Delta\mu_{Kr}^{c-I}/kT = -4$$

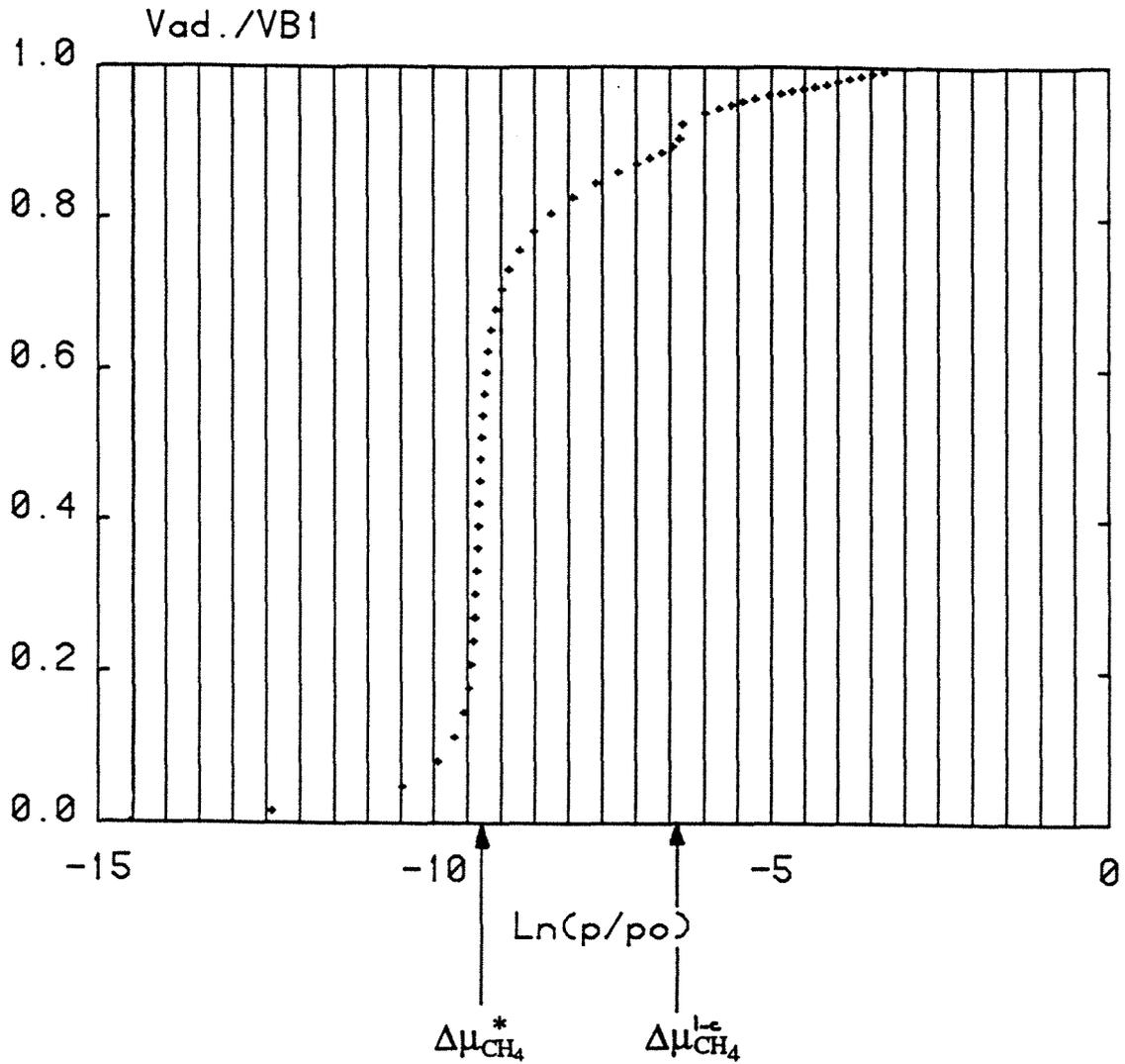


Figure IV.15 : Détail de la première marche de l'isotherme d'adsorption à 77, 35 K du méthane sur le graphite exfolié réalisée avec l'appareil FATIMA. On note sur cette figure les valeurs de références pour la pression de 1ère marche et pour la transition liquide(2D) - solide (2D), soit :

$$-\Delta\mu_{CH_4}^*/kT = -9,32$$

$$-\Delta\mu_{CH_4}^{l-c}/kT = -6,35$$

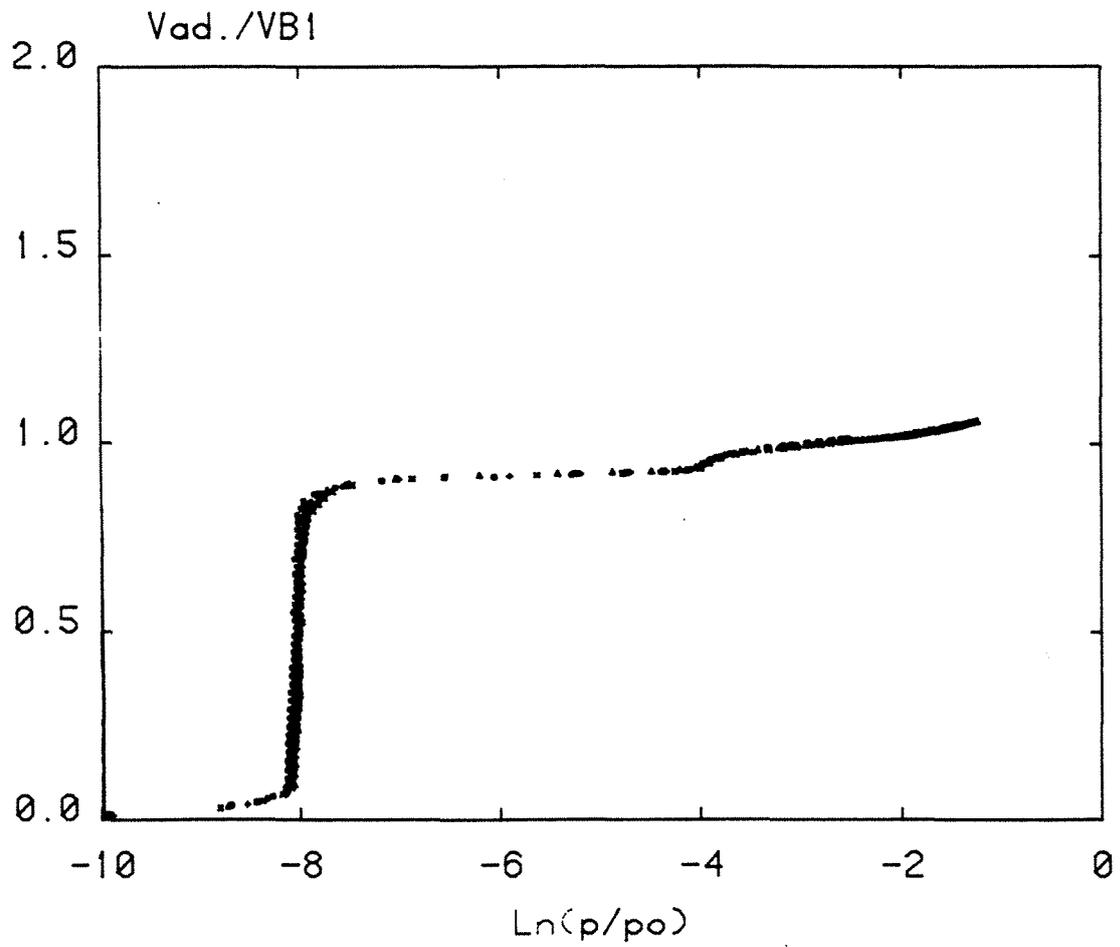


Figure IV.16 : Détail de la première marche de l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du krypton sur graphite exfolié. Démonstration de la reproductibilité par juxtaposition de 6 expériences.

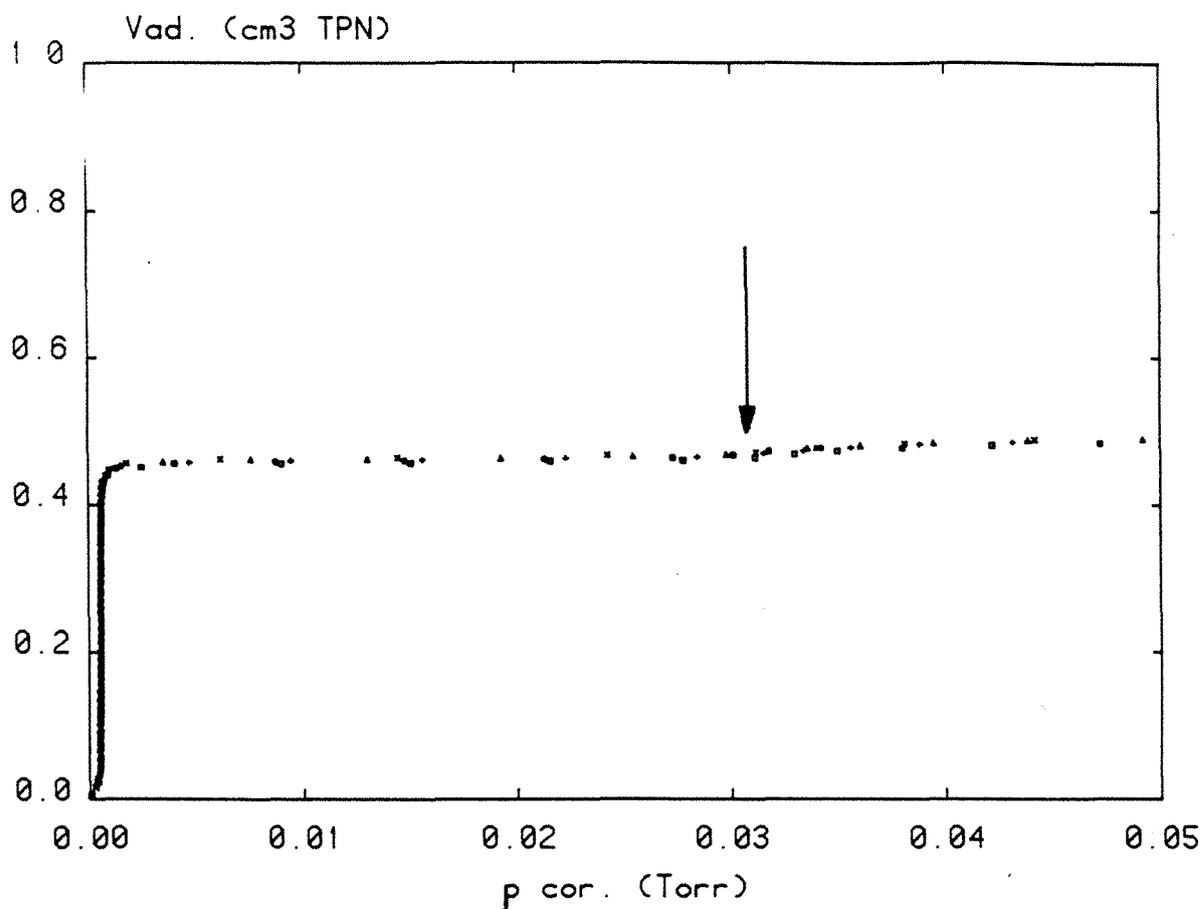


Figure IV.17 : Détail de la première marche de l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du krypton sur graphite exfolié. Démonstration de la reproductibilité par juxtaposition de 6 expériences, détail du plateau. La flèche indique la transition commensurable - incommensurable. On peut remarquer (cf fig. IV.16) qu'une représentation logarithmique des pressions (c'est-à-dire en potentiel chimique) est mieux adaptée pour mettre en évidence les accidents.

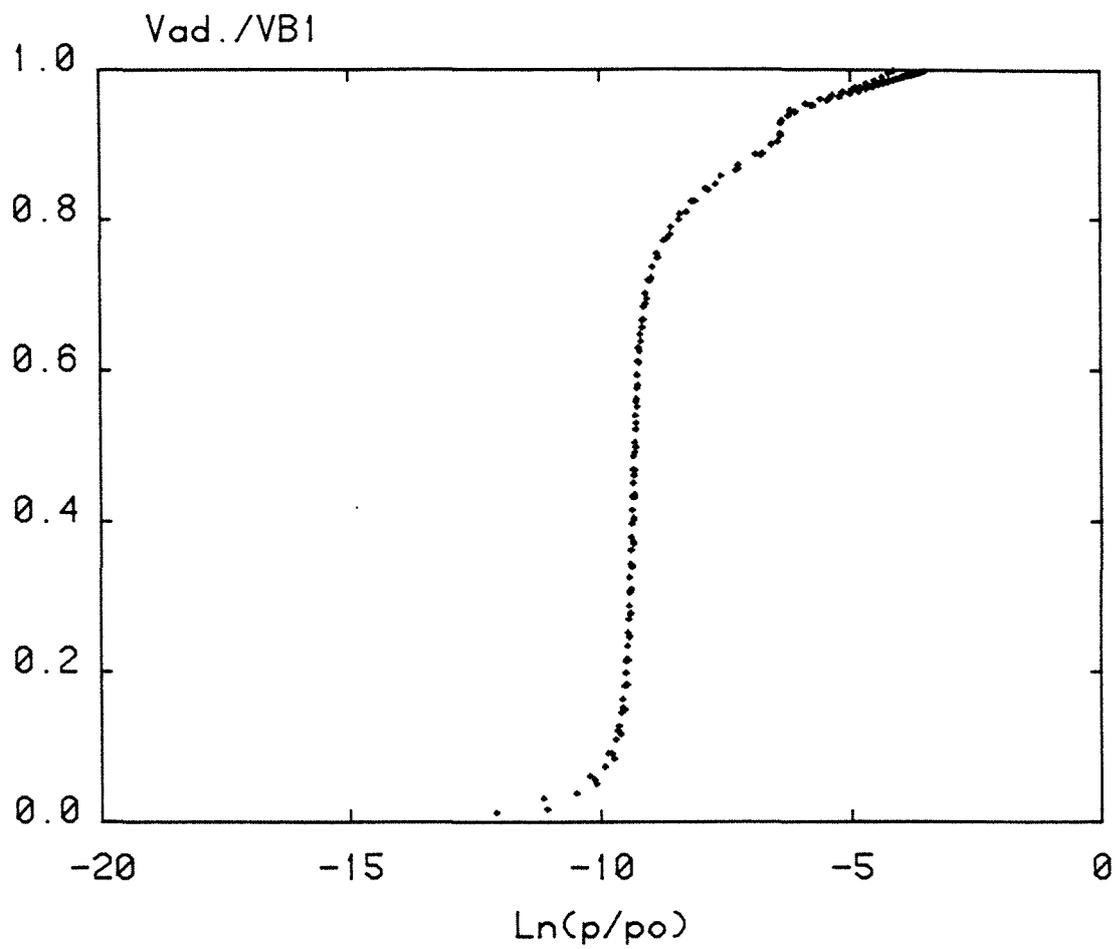


Figure IV.18 : Détail de la première marche de l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du méthane sur la graphite exfolié : démonstration de la reproductibilité par juxtaposition de trois expériences.

de l'isotherme du krypton apparait quasi-verticale, la très légère pente observée est rectiligne, elle est attribuable à un gradient thermique appliqué à la cellule porte-échantillon. Cet aspect confirme que l'on a bien une transition du 1^{er} ordre. Dans le cas du méthane, la pente de l'isotherme est plus importante, et surtout elle n'est pas rectiligne (allure en "S"), c'est la signature d'une transition du deuxième ordre (ou ordre supérieur).

On montre sur les figures IV.16, IV.17 et IV.18 la reproductibilité de nos expériences. Cette reproductibilité est indispensable pour pouvoir estimer la valeur d'une monocouche de gaz adsorbé.

- 6 - Qu'est ce qu'une "monocouche" ?

Le concept physique de monocouche est une notion subtile dont le maniement impose l'emploi de pincettes. Si l'on se réduit à notre cas du graphite, on peut a priori proposer deux types de monocouches. La première correspondrait, partant du diamètre de l'atome adsorbé, au nombre maximum de molécules dans l'arrangement le plus compact. Cette vision serait simple si le "diamètre" d'un atome n'était pas une vue de l'esprit, liée à l'angle sous lequel on voit ce même atome. Il suffit pour s'en convaincre de voir combien les méthodes expérimentales de calcul du rayon atomique donnent de résultats du paramètre de maille de la couche adsorbée différents. Nous avons déjà abordé ce problème au paragraphe I-2-a dans le cas particulier du paramètre de maille de la couche adsorbée. La deuxième solution est inspirée par la notion de commensurabilité de la couche adsorbée, c'est-à-dire le cas où les atomes sont localisés sur un puits de potentiel du graphite. Définir dans ce cas une monocouche revient à dénombrer les puits de potentiel de la surface. Dans le cas du graphite, le nombre de molécules adsorbables de manière commensurable correspond au nombre de sites divisé par 3 (modèle de Pott à 3 états) pour des raisons d'encombrement stérique. Cette deuxième méthode a l'avantage d'éliminer l'ambiguïté sur la taille de l'adsorbant et introduit pour le calcul un seul paramètre (a priori invariable) qui est le paramètre de réseau de l'adsorbant. En fait, le problème posé à l'expérimentateur est de se donner un critère (le plus objectif possible) lui permettant de déterminer le point de complètement de la monocouche. La théorie indique que ce point se trouve au milieu du plateau rectiligne de la marche, point où il y a autant d'adatomes adsorbés sur la couche d'adsorption que de trous dans cette même couche. On peut toutefois difficilement appliquer cette théorie dans la mesure où les pentes du plateau mesurées expérimentalement sont d'un ordre cent fois supérieur à celui des pentes calculées, l'écart étant provoqué par des phénomènes de condensation capillaire (B. Mutaftschiev, 1976). En fait, l'habitude a consacré l'usage

consistant à retenir le premier point de l'isotherme à partir duquel le plateau de l'isotherme apparaît rectiligne. Ce point est noté B_1 (Thomy, 1968). Il n'a jamais été démontré de façon stricte que ce point correspondait à la monocouche, il apparaît toutefois que c'est un critère (quand il est applicable) beaucoup plus fiable que la méthode BET pour calculer la surface d'un solide. Par ailleurs, son choix est consistant avec l'hypothèse de l'importance de la condensation capillaire. D'ailleurs, plusieurs arguments plaident en faveur de cette méthode, arguments que nous développons à partir de valeurs expérimentales mesurées.

Exemple :

masse de l'échantillon 43,8 mg

$V_{B1} = 0,520 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$

$V_{C-I} = 0,486 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$

Si l'on suit notre raisonnement, il est logique d'écrire :

$$\left(\frac{d_{Kr_i}}{d_{Kr_c}} \right)^2 = \frac{V_{B1}}{V_{C-I}} = 0,935$$

où : d_{Kr_i} est le paramètre du réseau bidimensionnel du Krypton incommensurable.

d_{Kr_c} est le paramètre du réseau bidimensionnel du Krypton commensurable (4,26 Å).

on en déduit : $d_{Kr_i} = 4,12 \text{ Å}$

Cette valeur est voisine des 4,14 Å que donne le calcul de la relaxation bidimensionnelle de la maille du plan (111) du krypton solide sur un substrat mathématiquement lisse (Mutaftschiev, 1976). Le deuxième argument est que le volume adsorbé V_{C-I} de krypton est pratiquement égal au V_{B1} du méthane sur le même échantillon. Le méthane étant sub-commensurable (à 1 % près), on a là, deux méthodes convergentes d'estimation de la monocouche commensurable sur le graphite. La surface occupée par une molécule est dans ce cas :

$$s = (\sqrt{3}/2)D^2 \quad (\text{avec } D = 4,26 \text{ Å})$$

d'où : $s = 15,716 \text{ Å}^2$

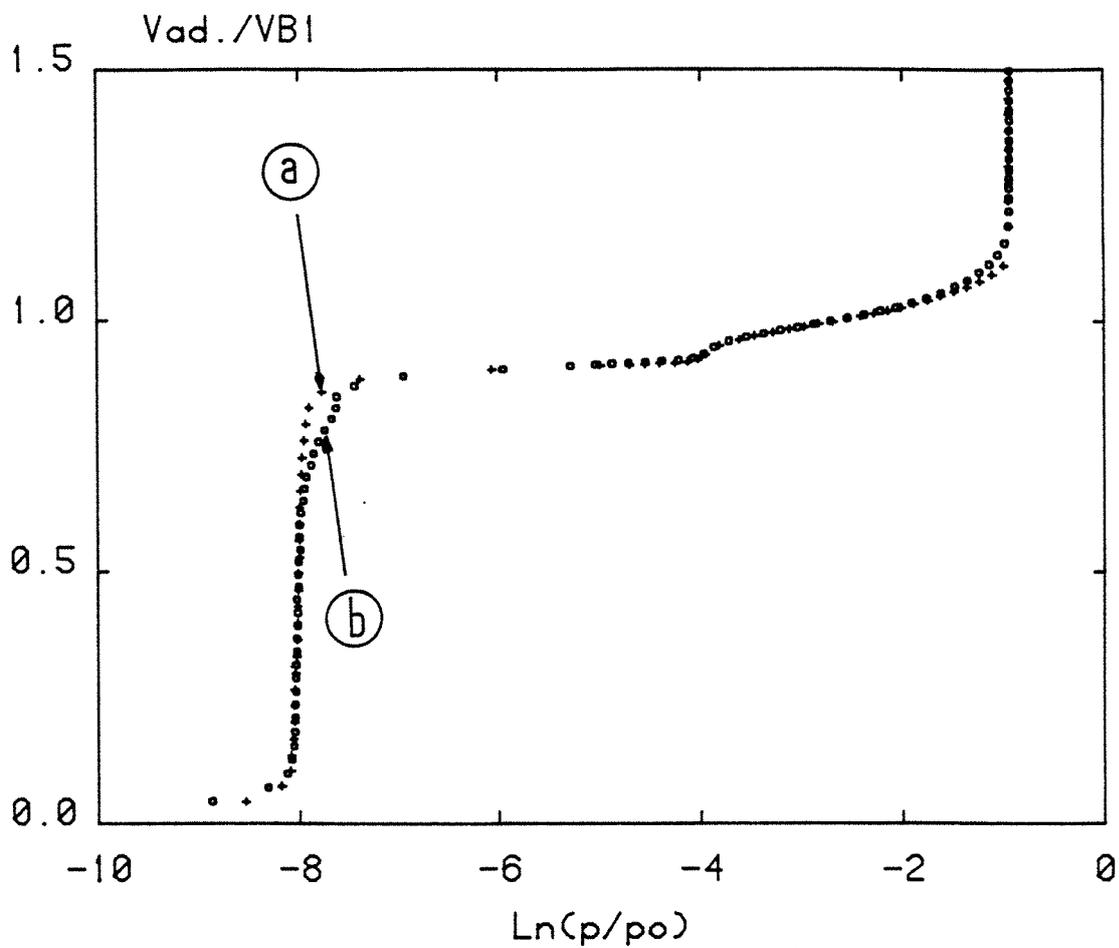


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur graphite exfolié, mise en évidence d'un décrochement dans la partie supérieure de la première marche.

* courbe a : isotherme de référence sans décrochement

* courbe b : isotherme obtenue sur le même échantillon après traitement et présentant un décrochement reproductible (voir texte).

On en déduit la surface de notre échantillon :

$$S_{ech} = 2,05 \text{ m}^2$$

et sa surface spécifique :

$$SS = 49,6 \text{ m}^2/\text{g}$$

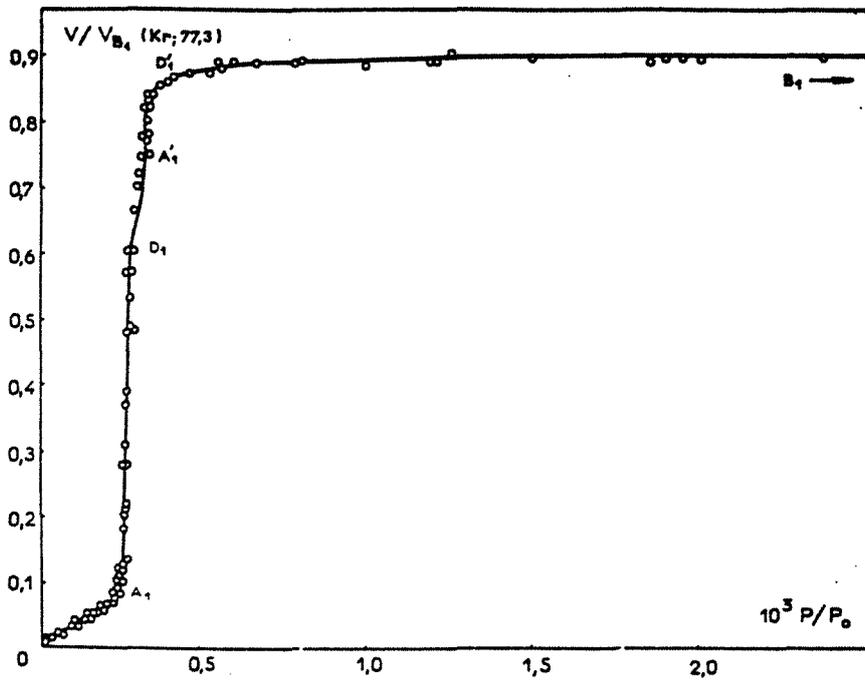
Tout aurait été simple si cette surface spécifique n'avait jamais varié. Or, nous avons signalé au chapitre II (par. I-1-c) que des brusques rentrées d'air avaient eu pour effet de recomprimer légèrement le graphite, diminuant ainsi sa surface spécifique. Ceci explique pourquoi nous présentons les résultats des films mixtes non pas en quantité adsorbée, mais en fraction de monocouche (V/V_{B1}), ou degré de recouvrement (θ). Les puristes y verront un artifice gênant pour l'interprétation sereine des résultats expérimentaux. C'est un reproche que nous ne contestons pas. Disons qu'une telle procédure était inévitable et que nous en tiendrons compte au moment des interprétations.

- 7 - L'affaire du décrochement.

a) Un peu d'histoire.

Revenons un moment sur le décrochement observé sur la courbe (b) de la figure IV.19 et avant d'en discuter une possible interprétation, rappelons les faits. Quand Thomy et Duval publient pour la première fois, en 1969, l'isotherme à marche du krypton sur le graphite à 77,3 K, le détail de la première marche montre clairement un décrochement (cf. fig. IV.20) débutant à $V/V_{B1} \approx 0,7$ et affectant entre un quart et un tiers de la partie verticale. La présence de cette sous-marche est citée par les mêmes auteurs dans le texte d'une publication ultérieure (1970). Enfin, elle est schématiquement représentée dans le diagramme de phase que nous avons reproduit sur la figure IV.5. Il est d'ailleurs instructif de noter que, sur ce diagramme, la température du point triple bidimensionnel est inférieure à 77 K. Quelques années plus tard, Larher (1974) publie un réseau d'isothermes équivalent, sur lequel ce décrochement n'apparaît plus, et où la $T_t(2D)$ est donnée égale à 85 K. Dans un article de revue, Thomy et coll. (1981) reprendront les résultats de Larher comme référence sur la $T_t(2D)$ du krypton sur le graphite, les isothermes qui sont alors représentées ne montrent plus trace de l'accident noté à 77,3 K (cf fig IV.21)

Avant d'aller plus loin, il est bon de rappeler que les isothermes que nous montrons (avec et sans accident), sont parfaitement reproductibles, que ce décrochement ne peut être attribuable à un quelconque canular expérimental et que, fait essentiel et nouveau,



— Isotherme d'adsorption à 77,3 °K, de krypton sur graphite exfolié. Partie de la première marche précédant le point B_1 .

Figure IV.20 : in : "A. Thomy et X. Duval, J. Chim. Phys. 66, (1969), 1966"

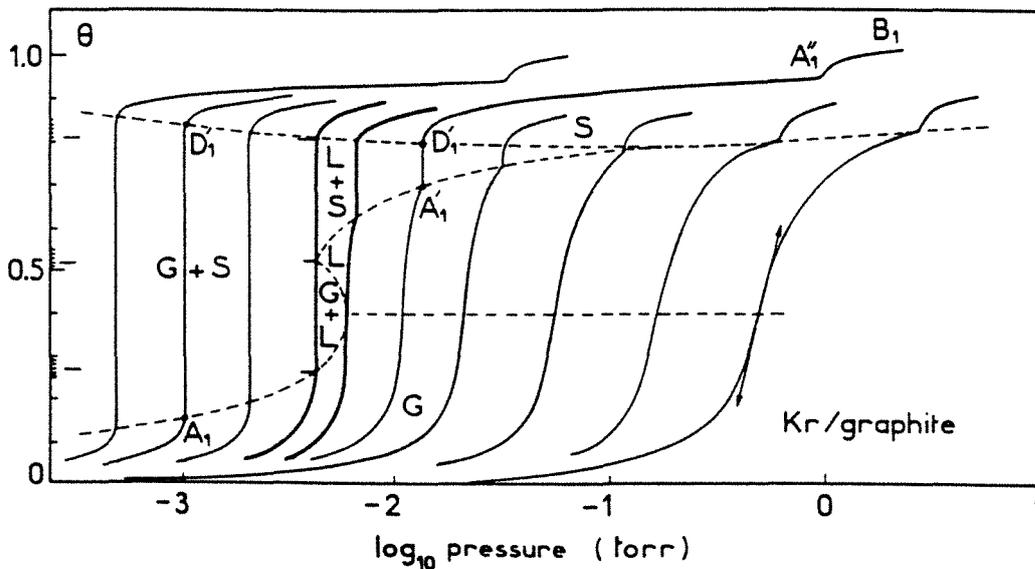


Figure IV.21 : Réseau expérimental d'isothermes entre 77,3° K et 108° K

in : "A. Thomy, J. Reigner, X. Duval, Surf. Scien. Rep., 1, (1981), p. 25".

elles ont été obtenues sur le même échantillon mais à des moments différents de son "histoire".

b) Une direction pour l'interprétation.

Risquons-nous à éliminer à priori l'interprétation basée sur une distribution énergétique des sites, qui laisserait entrevoir cette sous-marche comme une manifestation de l'hétérogénéité de la surface. L'argument majeur contre cette hypothèse est que (loi de Boltzmann oblige), si une hétérogénéité apparaît, dans une petite partie de la surface du graphite, elle doit logiquement correspondre à des sites de plus forte énergie, donc affecter le pied de la marche et non le haut.

C'est bien dans une autre direction qu'il faut chercher et revenons pour cela à ce que nous disions à propos de la définition d'une monocouche de krypton sur le graphite. Parce que le krypton est plus gros qu'une cellule du réseau du graphite, il ne peut occuper, quand la couche est compacte, qu'un puit de potentiel sur trois (cf fig. IV.22). on peut définir ainsi trois sous-réseaux d'importance équivalente. On parle d'un modèle de Pott à trois états (Domany et coll., 1978, 1982). Il est clair que, au début de la croissance de la couche bidimensionnelle, les trois sous-réseaux sont occupés en nombre équivalent. La quantité adsorbée augmentant, ces îlots croissent jusqu'à se toucher, délimitant sur leur lisière de véritables *joint de grains bidimensionnels*. Nous représentons sur les figures (IV.23 a) à de la simulation par la méthode de Monte-Carlo de ce phénomène (Lefort, 1987). On visualise ainsi plus clairement cet effet de blocage stérique. Partant du modèle de Pott à trois états, Bonissent et Mutaftschiev (1977) ont calculé le recouvrement à partir duquel le blocage doit mathématiquement apparaître, et il est troublant de constater qu'ils obtenaient $\theta = 2/3$, c'est à dire exactement la valeur à laquelle notre décrochement apparaît. A partir de là, la croissance de la couche ne peut continuer qu'au profit d'un sous réseau, et au dépend des deux autres. Il est logique de penser que c'est l'îlot le plus gros qui "mangera" les autres, cette croissance se poursuit jusqu'à ce que l'extension des lisières soit négligeable devant la taille des îlots.

c) Sur la schizophrénie du graphite.

Si nous retenons notre exposé ci-dessus comme explication plausible de la sous-marche, il n'en reste pas moins que nous restons perplexe sur le fait que ce décrochement puisse ou non apparaître suivant que le graphite aura été différemment (mal)traité. Nous l'avons déjà mentionné (cf chap. II, par. I-1-b), le plan graphitique est troué, et définit ainsi des sites de lisières. Selon que ces lisières sont en "bras-de-chaise" ou en "zig-zag", ces sites appartiennent respectivement à un seul sous-réseau, ou représentent équitablement les trois

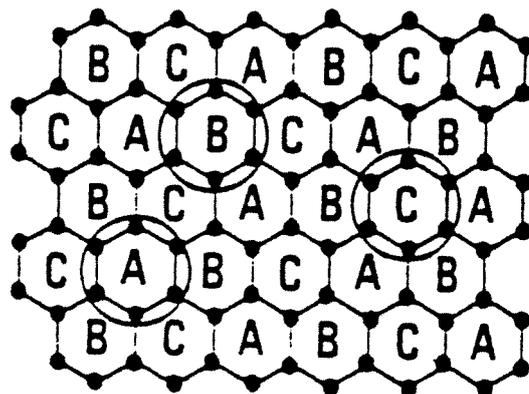


Figure IV.22 : Modèle de Pott à 3 états sur un réseau hexagonal. On a schématisé trois molécules occupant les trois sous-reseaux différents en correspondance avec le cas du krypton adsorbé sur le graphite.

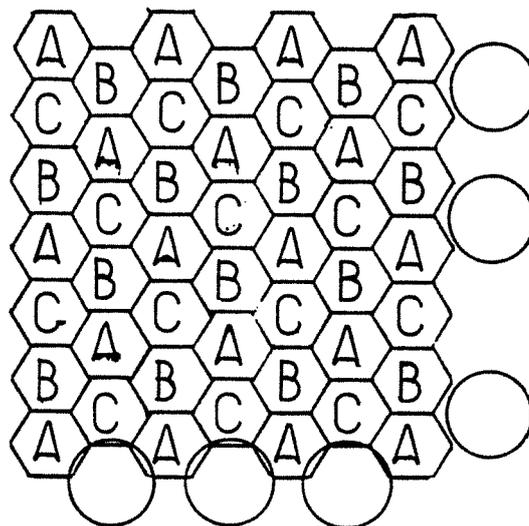


Figure IV.24 : Mise en évidence d'une différence d'essence entropique entre les lisières en bas de chaise et celles en zig-zag. Dans un cas, les molécules qui s'y adsorbent appartiennent au même sous réseau (le B sur la figure), dans l'autre, les trois sont équiprobables.

types (fig. IV.24). Si l'on se réfère à l'idée classiquement admise que l'adsorption débute sur les lisières, on peut émettre l'idée que le fait d'avoir l'un ou l'autre des types de lisières conditionne une disparité dans la répartition statistique des sous-réseaux et en conséquence, l'occurrence du fameux décrochement. Cette explication a toutefois le désagréable inconvénient d'être en totale contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique : "les différents chemins pris pour atteindre un équilibre ne changent pas l'état de cet équilibre".

d) Une conclusion provisoire.

C'est sur cette contradiction que nous laisserons (sur sa faim !) le lecteur quant à cet intéressant phénomène dont nous sommes persuadés qu'il est entropique. Nous manquons cruellement d'éléments pour conclure sur la validité de l'hypothèse. Il faudrait pour cela développer toute une étude systématique (différentes températures, paramètres d'étuvage etc...) et basée, si possible, sur d'autres méthodes d'analyses. Par manque de moyens d'abord, et parce que ce problème n'entre pas dans le cadre de notre travail, nous ne sommes pas allés plus loin quant à l'affaire du décrochement. Nous le verrons, il apparaît aussi dans les isothermes de films mixtes, mais nous n'y reprendrons pas la discussion.

II - ADSORPTION SUR MgO

- 1 - Etude bibliographique

a) Le Krypton

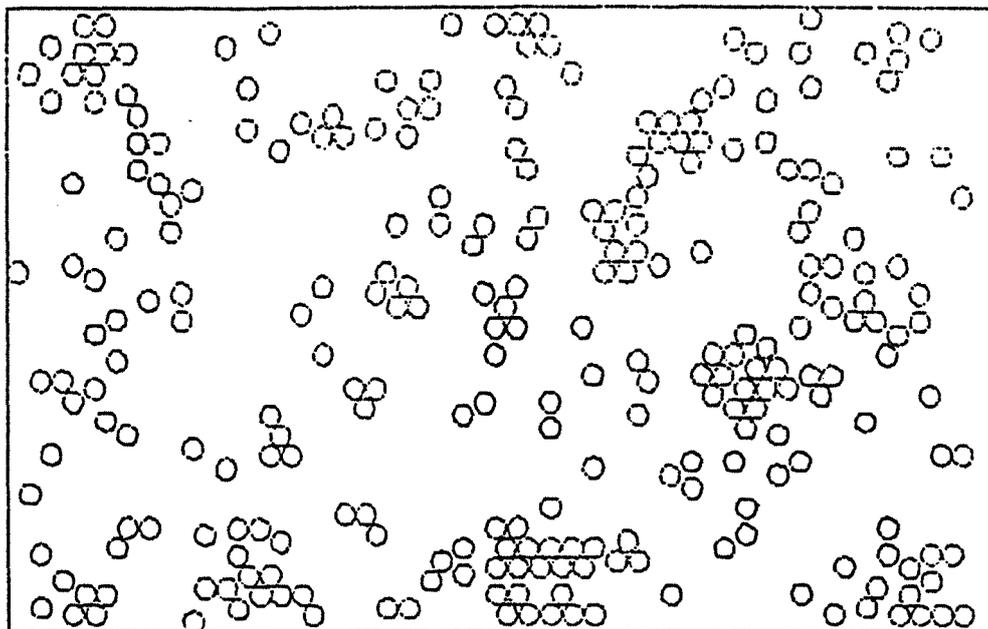
L'étude détaillée de l'adsorption de gaz sur la face (100) de l'oxyde de magnésium est récente. Les travaux concernant la caractérisation des phases bidimensionnelles adsorbées sur cette surface sont moins importants que sur le graphite et débutent en 1984, date à laquelle Coulomb et Vilches ont établi un mode de préparation de poudres homogènes bien caractérisées. Sur ce type d'échantillons, ces mêmes auteurs ont tracé des réseaux d'isothermes pour Ar, Kr et Xe. Le réseau du krypton, (cf fig. IV.25) tracé entre 67 K et 99 K pour la première marche et le pied de la deuxième, laisse apparaître trois phases : gaz, fluide, et solide. Le point critique (2D) déterminé à partir des pentes est : $T_c(2D) = 86,8 \pm 1$ K. Un point triple (2D) est déterminé par extrapolation : $T_T(2D) = 66,6 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$. L'étude structurale par diffraction de Rayons X du Kr adsorbé sur MgO est particulièrement riche. Sur ce sujet, les conclusions préliminaires de Jordan et al. (1985) annonçant qu'en plus de l'incommensurabilité, il n'y a aucune relation de symétrie entre la couche adsorbée - triangulaire - et

Figure IV.23 : Simulation sur ordinateur de l'adsorption du krypton sur le graphite. Cette simulation originale (Lefort, 1987) de type Monte-Carlo tenant compte des voisins lointains permet de mettre en évidence les lisières entre les différents réseaux. Dans ce cas (1350 sites) on observe qu'un sous-réseau croît au dépend des autres. Dans le cas réel (expérimental) les trois sous-réseaux doivent être statistiquement occupés sur un air équivalent (Turban, 1987). Seule la taille des plages, c'est-à-dire l'importance des lisières (on "joint de grains bidimensionnels") demeure un réel paramètre, lié à l'entropie.

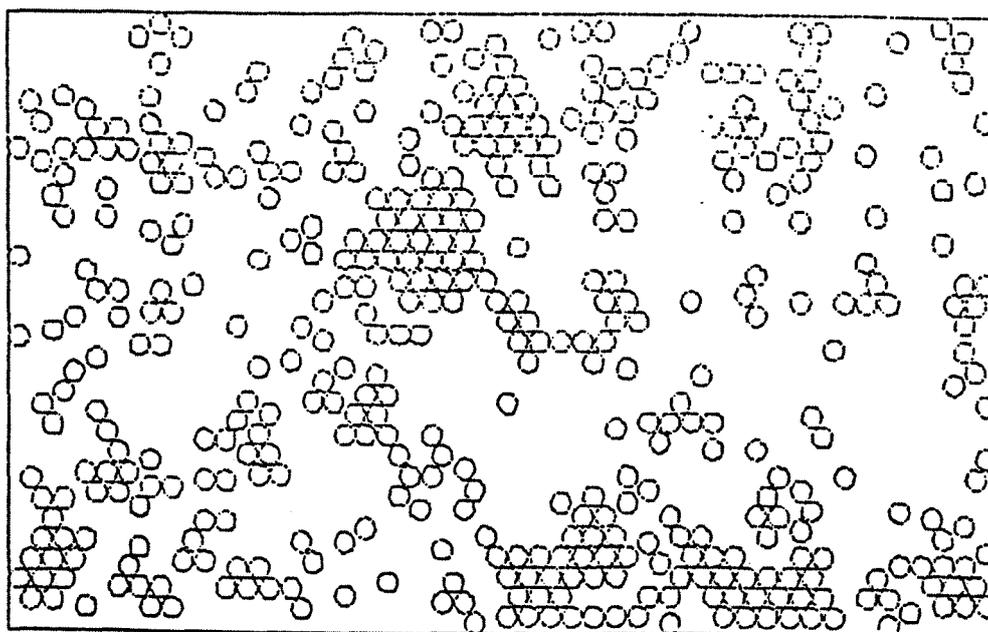
- a - $\Delta\mu_{2D} = -0,1 \text{ kT}$ $\theta = 0,20$
- b - $\Delta\mu_{2D} = 0,1 \text{ kT}$ $\theta = 0,33$
- c - $\Delta\mu_{2D} = 0,29 \text{ kT}$ $\theta = 0,70$
- d - $\Delta\mu_{2D} = 0,39 \text{ kT}$ $\theta = 0,90$

La ligne en tiret sur la vignette - d - souligne la lisière entre deux sous-réseaux, on peut noter que le sous-réseau C a ici disparu.

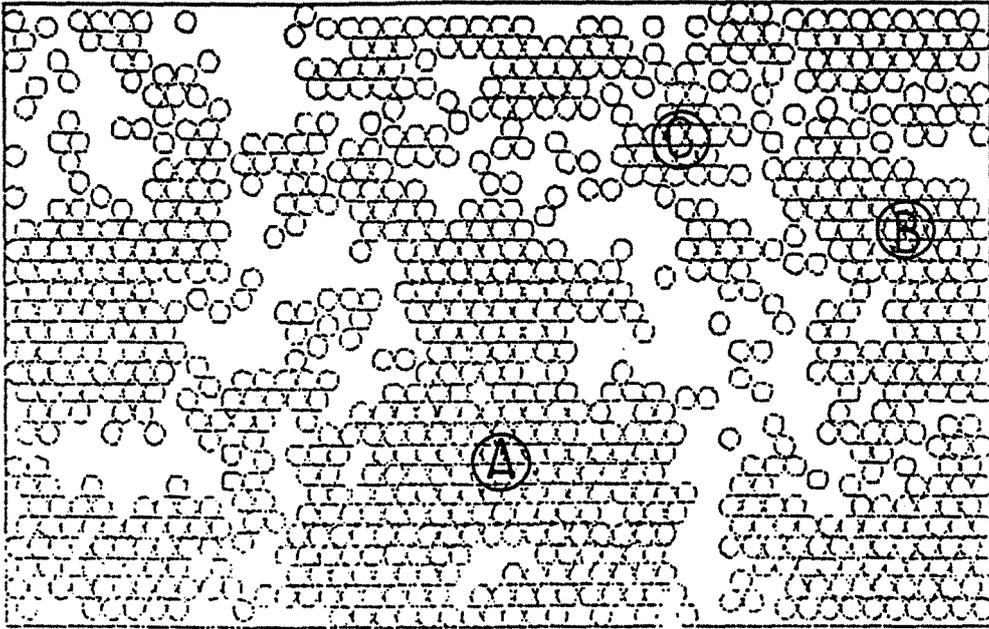
(a)



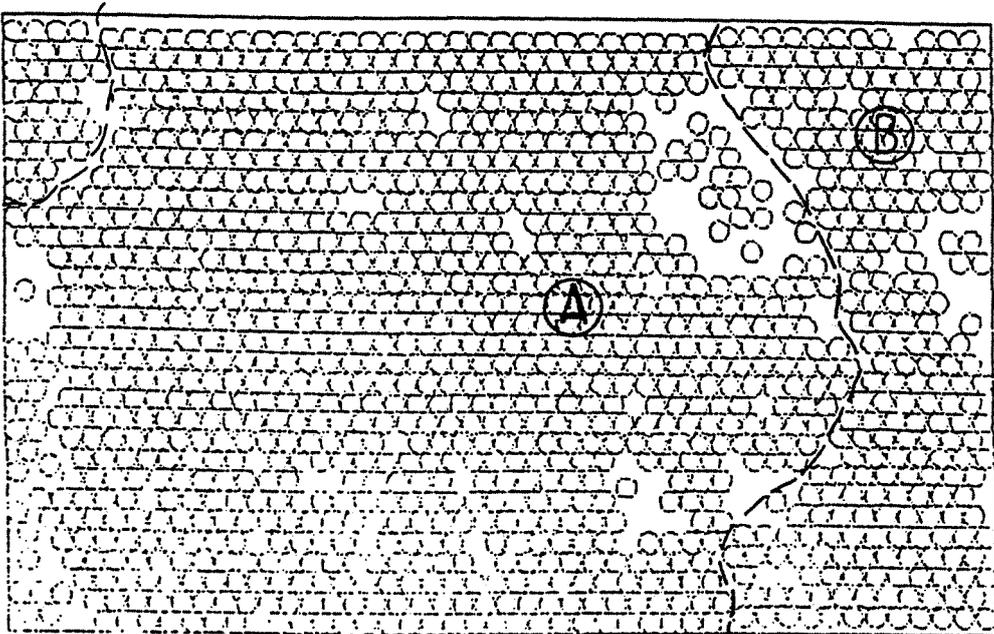
(b)



c



d



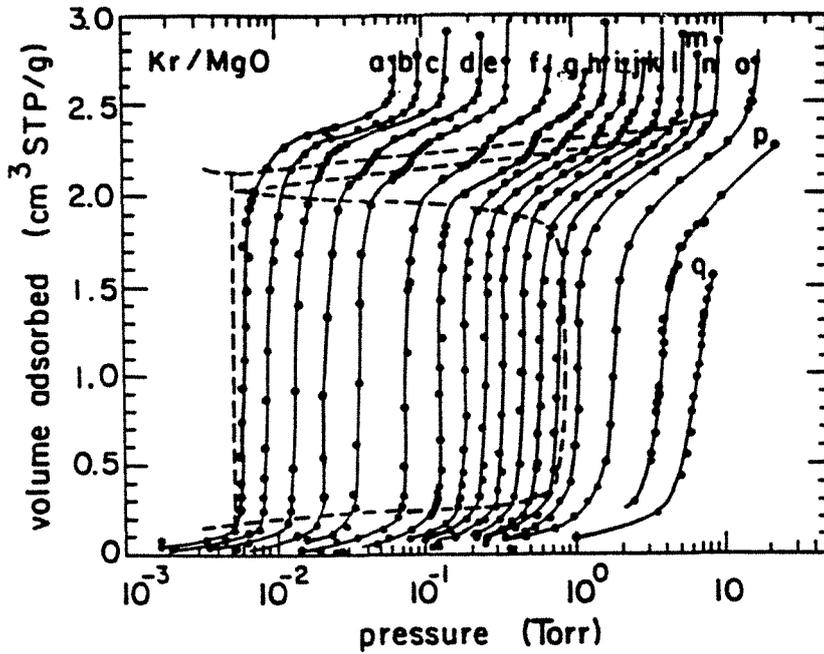


Figure IV.25 : Réseau d'isothermes d'adsorption du krypton sur le MgO entre 66, 76° K et 98, 66 K. Les lignes en tirets indiquent les limites estimées entre les différentes phases (gaz, liquide, solide).
in : "J. P. Coulomb, O. Vilches Phys. Rev. B (1986),"

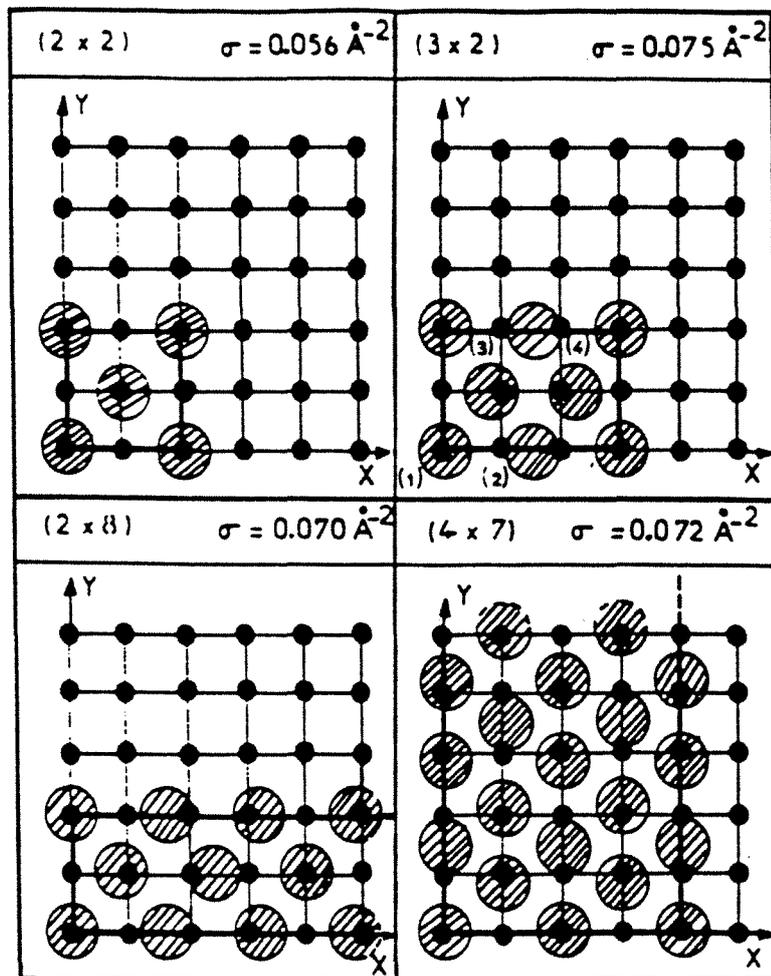


Figure IV.26 : Structures représentatives ($n_1 < n_2$) de la monocouche de krypton adsorbée sur un substrat de MgO
in : Meichel et coll. Phys. Rev. B. (1989),

son substrat - carré - vont être discutés par Meichel et al. (1988). Ces derniers, s'appuyant sur des calculs en dynamique moléculaire relatifs à la relaxation des énergies dans la couche et des expériences de diffraction d'électrons lents (DEL) ont montré que la couche adsorbée triangulaire incommensurable coexistait avec des domaines d'orientation $2 \times n$ par rapport au substrat (cf fig IV.26). La structure la plus clairement établie est la structure 2×8 . Ainsi, la distance $K_r - K_r$ varie-t-elle le long du plateau de l'isotherme de 4,27 Å à 4,19 Å (à 41,8 K). L'expansion de la monocouche est due ici, comme pour le graphite, mais à un degré supérieur, à la corrugation de la surface. Fait apparemment contradictoire, Degenhardt et al. (1989) montrent par des expériences de diffraction de rayons X sur une semi-couche ($\theta = 0,8$), que la structure de l'adsorbat est triangulaire et toujours incommensurable à la symétrie cubique de la face (100) du MgO. Dans ces conditions, la fusion associe une augmentation de la distance $K_r - K_r$ (4,17 - 4,26) à une diminution de la longueur de cohérence (cf. figure IV.27 et IV.28). Pour résumer les résultats déjà acquis concernant l'adsorption du krypton sur MgO, on peut dire qu'à basse température (< 40 K) il y a une "frustration" ⁽¹⁾ entre la corrugation du substrat et la structure triangulaire de la monocouche qui détruit l'ordre à longue distance de cette dernière. L'augmentation de la distance $K_r - K_r$, par augmentation de la température (fusion) ou diminution du potentiel chimique (désorption) s'accompagne de l'apparition de petites phases (2D) dont l'ordre local ($2 \times n$) pourrait être compatible avec le substrat.

b) Le méthane

L'étude du méthane adsorbé sur MgO a été menée par K. Madih (1986). On rappelle in-extenso ses conclusions.

- une seule phase solide (2D) commensurable $C(2 \times 2)$ est observée dans un large domaine de température T ($2 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$) ;

- sa fusion est apparemment du premier ordre. Le solide (2D) $C(2 \times 2)$ de CH_4 adsorbé sur MgO est un bon exemple physique du modèle d'Ising et on aurait pu s'attendre à observer une transition (2D) ordre-desordre. Les températures des points triples $T_T(2D)$ et critiques $T_c(2D)$ sont voisines.

$$T_T(2D) = T_c(2D) = 80 \pm 2 \text{ K}$$

(1) Ce terme français est ici employé dans une de ses nuances plus proche du sens anglo-saxon. Ce peut être une autre façon de décrire un phénomène d'incommensurabilité.

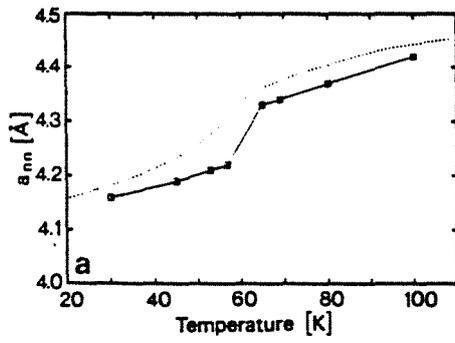


Figure IV.27 : Distance entre les premiers voisins a_{nn} (Å) en fonction de la température.

in : D. Degenhardt et coll. Surf. Sci. 215, (1989), 535

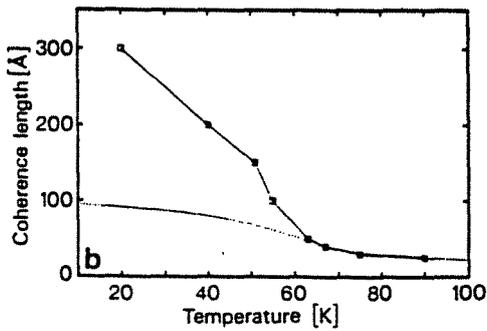
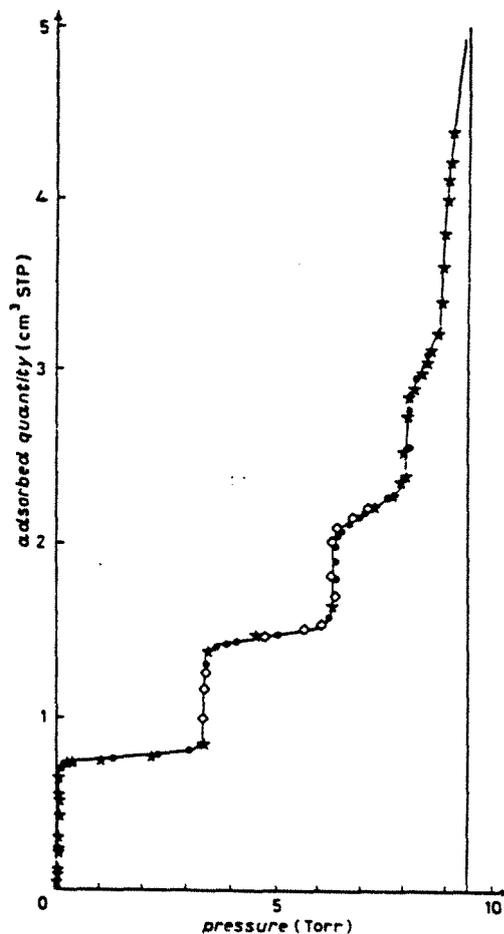


Figure IV.28 : Longueur de cohérence du krypton en fonction de la température. Carrés blancs : phase solide ; carrés noirs phase liquide.

in : D. Degenhardt et coll. Surf. Sci., 215, (1989), 535.

Figure IV.29 : Isotherme d'adsorption du méthane sur le MgO à 77,35 K. Les étoiles et les carrés blancs sont les points expérimentaux mesurés en adsorption, les ronds noirs en desorption.

in : K. Madih et coll. Europhys. Lett. p 460.



- le fluide hypercritique (2D) est caractérisé par une faible entropie différentielle $\Delta S = -0,45$ cal/mole/K. Ce résultat est en accord avec la faible mobilité D des molécules de CH_4 dans cette phase (2D), mesurée récemment par diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons, $D = 5.10^{-7}$ cm²/s.

On peut noter, que l'adsorption du film mince (quelques couches) de CH_4 sur MgO semble s'avérer très riche quant à la description du phénomène de "préfusion" (Bienfait, 1987 ; Madih et al, 1989). On reproduit ici (fig IV .29) l'isotherme multicouche du méthane sur le graphite à 77,35 K, obtenue par K. Madih qui constituera pour nous l'isotherme de référence.

- 2 - Nos résultats

a) Nos isothermes de référence.

Les figures IV.30 et IV.31 montrent nos deux isothermes de référence (CH_4 et Kr à 77 K). Nous entendons par là, les isothermes les plus satisfaisantes, relativement à l'homogénéité de la surface du MgO, après traitement et avant dégradation. On y retrouve les mêmes "pressions de marche" que dans la littérature (cf tableau ci-dessous)

Le pied de marche, dont l'amplitude est classiquement attribuée au taux d'hétérogénéité, reste important (15%). Mais, on distingue la transition liq-sol sur l'isotherme du krypton, ce qui est le gage d'un bon échantillon. Les différents paramètres relatifs à cet échantillon, calculés à partir des isothermes, sont les suivants :

$$V_{\text{B1,Kr}} = 0,422 \text{ cm}^3 \text{ TPN} \pm 0,002$$

$$V_{\text{B1,CH}_4} = 0,353 \text{ cm}^3 \text{ TPN} \pm 0,002$$

$$d_{\text{Kr-Kr}} = 4,16 \text{ \AA} \text{ (structure hexagonale compacte relaxée d'après Mutaftschiev, 1976)}$$

$$d_{\text{CH}_4-\text{CH}_4} = 4,21 \text{ \AA} \text{ (structure C 2 x 2, d'après Madih, 1989)}$$

$$\sigma_{\text{Kr}} = 14,84 \text{ \AA}^2 \text{ (encombrement d'une molécule de Kr dans la structure hc)}$$

$$\sigma_{\text{CH}_4} = 17,72 \text{ \AA}^2 \text{ (encombrement d'une molécule de Kr dans la structure c (2 x 2) CH}_4\text{)}$$

$$S_{\text{Kr}} = 1,682 \text{ m}^2 \pm 0,01 \text{ (surface de l'échantillon déterminée d'après le } V_{\text{B1,Kr}} \text{ et } \sigma_{\text{Kr}}\text{)}$$

$$S_{\text{CH}_4} = 1,680 \text{ m}^2 \pm 0,01 \text{ (surface de l'échantillon déterminée d'après le } V_{\text{B1,CH}_4} \text{ et } \sigma_{\text{CH}_4}\text{)}$$

masse de l'échantillon : 16,7 mg

surface spécifique : 9,96 m²/g $\pm 0,05$

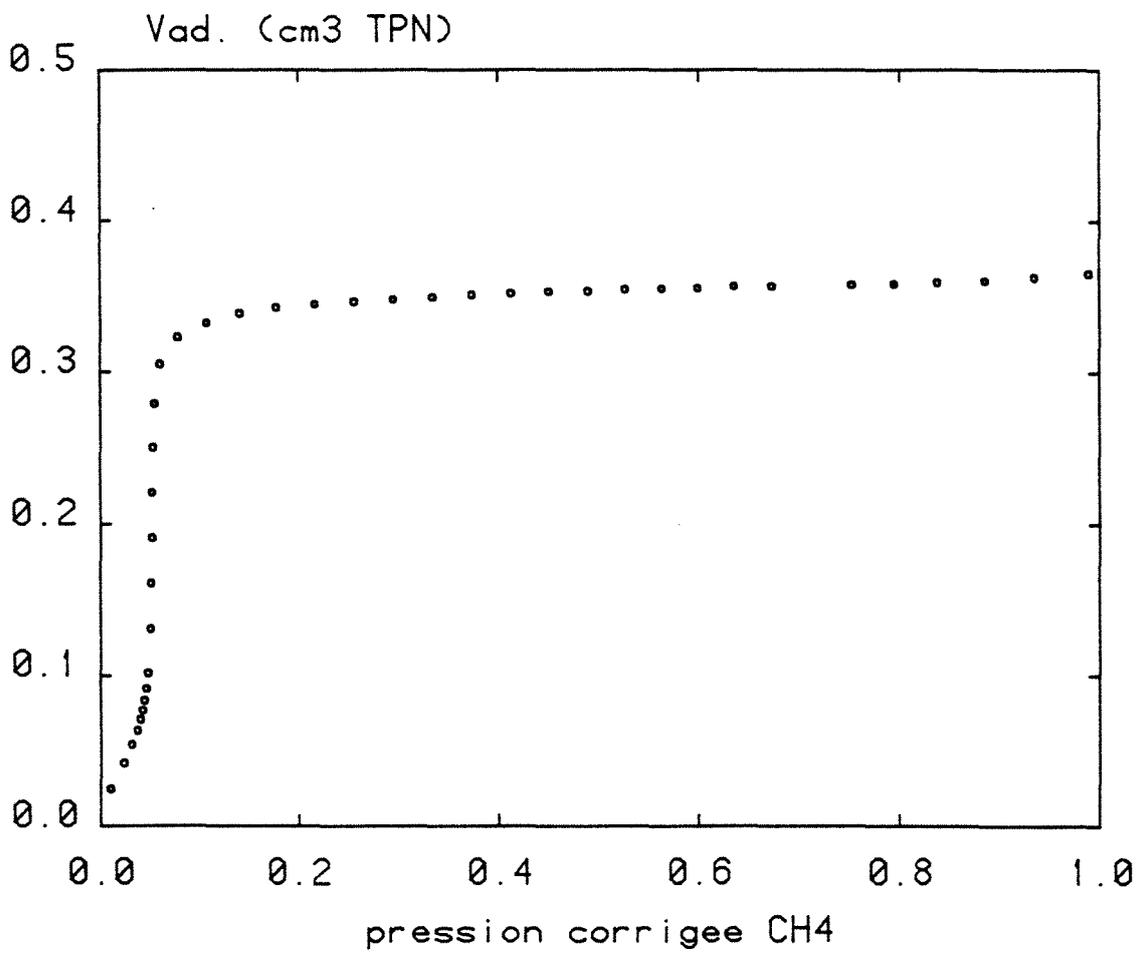


Figure IV.30 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du méthane sur le MgO. Expérience faite sur l'appareil FATIMA.

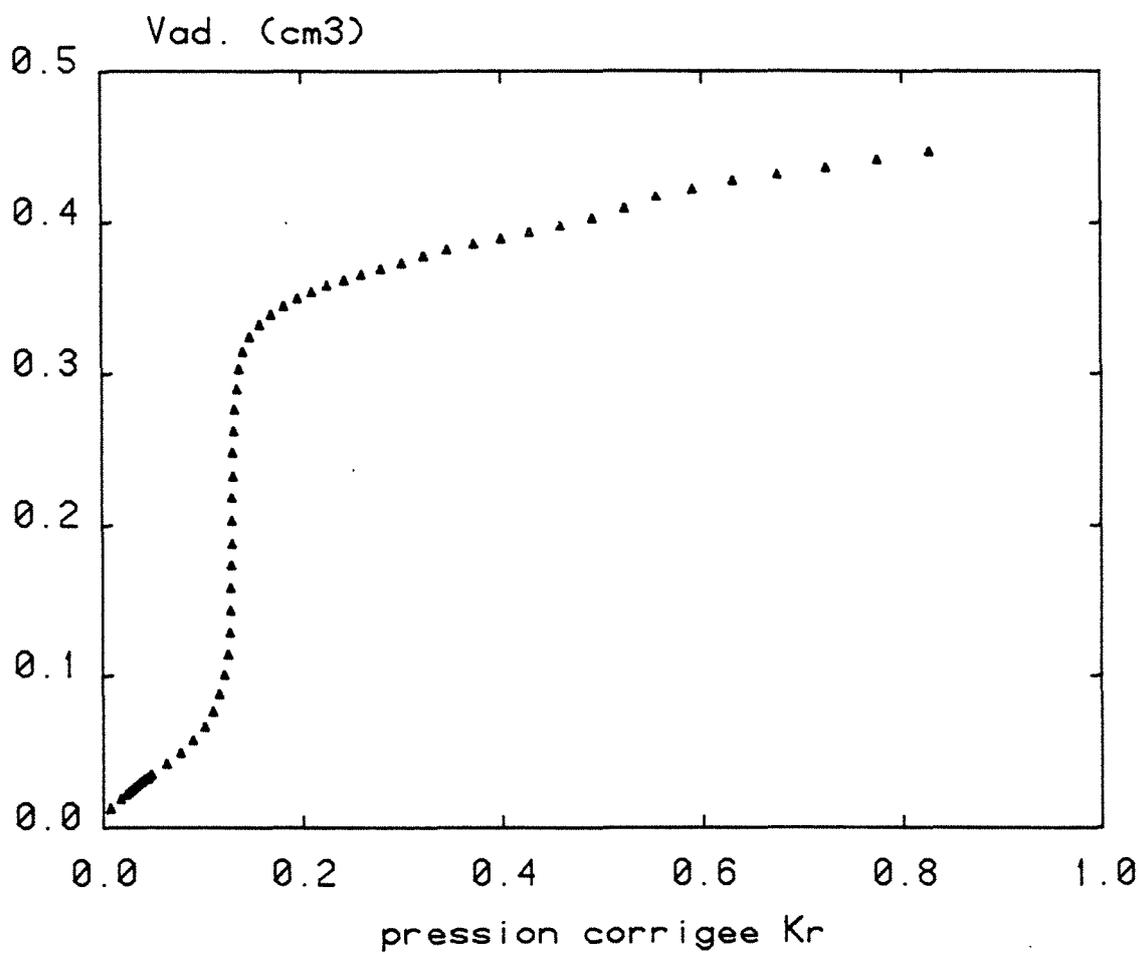


Figure IV.31 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur le MgO. Expérience faite sur l'appareil FATIMA.

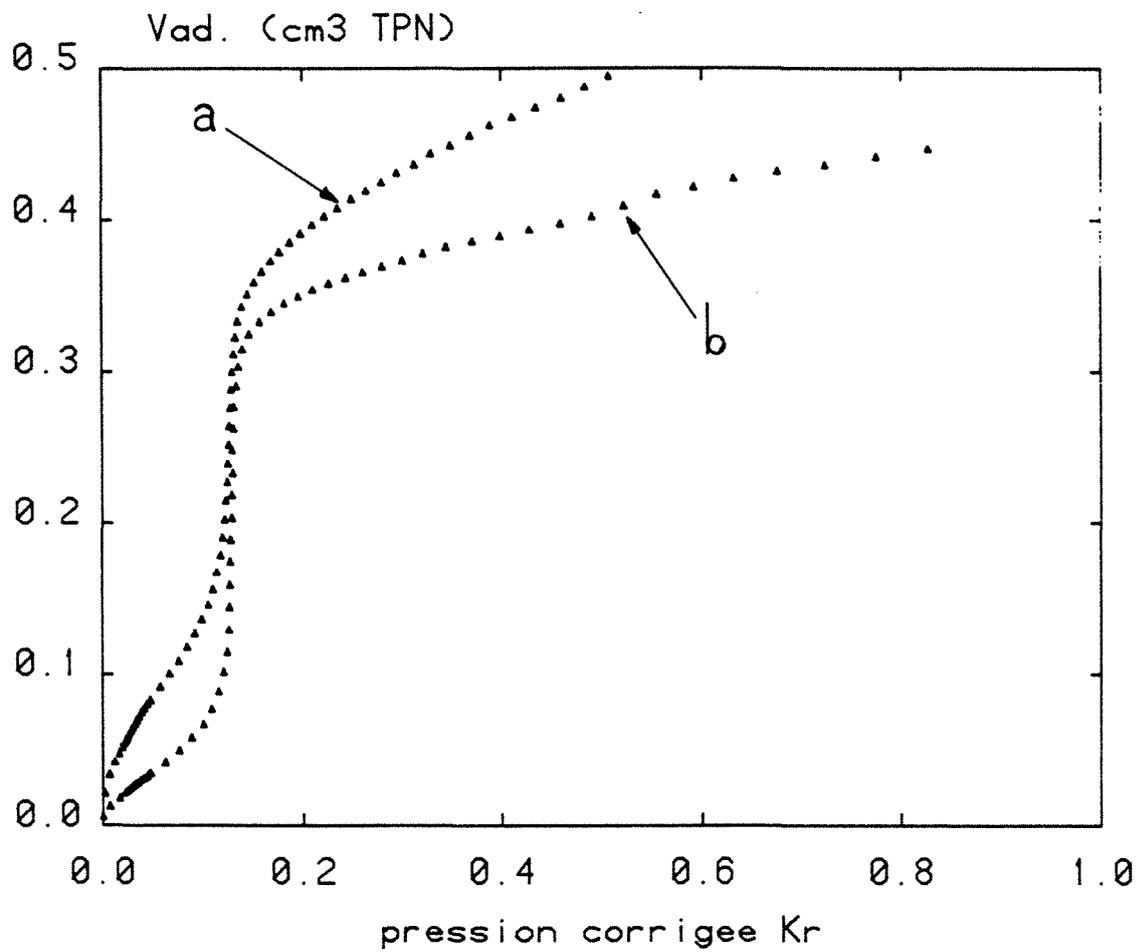


Figure IV.32 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur le MgO. Influence du traitement thermique.

* courbe a : courbe après traitement à 800° C

* courbe b : courbe de référence.

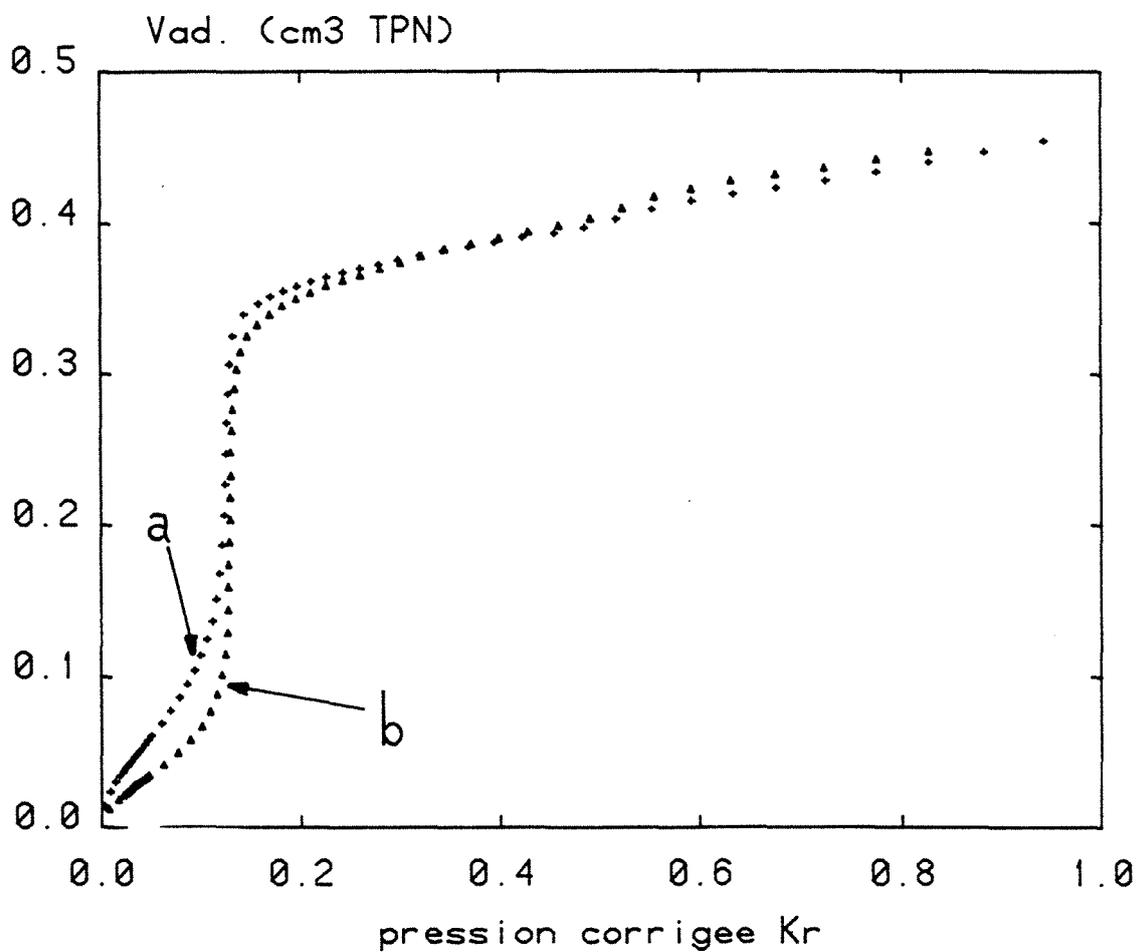


Figure IV.33 : Isotherme d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur le MgO. Influence du traitement thermique.

* courbe a : courbe après traitement 40 h à 1 000° C

* courbe b : courbe de référence 1 000° C sous 6 Torrs de O_2 .

Suivant que l'on calcule la surface de l'échantillon à partir de l'isotherme du méthane ou à partir de l'isotherme du Krypton, on trouve à peu près la même valeur (1,68 m²). Ceci nous appuie dans le fait que l'on a choisi une valeur correcte pour la distance Kr - Kr de la structure hexagonale compacte relaxée (4,14 Å), valeur calculée qui n'a pas été déterminée expérimentalement. Cette convergence nous permet de donner avec précision la valeur de la surface spécifique (9,96 m²/g ± 0,05)

b) Influence du traitement : préparation.

Comme nous l'avons déjà signalé (cf chap. III, par. I- 2 - c) nous avons travaillé sur un échantillon très dégradé par l'eau. Un simple traitement à 800° C quelques heures (préconisé par Vilches et al.) n'était pas suffisant, comme on le voit sur la figure IV.32 où le pied de marche reste important (30 à 40%) et où la transition liq-sol (relative au krypton) n'est pas visible. Nous avons ensuite appliqué un dégazage de 30 h à 1 000° C (fig IV.33 courbe a) puis 40 h à 1 000° C sous 6 Torr d'oxygène (fig IV.33 courbe b). Cette dernière solution a été prise en considérant que les hétérogénéités mises en évidence par l'isotherme étaient dues pour une bonne partie aux groupements hydroxyles de la surface. Saturer le gaz à l'équilibre en oxygène doit permettre de restituer à la surface sa stoechiométrie d'oxyde. Ce dernier traitement a trois effets sur l'isotherme du Kr : diminution des hétérogénéités qui tombent à 10% ; léger décalage de la pression de marche ; augmentation de la pente du plateau.

c) Instabilité de la surface : dégradation

Contre toute attente, les différentes expériences effectuées ont eues une influence néfaste sur la surface du MgO. La figure IV.34 en montre les deux effets principaux : décalage de la pression de marche, de $5,19 \cdot 10^{-2}$ Torr à $5,89 \cdot 10^{-2}$ Torr, soit 13% ; et modification de la surface spécifique. Si on suppose que l'encombrement de la molécule ne varie pas, la surface spécifique diminue de 9,96 m²/g à 9,37 m²/g, soit 6%. Le traitement thermique sous vide a pour effet de rehausser la valeur de la surface (9,67 m²/g, puis 9,81 m²/g) sans retrouver la surface initiale, il n'agit pas sur la pression de marche qui reste définitivement modifiée. Notre échantillon, après traitement, n'a jamais été remis à l'air et n'a été au contact que du krypton, du méthane et du krypton radioactif. Comme on ne pouvait pas s'attendre à priori à ce phénomène, nous n'avons pas systématiquement refait d'isotherme d'étalonnage. Manquant, par conséquent d'arguments, nous ne dirons rien quant aux raisons de ce phénomène. Mais, surtout, cette variation de surface spécifique va induire une incertitude importante sur les résultats des isothermes mixtes.

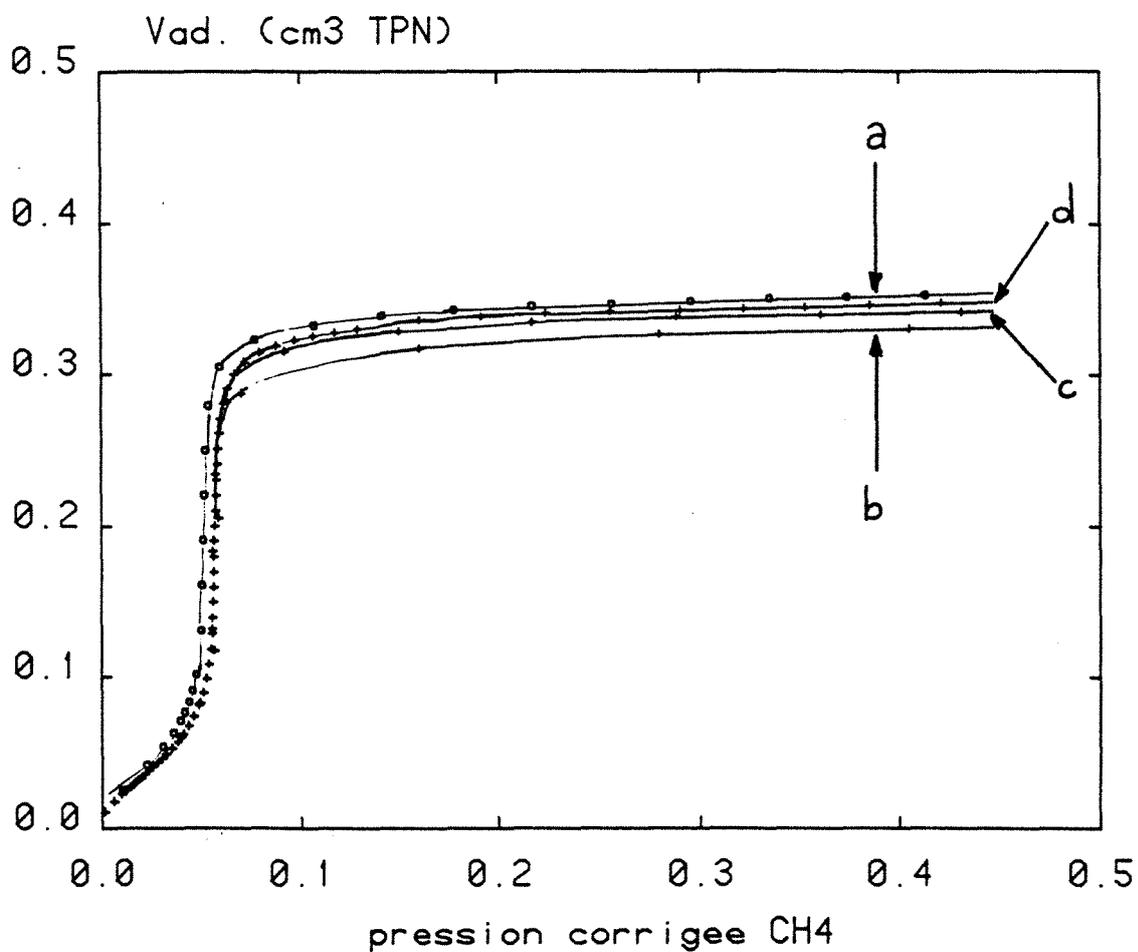


Figure IV.35 : Dégradation de l'échantillon

- * courbe a : isotherme de référence $SS = 9,96 \text{ m}^2/\text{g}$
- * courbe b : après dégradation $SS = 9,37 \text{ m}^2/\text{g}$
- * courbe c : après le 1er traitement thermique $SS = 9,67 \text{ m}^2/\text{g}$
- * courbe d : après le 2ème traitement thermique $SS = 9,81 \text{ m}^2/\text{g}$

Chapitre V

**SYSTEME (Kr, CH₄) SUR GRAPHITE
EXFOLIE A T = 77, 35 K**

I - SUR LES DIFFERENTES METHODES DE PRESENTER LES RESULTATS

- 1 - Avertissement

Représenter, sur une feuille de papier, c'est-à-dire en deux dimensions, un espace tridimensionnel pose un certain nombre de problèmes qui sont toujours très spécifiques. Dans notre cas, le principal, dans un premier temps, est de rester très près des expériences, du "point expérimental", en ne perdant pas de vue les paramètres qui les gouvernent et surtout les incertitudes qui en résultent. C'est dans ce but que nous séparons nettement les représentations plus ou moins interprétatives des résultats bruts.

- 2 - Monographie d'une expérience

Avant de montrer les différents récapitulatifs, nous présentons une expérience détaillée, non pas qu'elle soit qualitativement plus importante mais parce que seul un exemple précis peut donner une vision claire des différents types de représentations que nous utilisons.

a) Caractéristiques d'une expérience

Sur les caractéristiques présentées ci-dessous, le V_a prévu est le volume de gaz adsorbé à la monocouche commensurable prévu d'après le calcul sur les isothermes des films purs (point B_1 , V_{c-1} , cf chap IV par. I-2 et I-6), le V_a réel est le volume adsorbé au point B_1 calculé sur l'isotherme du film mixte, les deux gaz étant confondus. Le taux du mélange (τ_{mel}) peut recouvrir plusieurs notions ; sous cette notation, il s'agit du taux en krypton du mélange gazeux dans la réserve avant adsorption. Il y a deux autres taux (τ_{ad} et τ_p) qui sont les taux en krypton du mélange dans la couche adsorbée et dans la phase gazeuse à l'équilibre, le long de la "marche", pendant la condensation.

N° manip = FAT 74

V_a prévu = 0,382 cm³ TPN

V_a réel = 0,367 cm³ TPN (cf fig n° V.1)

$\Delta V_a = - 0,015$ (5 %)

$\tau_{mel} = 24,7$ %

$\tau_{ad} = 24,0$ % (cf fig n° V.3)

$\tau_p = 24,0$ % (cf fig n° V.3)

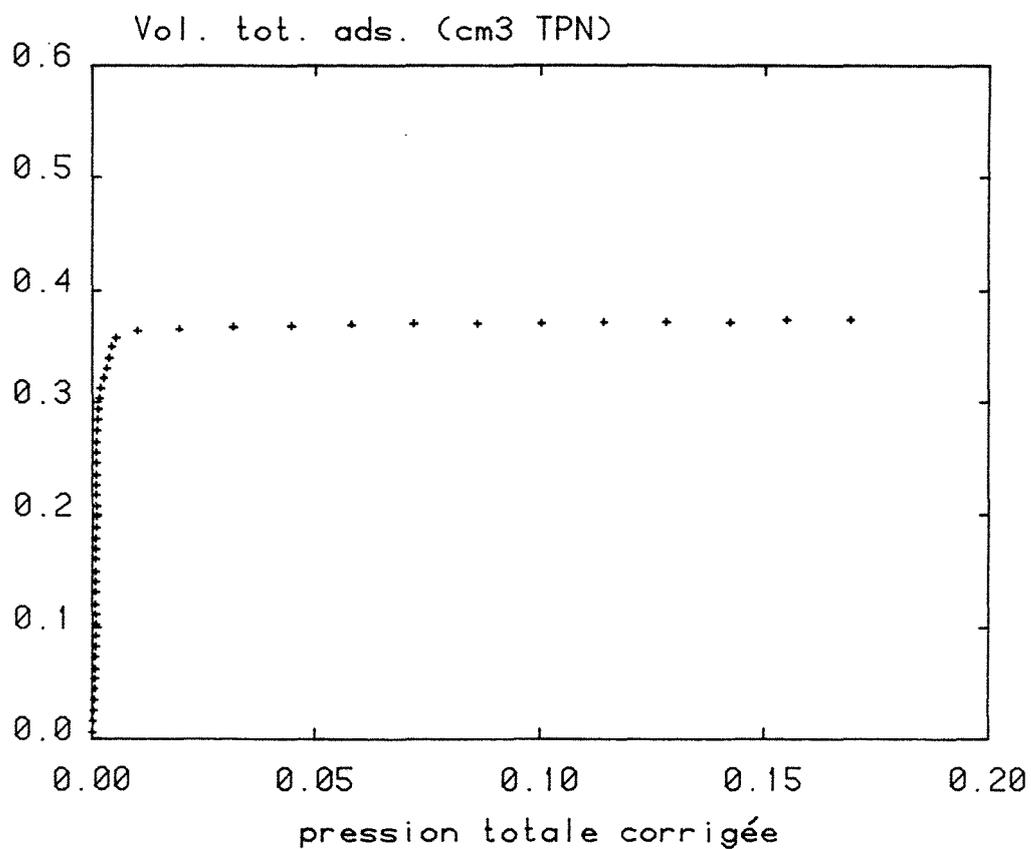


Figure V.1 : Isotherme de coadsorption (n° 74) à 77, 35 K du krypton et du méthane sur le graphite exfolié. La représentation assimile les deux gaz à un seul.

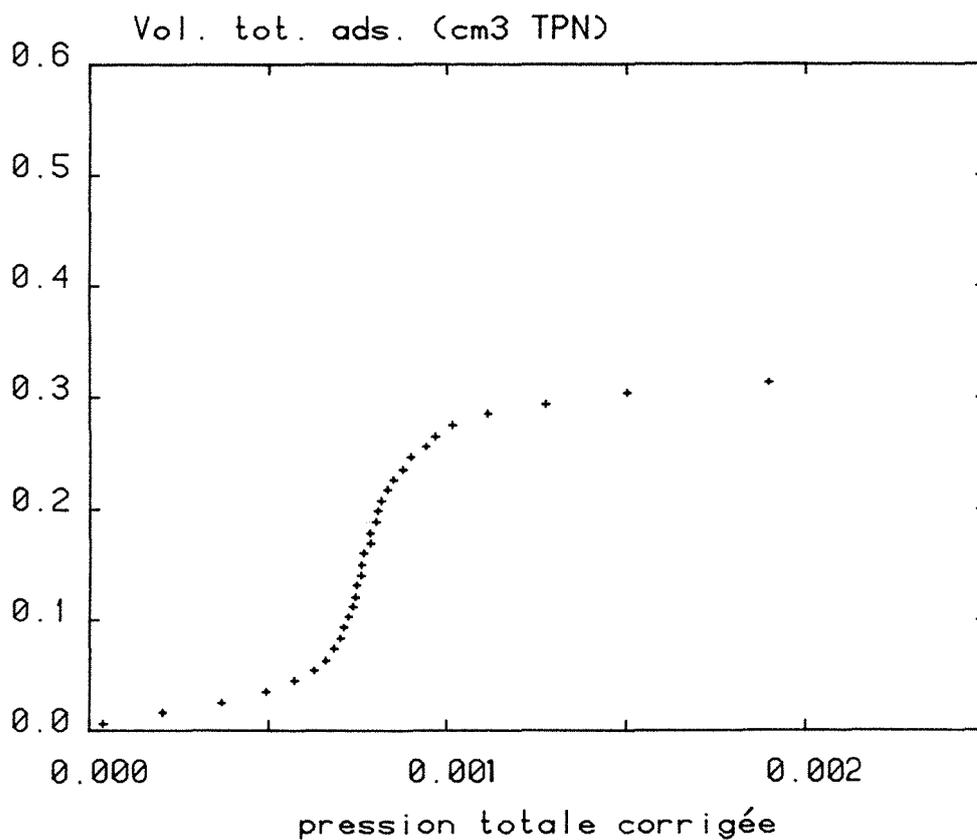


Figure V.2 : Isotherme de coadsorption (n° 74) à 77, 35 K du krypton et du méthane sur le graphite exfolié. La représentation assimile les deux gaz à un seul, abscisses dilatées.

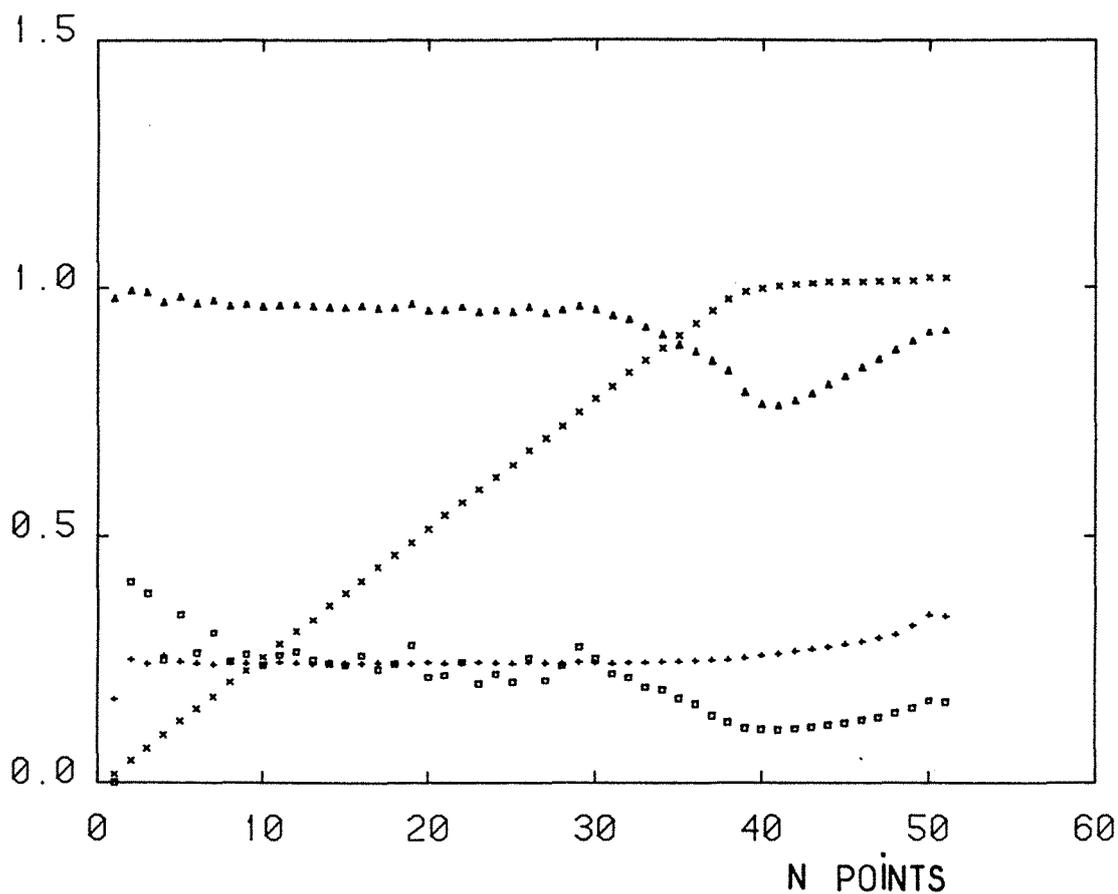


Figure V.3: Expression des différents taux caractéristiques (cf par III-1-a) de l'expérience n° 74 en fonction de son avancement.

X : recouvrement total morné

□ : τ_p' (taux de krypton dans la phase gazeuse)

+ : τ_{ad} (taux de krypton dans la phase adsorbée)

Δ : $R_3 = \tau_p/\tau_p'$ (biais de la correction d'effusion thermique)

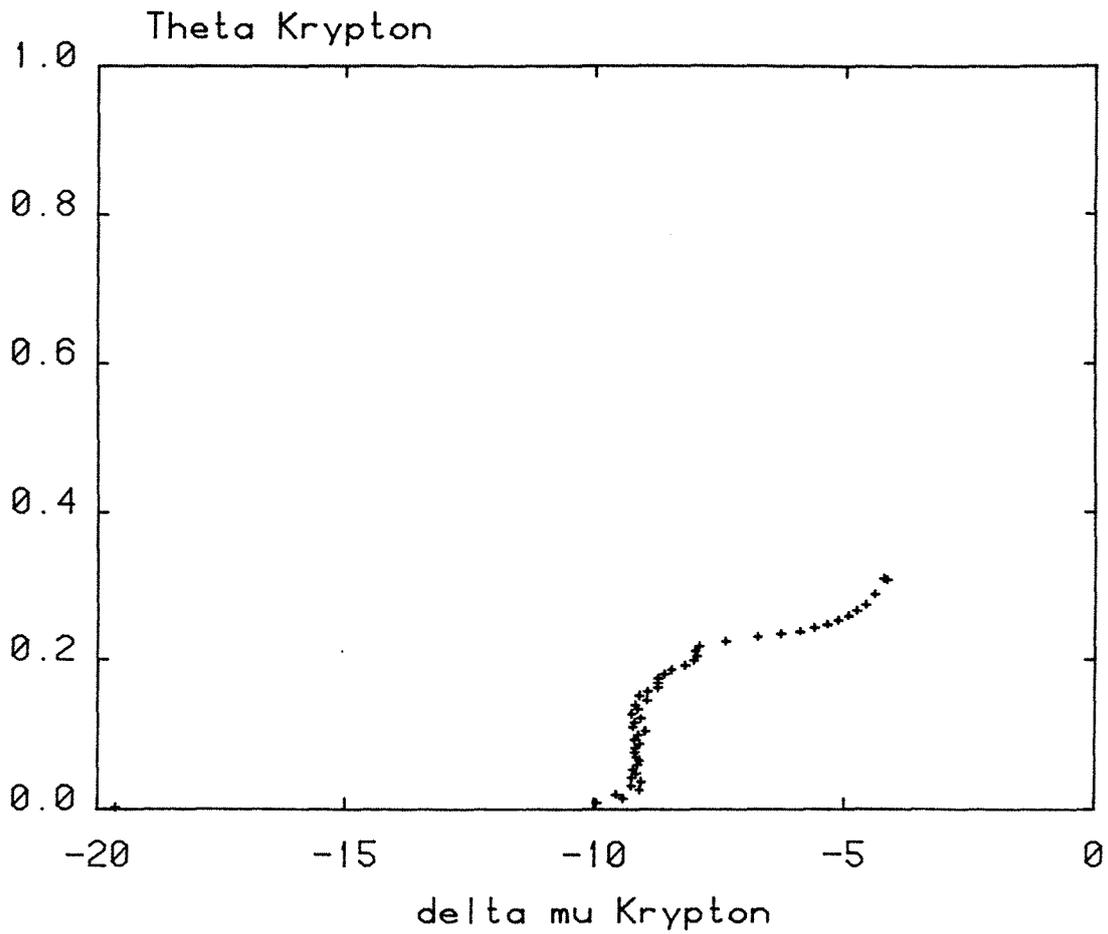


Figure V.4 : Isotherme de coadsorption (n° 74) à 77,35 K du krypton sur le graphite exfolié en présence de méthane. Sur ce tracé, gradué en potentiel chimique, seules apparaissent les données relatives au krypton les variations d'un point à un autre des deux paramètres équivalents pour le méthane ($\theta_{\text{CH}_4}, \Delta\mu_{\text{CH}_4}$) sont éludés de ce type de représentation plan.

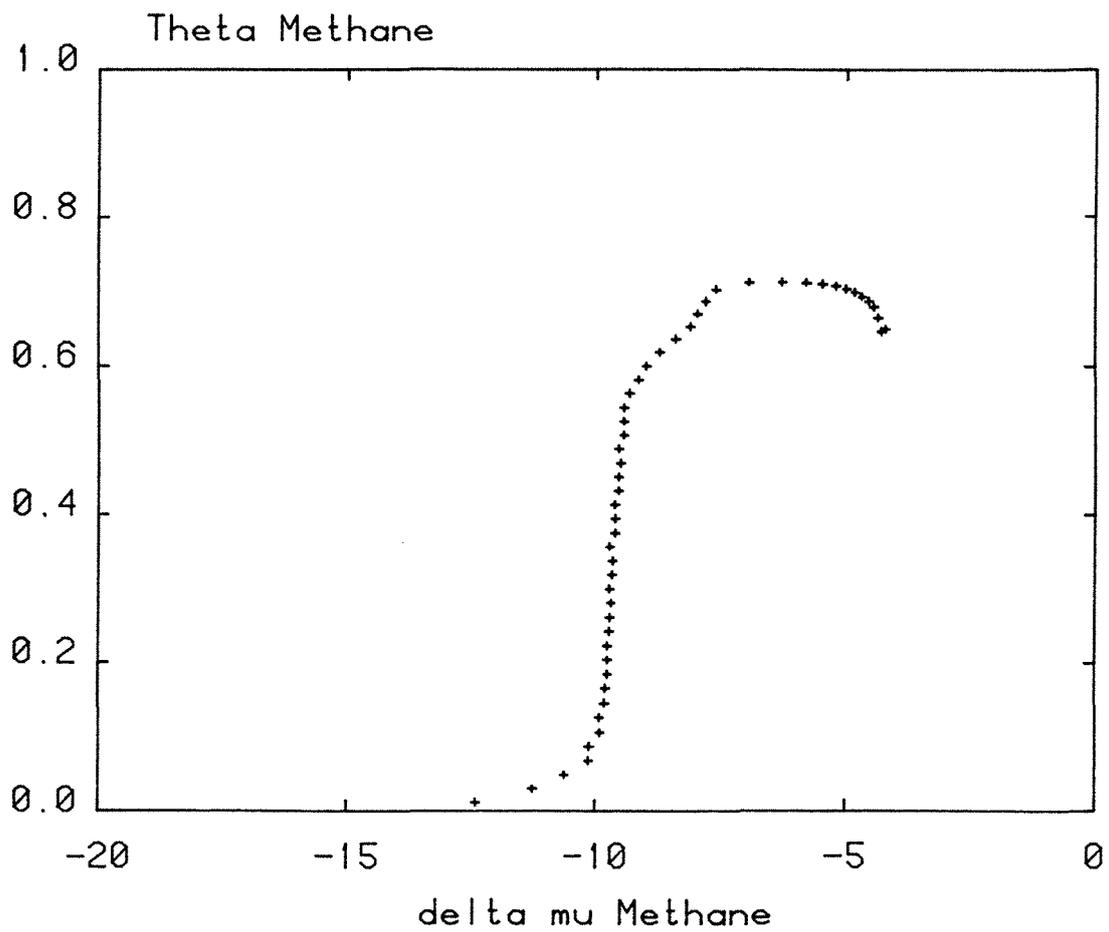


Figure V.5 : Isotherme de coadsorption (n° 74) du méthane sur le graphite en présence de krypton. Même commentaires que pour la fig. V.4.

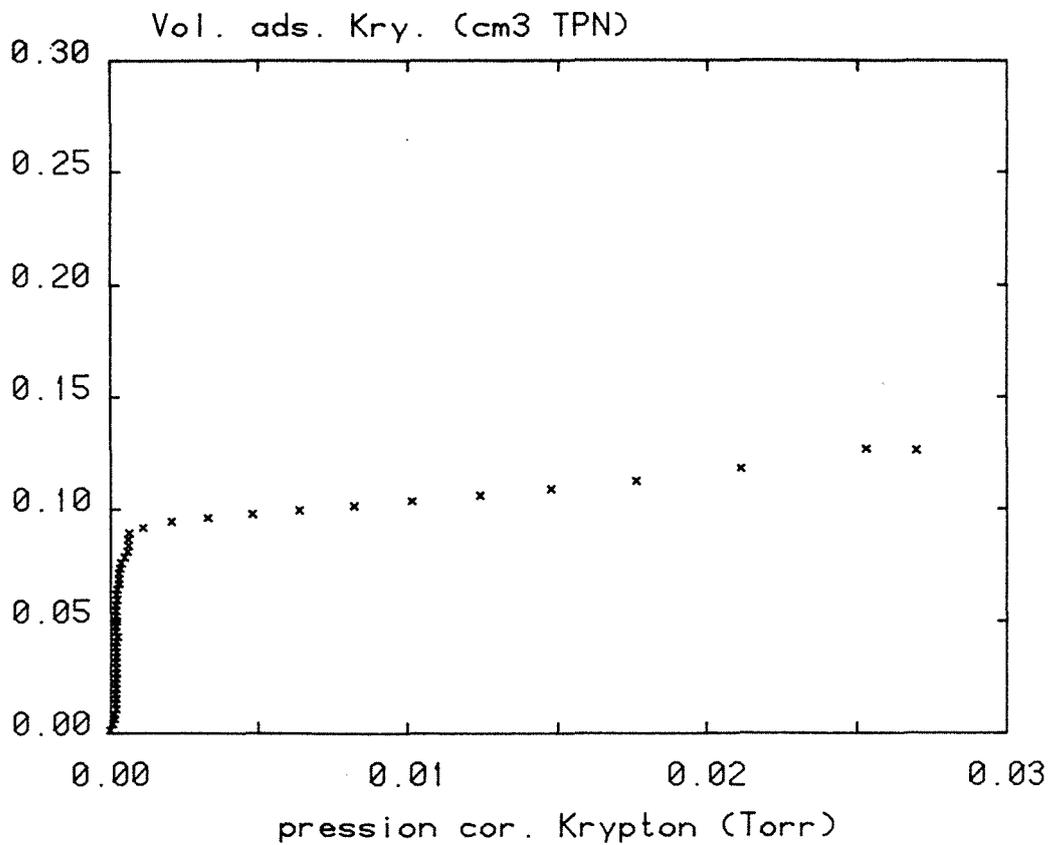


Figure V.6 : Isotherme de coadsorption (n° 74) à 77,35 K du krypton sur le graphite exfolié en présence de méthane, mais en coordonnées "normales" : pression corrigée (Torr) et volume adsorbé (cm³ TPN).

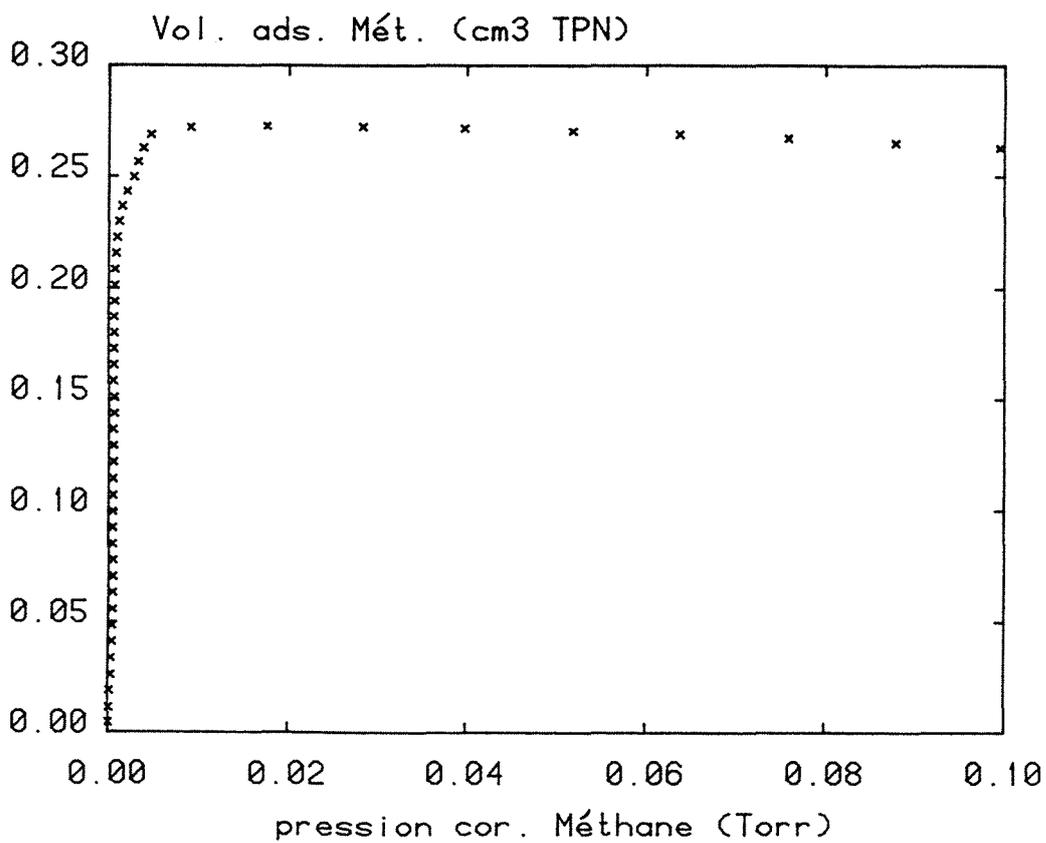


Figure V.7 : Isotherme de coadsorption (n° 74) du méthane sur le graphite en présence de krypton en coordonnées normales.

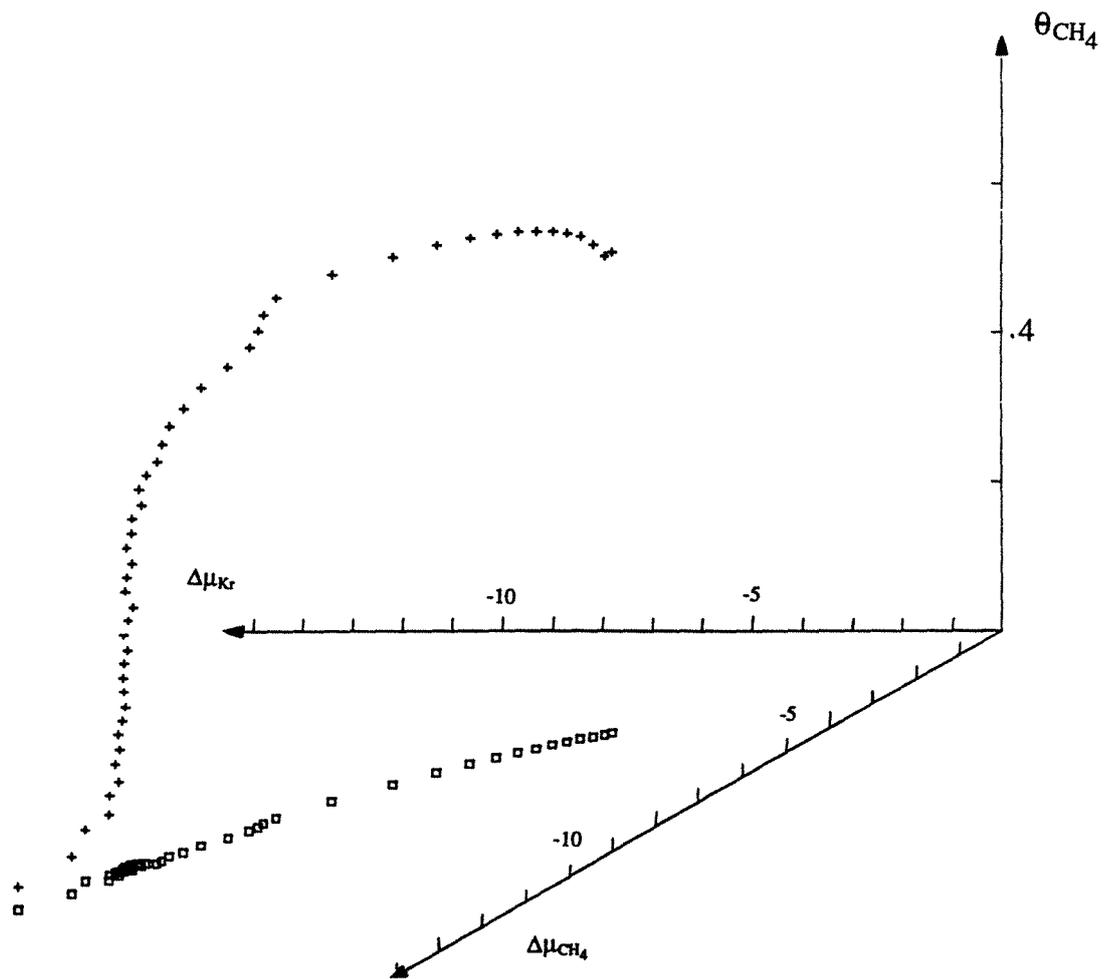


Figure V.8 : Représentation tridimensionnelle de l'isotherme n° 74. Les carrés représentent la projection d'un point expérimental sur le plan ($\Delta\mu_{\text{Kr}}$, $\Delta\mu_{\text{CH}_4}$). Les croix sont le degré de recouvrement du méthane.

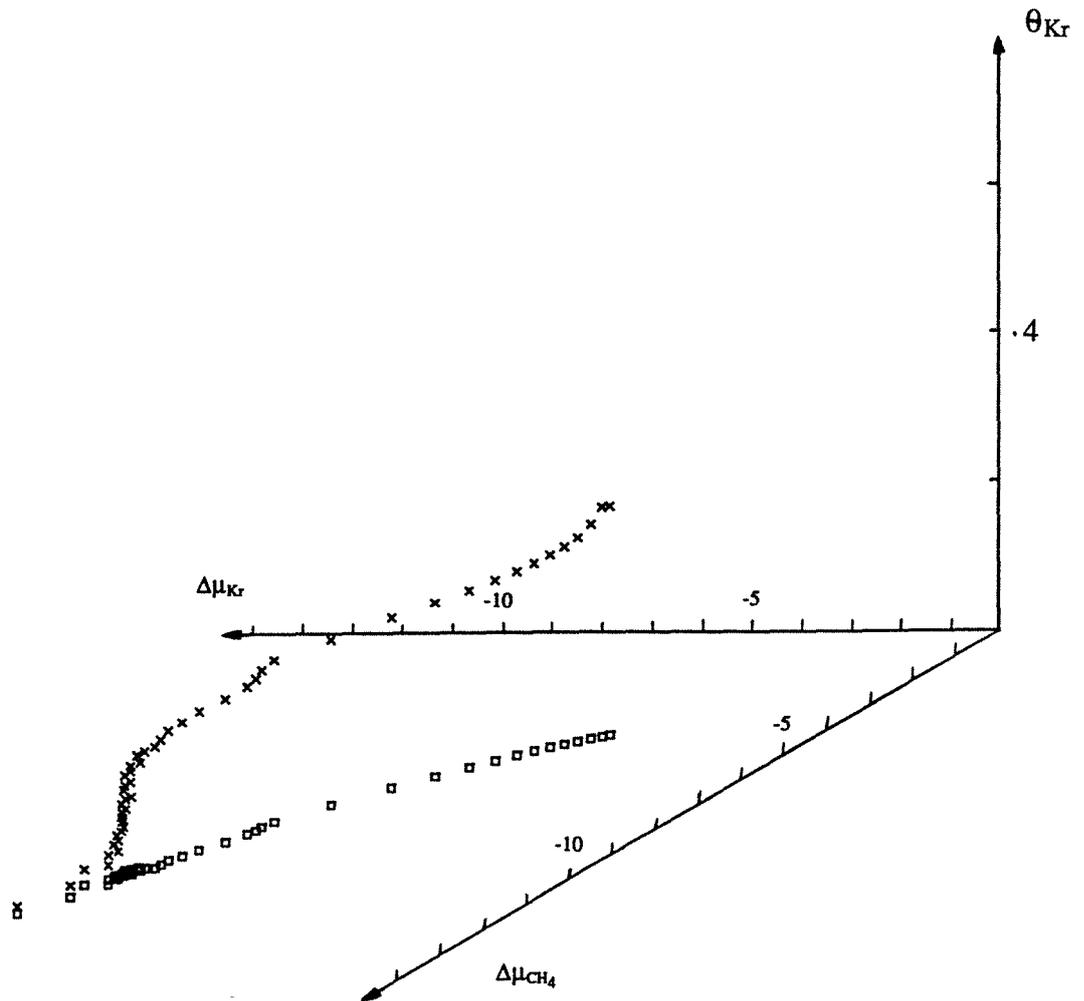


Figure V.9 : Représentation tridimensionnelle de l'isotherme n° 74. Les carrés représentent la projection d'un point expérimental sur le plan $(\Delta\mu_{Kr}, \Delta\mu_{CH_4})$. Ici les croix représentent le degré de recouvrement du krypton. On peut noter que la projection de ces points donne la même courbe (les carrés) que pour la figure V.8. Ceci est normal car ce sont deux représentations de la même expérience, définie à chaque point par un quadruplet $(\Delta\mu_{Kr}, \Delta\mu_{CH_4}, \theta_{Kr}, \Delta\mu_{CH_4})$.

$P_{\text{tot}}^* = 7,61 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$	(cf fig n°V.2)
$P_{\text{Kr}}^* = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$	(cf fig n° V.6)
$P_{\text{CH}_4}^* = 6,06 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$	(cf fig n° V.7)
$V_{\text{aKr}} = 0,092 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$	(cf fig n° V.6)
$V_{\text{aCH}_4} = 0,275 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$	(cf fig n° V.7)
$\Delta\mu_{\text{Kr}}^* = -9,15 \text{ kT}$	(cf fig n° V.4)
$\Delta\mu_{\text{CH}_4}^* = -9,65 \text{ kT}$	(cf fig n° V.5)

Les pressions de marches sont classiquement l'abscisse correspondant à une marche verticale, quand tel est le cas, ou au point d'inflexion de la marche P_{tot}^* , P_{Kr}^* , $P_{\text{CH}_4}^*$ sont respectivement les pressions totales, partielles en krypton et partielles en méthane de la marche. On a évidemment $P_{\text{tot}}^* = P_{\text{Kr}}^* + P_{\text{CH}_4}^*$. On donne de même les valeurs équivalentes en potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Kr}}^*$, $\Delta\mu_{\text{CH}_4}^*$. Toutes ces valeurs sont déterminées graphiquement (cf fig. V.1 à 7), seul le τ_{mel} est calculé à partir des valeurs mesurées au commencement de l'introduction des gaz. Cette dernière valeur est connue avec une bonne précision, mieux que 1%.

b) Vue tridimensionnelle

En fait, malgré tous les résultats chiffrés que l'on a pu tirer, il manque encore un point de vue qui nous semble essentiel. Nous avons tous les résultats "partiels" au sens où nous avons séparé krypton et méthane (P_{Kr}^* , V_{aKr} etc....), Nous avons les résultats "globaux" (P_{tot}^* ; V_{a} réel), où nous assimilons Kr et CH_4 à un seul gaz. Il nous manque la dépendance entre les deux. la figure V.8 montre l'isotherme FAT 74 dans l'espace ($\Delta\mu_{\text{CH}_4}$, $\Delta\mu_{\text{Kr}}$, θ_{CH_4}). On visualise ainsi de manière claire la contingence thermodynamique qui impose à chaque point d'équilibre deux pressions partielles uniques et deux quantités adsorbées uniques, la quantité adsorbée en Kr est représentée sur la figure V.9. Sur ces deux dernières figures, les carrés représentent la projection des points expérimentaux sur le plan ($\Delta\mu_{\text{Kr}}$; $\Delta\mu_{\text{CH}_4}$). On peut remarquer que la figure V.4 est la projection des points de la figure V.9 dans le plan ($\Delta\mu_{\text{CH}_4}$, θ_{CH_4}), la remarque est la même pour les figures V.5 et V.9.

II - TOUS LES RESULTATS : LES ISOTHERMES

- 1- Récapitulatif

Nous avons effectué à peu près 50 expériences (Isothermes) de coadsorption sur graphite. Comme nos exigences en précision se sont accrues avec les performances et notre

N° Manip.	$\tau\%$ mel	Va, prévu (au ³ TPN)	Va réel (au ³ TPN)	ΔV (10 ⁻³ cm ³)	$\frac{\Delta\theta}{\Delta p}$ (10 ⁻³ . Torr ⁻¹)	ρ_{TOT} (Torr)
30	6,23	0,470	0,465	- 5	4,8	7,70 10 ⁻⁴
75	8,14	0,382	0,365	- 17	4,3	8,34 10 ⁻⁴
73	17,01	0,382	0,365	- 17	4,2	8,30 10 ⁻⁴
55	24,30	0,385	0,376	- 9	5,9	7,48 10 ⁻⁴
74	24,68	0,382	0,367	- 15	4,4	7,61 10 ⁻⁴
52	36,95	0,470	0,470	0	10,6	6,90 10 ⁻⁴
71	41,20	0,382	0,369	- 13	14,8	7,40 10 ⁻⁴
50	49,85	0,470	0,475	5	7,4	6,80 10 ⁻⁴
48	62,94	0,470	0,470	0	9,8	6,72 10 ⁻⁴
24	65,46	0,470	0,465	- 5	10,8	6,55 10 ⁻⁴
40	72,67	0,470	0,463	- 7	25,9	6,00 10 ⁻⁴
59	75,98	0,380	0,376	- 4	16,0	6,05 10 ⁻⁴
33	79,55	0,470	0,471	+ 1	10,6	6,25 10 ⁻⁴
61	82,43	0,380	0,376	- 4	17,7	5,65 10 ⁻⁴
63	83,75	0,380	0,377	- 3	11,4	5,64 10 ⁻⁴
67	83,81	0,380	0,375	- 5	12,3	5,34 10 ⁻⁴
69	84,64	0,340	0,335	- 5	16,9	5,55 10 ⁻⁴

Tableau V. 1 Caractéristiques principales des expériences retenues pour caractériser la coadsorption sur graphite. Le Va prévu est le volume d'une monocouche calculé après calibration de l'échantillon. Le Va, réel est le volume adsorbé au point B de l'isotherme en coordonnées totales (les deux gaz indifférenciés).

meilleure connaissance de FATIMA, beaucoup de ces expériences ont été éliminées pour faute de trop grandes incertitudes ou de paramètres mal connus. Nous en gardons 17 qui balayent le mieux possible les deux surfaces isothermes. Les paramètres principaux de ces expériences sont rappelées sur le tableau V.1

- 2 - Première vision des résultats

On a représenté sur les figures V.10 et V.11 une partie des isothermes d'adsorption "découplée" correspondant aux expériences faites pour des mélanges de gaz à taux de krypton variant de 0 à 50%.

a) Pression de marche

Première constatation, "la pression de marche", diminue en fonction du taux respectif de chacun des gaz dans le mélange. On a noté dans le tableau V.2 les valeurs de ces pressions (converties en potentiel chimique). Afin de voir plus clairement la relation entre ces valeurs, on a représenté ces pressions de marches dans le plan $(\Delta\mu_{Kr}; \Delta\mu_{CH_4})$ (voir figure n° V.12). Le résultat n'est pas surprenant, il traduit le fait que nos expériences décrivent en fait des phénomènes intermédiaires entre deux cas limites :

$$\begin{aligned} \tau_{\text{mel}} = 100 \% & \quad (\text{Kr pur} : \Delta\mu_{Kr}^*/kT = -8, \quad \Delta\mu_{CH_4}/kT = -\infty) \\ \tau_{\text{mel}} = 0 \% & \quad (\text{CH}_4 \text{ pur} : \Delta\mu_{Kr}/kT = -\infty, \quad \Delta\mu_{CH_4}^*/kT = -9,3) \end{aligned}$$

b) Sur la transition liq-sol du méthane

On peut suivre facilement sur la figure V.10 l'évolution de la transition liq-sol caractéristique du méthane sur graphite. Partant de $\Delta\mu_{CH_4}^*/kT = -6,5$ (courbe a, film pur) l'accident apparaît à des pressions de plus en plus faibles (courbes b,c,d,e) jusqu'à disparaître (courbe f,g) . Il est trop tôt pour dire si cet accident disparaît réellement ou s'il se confond avec la marche, préjugant ainsi des différentes phases en présence. La résolution expérimentale nous empêche d'aller plus en avant pour l'instant. Cet accident nous donne l'occasion de démontrer combien il est important de relier le comportement du méthane à celui du krypton. En effet, on voit sur la fig. V.11 (courbe c et d) que la transition liquide-solide du méthane est associée à un accident sur l'isotherme au krypton . Cet accident, qui se

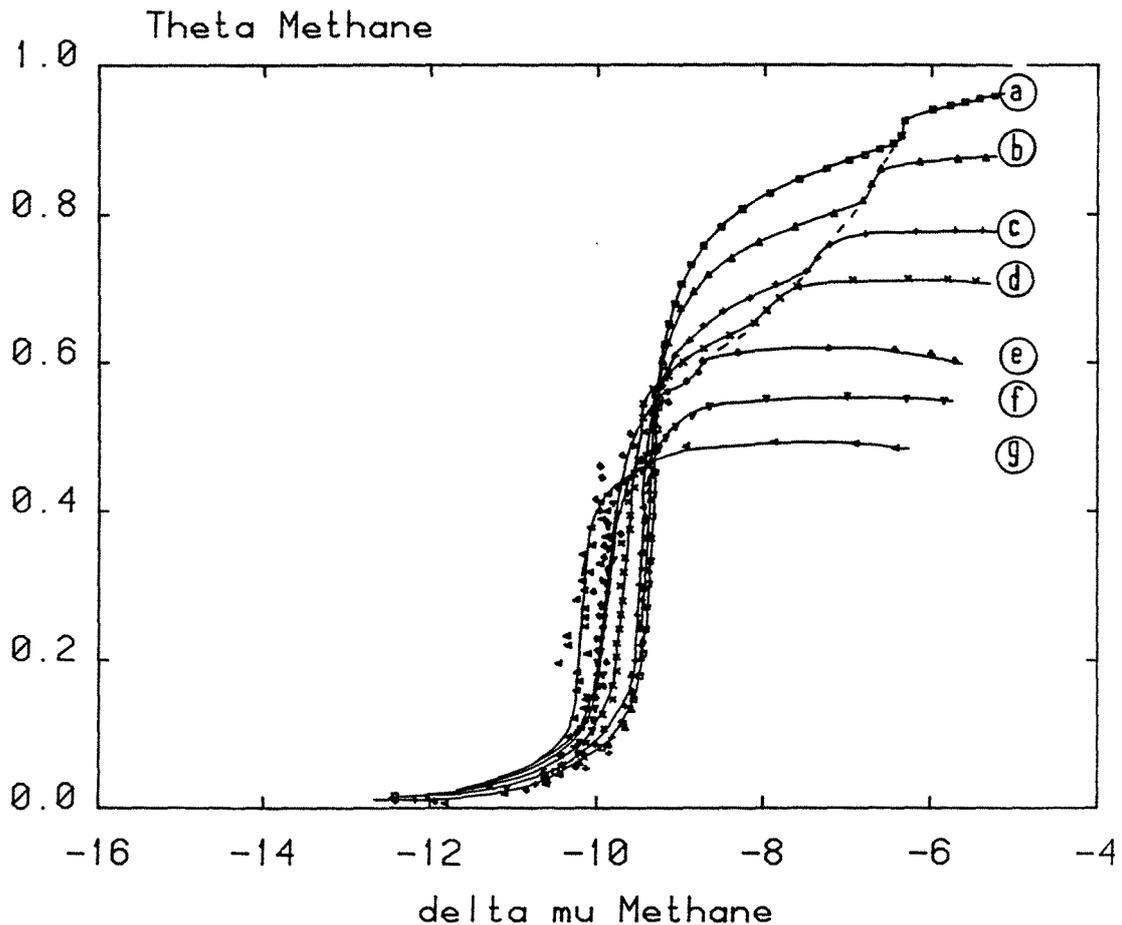


Figure V. 10 : Isothermes de coadsorption du méthane et du krypton à 77, 35 K sur graphite exfolié. Taux de recouvrement de la surface (θ) en fonction de la sursaturation du méthane ($\Delta\mu_{\text{CH}_4}$). La sursaturation et le recouvrement du krypton varient aussi le long de chaque courbe. Les courbes se différencient entre elles par le taux de krypton dans le mélange gazeux qui a servi à faire les expériences :

- courbe a (⊖) : $\tau_{\text{mel}} = 0 \%$
- courbe b (Δ) : $\tau_{\text{mel}} = 8,1 \%$
- courbe c (+) : $\tau_{\text{mel}} = 17,0 \%$
- courbe d (x) : $\tau_{\text{mel}} = 24,7 \%$
- courbe e (⊙) : $\tau_{\text{mel}} = 37,0 \%$
- courbe f (⊖) : $\tau_{\text{mel}} = 41,2 \%$
- courbe g (⊙) : $\tau_{\text{mel}} = 49,9 \%$

On voit clairement (courbe a à e) que l'accident caractéristique de la transition liquide solide du méthane sur graphite évolue vers les basses pressions. De même, la pression de marche passe de - 9, 3 kT à - 10, 3 kT.

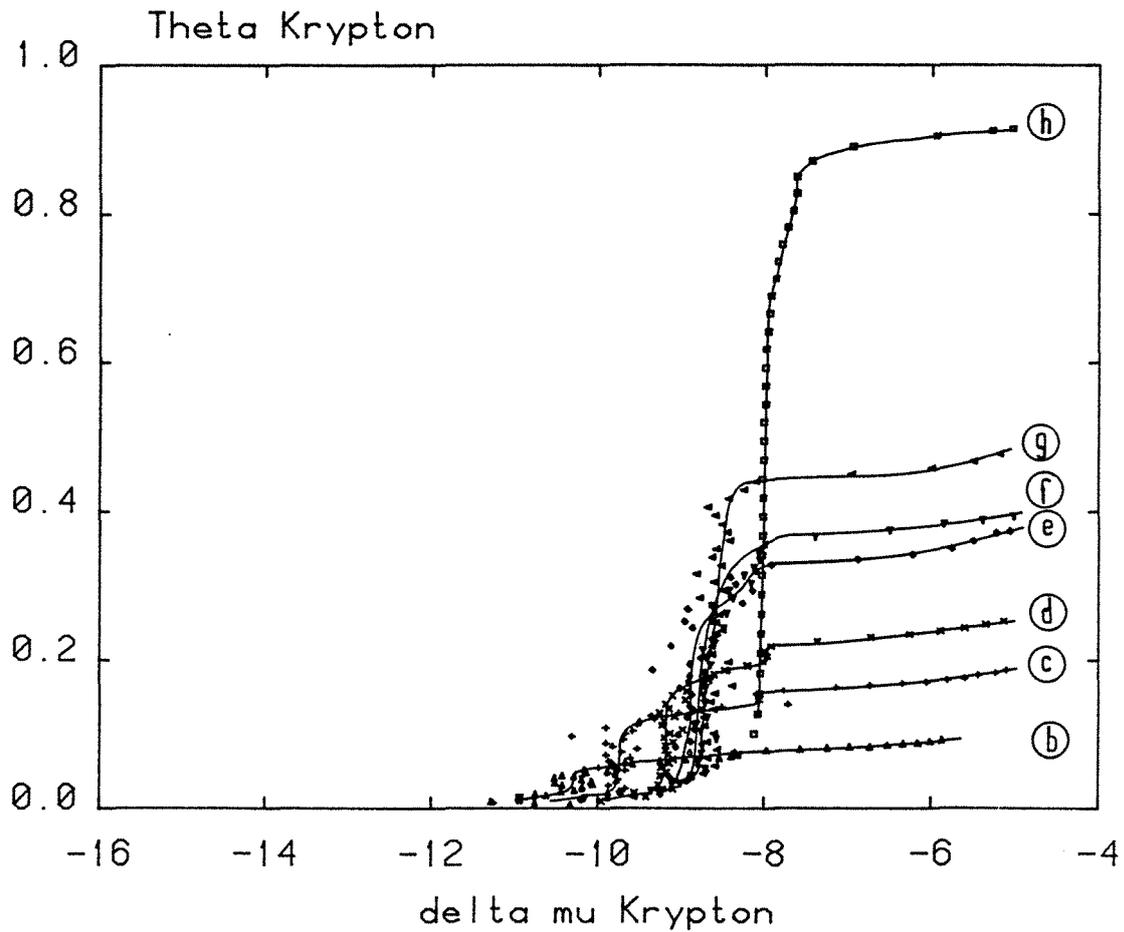


Figure V.11 : Idem Fig. V.11. Ici on a représenté le taux de recouvrement de la surface en krypton, en fonction de la sursaturation en krypton. La courbe h est l'isotherme d'adsorption à 77,35 K du krypton pur ($\tau_{\text{mel}} : 100\%$). Sur les courbes c et d, on distingue bien l'accident relatif à la transition liquide solide du méthane (cf figure V.11). Il correspond pour le krypton à une mini-marche apparaissant à $\Delta\mu_{\text{Kr}} = -8,0$ kT (courbes c et d) et $-8,3$ kT (courbe e), cette marche existe aussi sur la courbe b ($-8,5$ kT) mais on la distingue mal ici.

présente comme une mini sous-marche verticale apparaît à une pression sensiblement égale à la pression de marche du krypton pur ($\Delta\mu_{Kr}^* = -8$ kT). En fait ceci n'est exact que sur une faible plage de τ_{mel} (20 - 40%). La pression de cet accident est plus faible (courbe b : $\Delta\mu_{Kr}^{acc} = -8,5$ kT) elle diminue pour se confondre avec la pression de marche au delà (comme le méthane).

c) Sur la transition commensurable - incommensurable

La transition commensurable-incommensurable, caractéristique de la délocalisation des molécules de krypton sur le réseau graphitique, apparaît toujours pour des taux de krypton supérieurs à 70 % et sa sursaturation caractéristique est plus faible (jusqu'à $\Delta\mu = -4,8$ kT au lieu de -4). Autant que la résolution expérimentale nous le permette, il semble que cette transition n'ait aucun effet sur le méthane, ce qui voudrait dire que la place libérée par la contraction du réseau bidimensionnel adsorbé ne serait occupée que par du krypton. Ici encore nous n'en diront pas plus, parceque nous manquons de recul, mais aussi parceque, pour des raisons techniques, nous sommes peu allés dans ce domaine du diagramme de phase et nous manquons de mesures.

- 3 - Le problème du recouvrement et de la normation associée

Pratiquement tous les résultats sont présentés en recouvrement (θ) et non en volume adsorbé. Cette solution est inévitable et nous avons exposé au chapitre IV (§ I. - 6 -) les raisons et le formalisme présidant à cette normation. Or le krypton et le méthane, de taille légèrement différente, n'ont pas le même volume adsorbé à la monocouche. Dans un premier temps, nous avons appliqué deux normations différentes : Chaque volume adsorbé partiel était divisé par le V_{B1} du film pur (soit $V_{B1, CH_4} / V_{B1, Kr} = 0,935$). En fait cette démarche, qui semblait logique, était erronée car elle faisait une hypothèse "a priori" sur la structure et la densité du film adsorbé, selon laquelle les différentes molécules ne se mélangeaient jamais, s'adsorbant sur des plages isolées. Nous avons donc adopté la solution consistant à normer la quantité adsorbée de chacun des gaz avec la même constante, c'est-à-dire le V_{B1} du méthane pur sur la même surface, ou le V_{c-1} du krypton (c'est le V_a prévu du tableau V.1). En fait, afin de s'affranchir des variations légères de surfaces entre deux expériences de calibration avec un film pur, nous avons déterminé le V_{B1} de l'isotherme dite en "volume et pression totaux" (c'est la V_a réel du tableau V.1) et c'est cette valeur qui a servi à établir la normation établissant le recouvrement. Comme le V_a réel est mesuré avant la transition commensurable-incommensurable, quand elle est observable, il ne faut pas s'étonner d'avoir des recouvrements supérieurs à 1 dans le domaine de la sub-monocouche. En fait, en l'absence de toutes autres mesures que les volumétriques, il est très dangereux de

spéculer sur des petites variations du recouvrement total en terme de densités, totales et partielles de la couche adsorbée.

III - LES AUTRES PARAMETRES ANALYSABLES

- 1 - Les activités

a) Inventaire, définition

Ce que nous désignons, entre autre, sous le terme "autres paramètres analysables", constitue le suivi en ligne d'une expérience. Nous entendons par là l'évolution des pressions mesurées au cours d'une même expérience. Nous sommes maîtres de la pression réintroduite et de son taux de mélange. Ce taux (τ_{mel}) est connu avec une bonne précision (< 1 %). Dans le domaine des faibles pressions d'équilibre où l'on refait le vide dans l'enceinte V_m après mesures et avant réintroduction (en fait dans le domaine de la marche !) on a :

$$\tau_{\text{mel}} = \frac{P_{i \text{ Kr}}}{P_{i \text{ tot}}}$$

avec : $P_{i \text{ Kr}}$ = pression partielle d'introduction du krypton

$P_{i \text{ tot}}$ = pression totale d'introduction

Comme notre ambition est de chercher un sens thermodynamique à l'équilibre des quatre paramètres clés ($V_{\text{ad Kr}}$; $V_{\text{ad tot}}$; $P_{\text{cf Kr}}$; $P_{\text{cf tot}}$), nous avons choisi de suivre les rapports de ces paramètres soit :

$$\tau_{\text{ad}} = \frac{V_{\text{ad Kr}}}{V_{\text{ad tot}}}$$

$$\tau_{\text{p'}} = \frac{P_{\text{f Kr}}}{P_{\text{f tot}}}$$

$$\tau_{\text{p}} = \frac{P_{\text{cf Kr}}}{P_{\text{cf tot}}}$$

avec : $V_{\text{ad Kr}}$ = volume adsorbé de krypton

$V_{\text{ad tot}}$ = volume adsorbé total

$P_{\text{cf Kr}}$ = pression corrigée à l'équilibre du krypton

$P_{\text{cf tot}} = P_{\text{cf CH}_4} + P_{\text{cf Kr}}$ = pression corrigée "totale" (cf chapitre. III §. III - 3 -)

P_{fKr} = pression partielle d'équilibre en krypton

$P_{f\text{ tot}}$ = pression totale d'équilibre

Nous avons choisi d'appeler ces rapports, des "activités". Il s'agit d'un abus de langage qui se comprendra mieux à l'exposé de l'analogie tridimensionnelle que nous envisageons de développer au chapitre VII. Nous décrivons ainsi tous les paramètres interdépendants qui varient au cours d'une seule expérience. Chaque expérience est définie par le taux de mélange (τ_{mel}) de la réserve de gaz utilisée tout au long de sa réalisation. Nous faisons l'hypothèse qu'à chaque taux de krypton dans la réserve, correspond un chemin expérimental unique, indépendant de l'espacement des points, lié à l'incrément. Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement. Réciproquement, nous admettons l'hypothèse que pour un mode expérimental invariable un point sur la surface d'équilibre est atteint par une seule expérience à un taux de mélange donné. Cette hypothèse devient triviale en considérant que la désorption d'une couche mixte adsorbée correspondant à un point de l'isotherme, détermine de manière unique le taux de krypton dans la somme du gaz desorbé et du gaz à l'équilibre, or un τ_{mel} détermine une expérience unique.

b) Simplification, incertitudes

Dans le domaine dit "de la marche", à des faibles pressions d'équilibre, on peut poser les simplifications suivantes :

$$\tau_{\text{ad}} = \frac{P_{iKr} - P_{fKr}}{P_{i\text{ tot}} - P_{f\text{ tot}}}$$

on a : $\tau_{\text{mel}} = \frac{P_{iKr}}{P_{i\text{ tot}}}$

et : $\tau_{p'} = \frac{P_{fKr}}{P_{f\text{ tot}}}$

L'égalité de deux de ces trois paramètres implique inévitablement l'égalité du troisième avec les deux premiers. On définit trois nouveaux rapports comme suit :

$$R_1 = \frac{\tau_{\text{ad}}}{\tau_{\text{mel}}}$$

$$R_2 = \frac{\tau_{\text{ad}}}{\tau_p}$$

$$R_3 = \frac{\tau_p}{\tau_{p'}}$$

On rappelle que l'on a d'une manière générale $P_{Kr} = A(N - N_o)$

avec N_o = fond continu

N = signal radiométrique du krypton

A = coefficient d'étalonnage.

$$\text{On a donc } R_1 = \frac{(N_i - N_f)}{(N_i - N_o)} \frac{P_{i \text{ tot}}}{P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}}}$$

$$R_2 = \frac{(N_i - N_f)}{(N_f - N_o)} \frac{P_{f \text{ tot}}}{P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}}} \times \frac{1}{R_3}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_1}{R_1} &= \frac{\Delta (N_i - N_f)}{(N_i - N_f)} + \frac{\Delta (N_i - N_o)}{(N_i - N_o)} + \frac{\Delta P_{i \text{ tot}}}{P_{i \text{ tot}}} + \frac{\Delta (P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}})}{(P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}})} \\ &= 3 + 2,5 + 0,7 + 0,8 \\ &= 7 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_2}{R_2} &= \frac{\Delta (N_i - N_f)}{(N_i - N_f)} + \frac{\Delta (N_f - N_o)}{(N_i - N_o)} + \frac{\Delta P_f}{P_f} + \frac{\Delta (P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}})}{(P_{i \text{ tot}} - P_{f \text{ tot}})} + \frac{\Delta R_3}{R_3} \\ &= 3 + 35 + 5 + 0,8 + 0 \\ &= 44 \% \end{aligned}$$

Bien que l'on ne prenne pas en compte $\Delta R_3/R_3$ qui n'est pas expérimental mais systématique, l'incertitude sur R_2 reste très élevée. Elle est inévitable et résulte du fait que les pressions d'équilibre mesurées étant très faibles, le rapport signal sur bruit relatif à la mesure de la pression partielle en krypton est de l'ordre de 1,2.

c) Résultats : les tendances

On a résumé les résultats concernant les paramètres précédemment définis sur le tableau V.5, les courbes sont données dans l'annexe A II. Compte tenu de l'incertitude calculée au paragraphe précédent et des résultats du tableau V.5 on peut conclure :

$$\tau_{ad} = \tau_{mel}$$

d'où : $R_1 = R_2 = 1$

Effectivement on constate que dans le domaine de la marche, on a toujours le nuage des points de τ_p' qui est bien lissé par les points de τ_{ad} . Seule l'expérience 24 échappe à cette règle. Elle sera dorénavant éliminée, pour non-conformité. Les tendances générales que l'on peut noter, sont les suivantes :

N°	P_{TOT}^* (Torr)	P_{Kr}^* (Torr)	$P_{CH_4}^*$ (Torr)	$\Delta\mu_{Kr}^*$ (Unités kT)	$\Delta\mu_{CH_4}^*$ (Unités kT)	ΔP_{TOT}^*	$\frac{\Delta P_{TOT}^*}{P_{TOT}^*}$ en %
30	$7,70 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-4}$	-9,80	-9,5	$-3,0 \cdot 10^{-5}$	3,9
75	$8,34 \cdot 10^{-4}$	$0,64 \cdot 10^{-4}$	$7,78 \cdot 10^{-4}$	-10,21	-9,4	$-0,8 \cdot 10^{-5}$	1,0
73	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	-9,75	-9,45	$-1,0 \cdot 10^{-5}$	1,2
55	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	-9,20	-9,60	$-6,4 \cdot 10^{-5}$	8,6
74	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$6,06 \cdot 10^{-4}$	-9,15	-9,65	$-2,9 \cdot 10^{-5}$	3,8
52	$6,90 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$4,71 \cdot 10^{-4}$	-8,90	-9,90	$-1,7 \cdot 10^{-5}$	2,5
71	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$	-8,70	-9,90	$-2,1 \cdot 10^{-5}$	2,8
50	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	-8,60	-10,20	$+1,2 \cdot 10^{-5}$	1,8
48	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	-8,60	-10,20	$+0,4 \cdot 10^{-5}$	0,6
24	$6,55 \cdot 10^{-4}$						
40	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	-8,25	-10,90	$-2,7 \cdot 10^{-5}$	4,5
59	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	-8,40	-10,60	$-1,8 \cdot 10^{-5}$	3,0
33	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	-8,30	-10,80	$+0,3 \cdot 10^{-5}$	0,5
61	$5,65 \cdot 10^{-4}$	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	-8,22	-11,20	$-2,9 \cdot 10^{-5}$	5,1
63	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	-8,15	-11,40	$-6,1 \cdot 10^{-5}$	1,1
69	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$	-8,21	-11,56	$-0,5 \cdot 10^{-5}$	0,9

Tableau V.2 Pression relevée au point d'inflexion de la marche de l'isotherme d'adsorption, en pressions totales et partielles. La colonne ΔP_{TOT}^* représente l'écart d'estimation sur la pression de marche mesurée en coordonnées totale par rapport à la somme des deux pressions partielles de marche ($P_{Kr}^* + P_{CH_4}^*$).

N° de Manip	$\tau\%_{\text{mel}}$	$\tau\%_{\text{ad}}$	$\Delta\tau_{\text{ad}}$	$\frac{\Delta\tau_{\text{ad}}}{\tau\%_{\text{mel}}}$
30	6,2	6,0	-0,2	3,2
75	8,1	8,3	+0,2	2,5
73	17,0	17,2	+0,2	1,2
74	24,3	24,4	+0,1	0,4
55	24,7	22,6	-2,1	8,5
52	37,0	35,6	-1,4	3,8
71	41,2	10,5	-0,7	1,7
50	49,9	48,2	-1,7	3,4
48	62,9	x	x	
24	65,5	60,5	-5,0	7,6
40	72,7	71,0	-1,7	2,3
59	76,0	75,6	-0,4	0,5
33	79,6	76,5	-3,1	3,9
61	82,4	82,5	+0,1	0,1
63	83,8	83,9	+0,1	0,1
67	83,8	83,5	-0,3	0,4
69	84,6	85,0	+0,4	0,5

Tableau V.3 : Caractéristiques comparées du mélange à adsorber et du mélange adsorbé. Les symboles sont expliqués dans le texte.

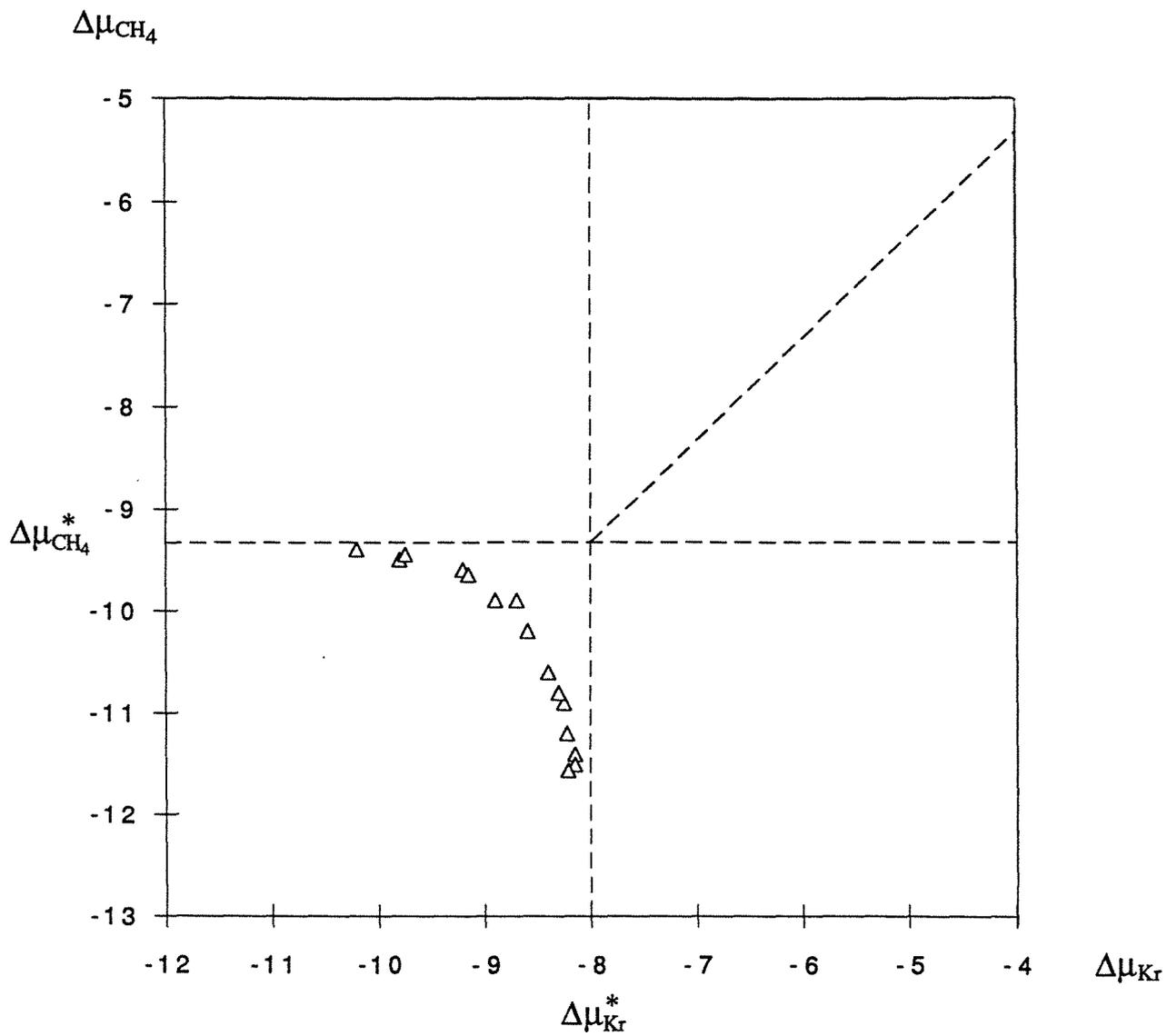


Figure V.12: Pressions de marche des isothermes de coadsorption en représentation logarithmique.

- i - tout le long d'une expérience, τ_{ad} augmente impertubablement de 1 à 2 % et ne semble pas affecté notablement du passage de la marche au plateau de la monocouche.
- ii - le τ_p' qui est égal à τ_{ad} le long de la marche lui deviens inférieur au niveau du plateau. On ne peut pas interpréter cet écart. En effet, le mode de correction d'effusion thermique que l'on a choisi vient ici interférer sur les résultats.
- iii - le rapport R_3 exprime à lui seul le mode de calcul choisi pour cette correction. Nous aurions pu (cf. Chap. III) postuler $R_3 = 1$ mais nous préférons faire une correction découplée pour chaque gaz. De ce fait, dans le domaine intermédiaire où la correction s'applique, le rapport des pressions partielles n'est pas conservé et on a $R_3 \neq 1$. On voit sur les figures de l'annexe A.II que, dans le cas de la coadsorption sur graphite, on est exactement dans le domaine intermédiaire où R_3 est très variable. C'est la raison pour laquelle il est délicat de spéculer sur les variations de R_2 qui est calculé à partir des pressions corrigées et non pas mesurées.

- 2 - Les pressions de marche

On a représenté sur la fig V.13 la pression totale de marche (p_{TOT}^*) de chaque isotherme en fonction du taux de mélange. On voit que les incertitudes sont assez importantes, l'évolution entre p_{Kr}^* et $p_{CH_4}^*$ peut être considérée comme linéaire.

- 3 - La pente de l'isotherme

Il y a peu de chose à dire sur la pente de l'isotherme (en θ_{TOT} et p_{TOT}) au point d'inflexion en fonction du taux de mélange (voir les valeurs dans le tableau V.2). Comme le montre la figure V.14, cette pente augmente au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en krypton. Ceci peut paraître logique dans la mesure où la pente de l'isotherme d'adsorption du krypton pur est abrupte (premier ordre).

- 4 - Conclusion

Pour bien expliquer et relier entre eux les différents résultats obtenus dans cette dernière approche du dépouillement des expériences, il nous faudrait mieux comprendre le sens et le rôle des différents paramètres que nous avons définis. Ainsi avons nous fait la comparaison des taux de krypton (ou "activités") dans le volume adsorbé et dans la phase gazeuse. L'analogie tridimensionnelle avec la thermodynamique des mélanges (Loi de

$$P_{\text{TOT}}^* / 10^{-4} \text{ Torr}$$

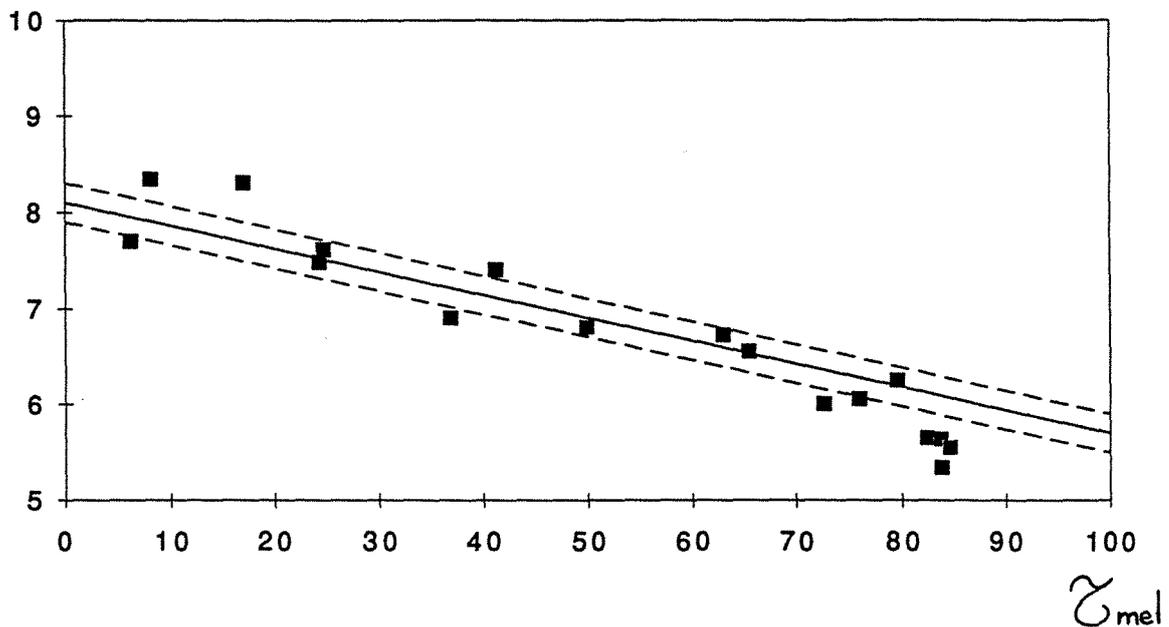


Figure V.13 : Pression totale de marche en fonction du taux de dilution en krypton du mélange de gaz à adsorber. On a tracé une droite entre les pressions de marche des gaz adsorbés en phases pures ($8,1 \cdot 10^{-4}$ Torr pour le méthane ; $5,7 \cdot 10^{-4}$ pour le krypton). Les lignes en tirets symbolisent l'incertitude reconnue sur la valeur de ces pressions de référence ($\pm 0,2$ Torr). Les pressions de marche "mixtes" s'alignent à peu près sur la droite sauf pour les plus faibles et plus forts taux de dilution.

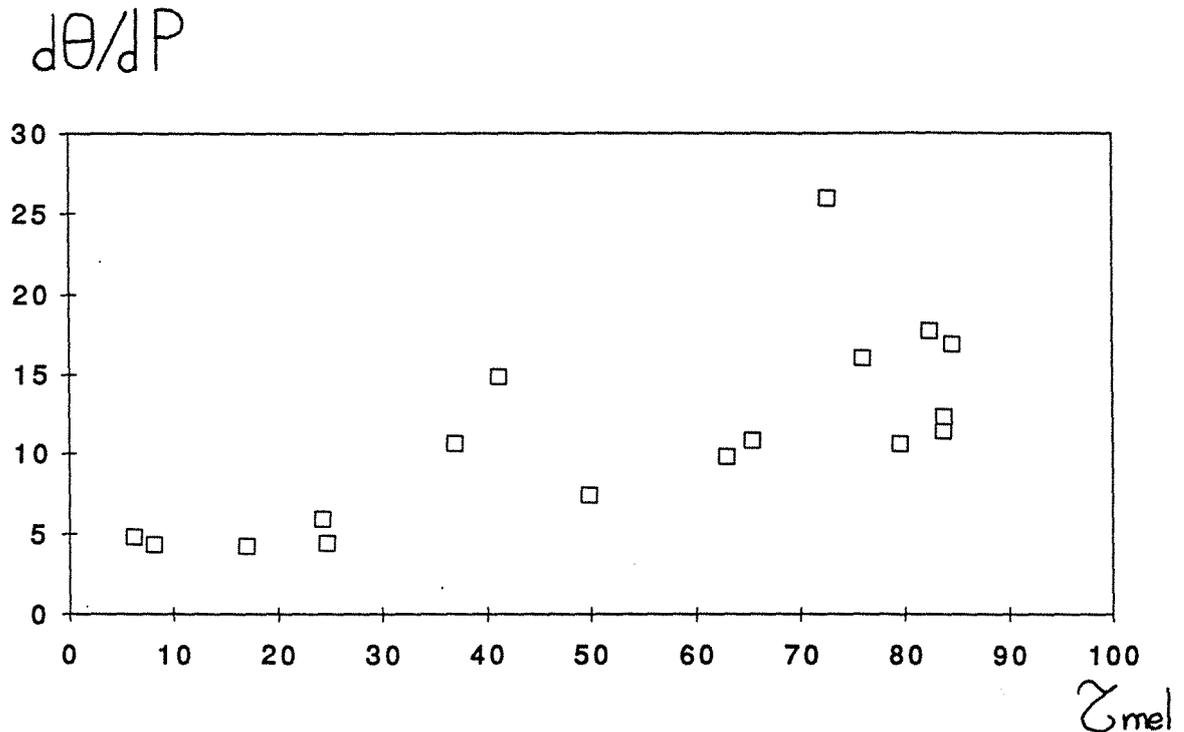


Figure V. 14 : Pente de la marche des isothermes mixtes d'adsorption (en pression totale) en fonction du taux de krypton dans le mélange de gaz préparé pour l'expérience. Il n'y a pas ici de relation claire à déduire de ces mesures et la dispersion des points n'est imputable qu'à l'incertitude très importante que l'on subit sur l'estimation graphique de ce paramètre.

Raoult etc...) sera abordée au chapitre VII. On peut déjà émettre des craintes quant aux conclusions que l'on pourra donner sur la base de ces résultats. Les pressions de marches que nous avons mesurées sont très faibles et assorties d'une incertitude importante. Tel n'est pas le cas des isothermes sur MgO, système qui devrait être, dans ce domaine, plus instructif.

Chapitre VI

**SYSTEME (Kr, CH₄) SUR Mg O
A T = 77, 35 K**

I - POURQUOI DES FILMS MIXTES SUR LE MgO ?

Contrairement au graphite exfolié, dont l'emploi comme substrat était posé en préalable à toute étude envisageable, le choix de l'oxyde de magnésium n'était pas évident. La première raison est qu'il présente une symétrie carrée en surface, et que l'on peut maintenant disposer d'échantillons dont cette surface est énergétiquement homogène. L'intérêt majeur de ce système est que krypton et méthane forment sur MgO des films purs aux structures très différentes (Coulomb et al, 1984, 1985). Là où le graphite nous imposait deux réseaux hexagonaux, le conflit sur MgO du réseau carré avec le réseau hexagonal risque d'être un intéressant facteur de demixion, à condition que l'on puisse le mesurer.

II - LES ISOTHERMES

- 1 - Champs d'investigation

Nous ne revenons pas dans ce chapitre sur le pourquoi et le comment des représentations retenues. Par souci d'homogénéité, nous avons gardé les mêmes formalismes qu'au chapitre V.

Grâce à la technique et au savoir-faire acquis avec les manipulations sur graphite, les 15 expériences effectuées sur MgO ont pu être exploitées et leurs caractéristiques, détaillées en annexe (A-III), sont reprises sur le tableau VI. 2. Un des avantages du MgO comme substrat est que les phénomènes de condensation se développent dans la gamme de pression (10^{-2} Torr - 1 Torr) où notre appareil d'adsorption est le plus performant en matière de précision (cf la faible dispersion des points expérimentaux). Un des inconvénients est que, pour des raisons d'instabilité sur lesquelles nous avons déjà argumenté, des variations sur la quantité adsorbée sont imputables à une modification structurale et énergétique de la surface. De ce fait, nous devons parfois normer la quantité adsorbée par une monocouche virtuelle.

- 2 - Isothermes partielles découplées.

On a représenté sur les Figures VI.1 à 4 la succession des isothermes effectuées en coordonnées normales (VI.2 et VI.4) et logarithmiques (VI.1 et VI.3). Le numéro des courbes indiquées sur ces figures est celui du tableau VI. 1 où on a repris les caractéristiques du mélange à adsorber (τ_{mel}). Remarquons que le volume adsorbé d'un constituant, sur le plateau, est d'autant plus faible que sa proportion dans le mélange à adsorber est petite. De même la

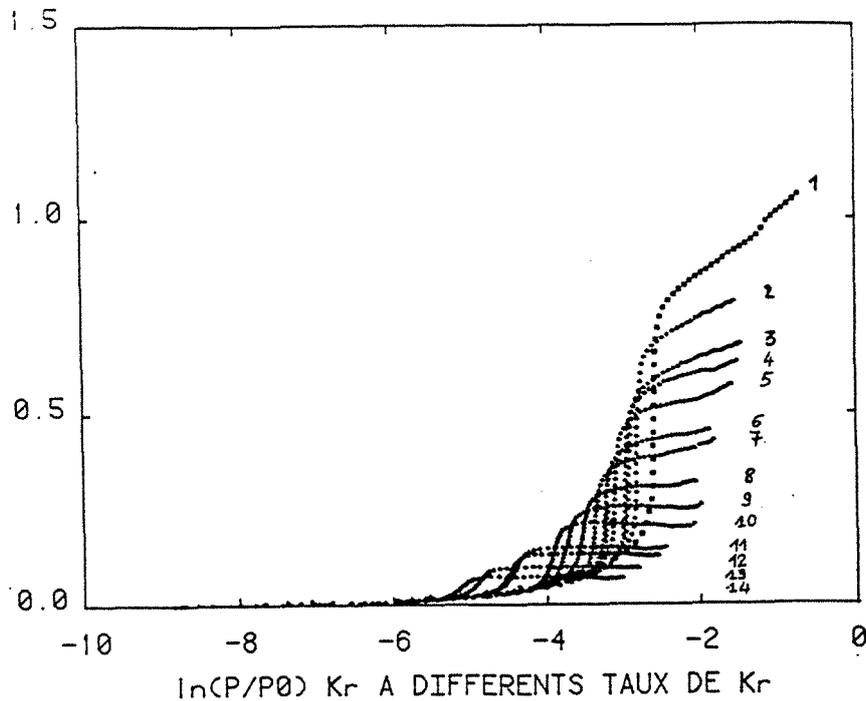


Figure VI.1 : Isothermes d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur le Mg O en présence du méthane. Les chiffres caractéristiques de ces isothermes (τ_{mel} , etc...) sont données sur les tableaux VI 1 à 3. L'abscisse est réduite au potentiel chimique en unités $kT \Delta\mu_{Kr}/kT = \ln(p/p_0)$. L'ordonnée est exprimée en taux de recouvrement (θ) c'est-à-dire en volume adsorbé normé par le volume adsorbé à la monocouche de la phase de krypton pure. Les raisons et les limites de ce formalisme sont exposées dans le texte.

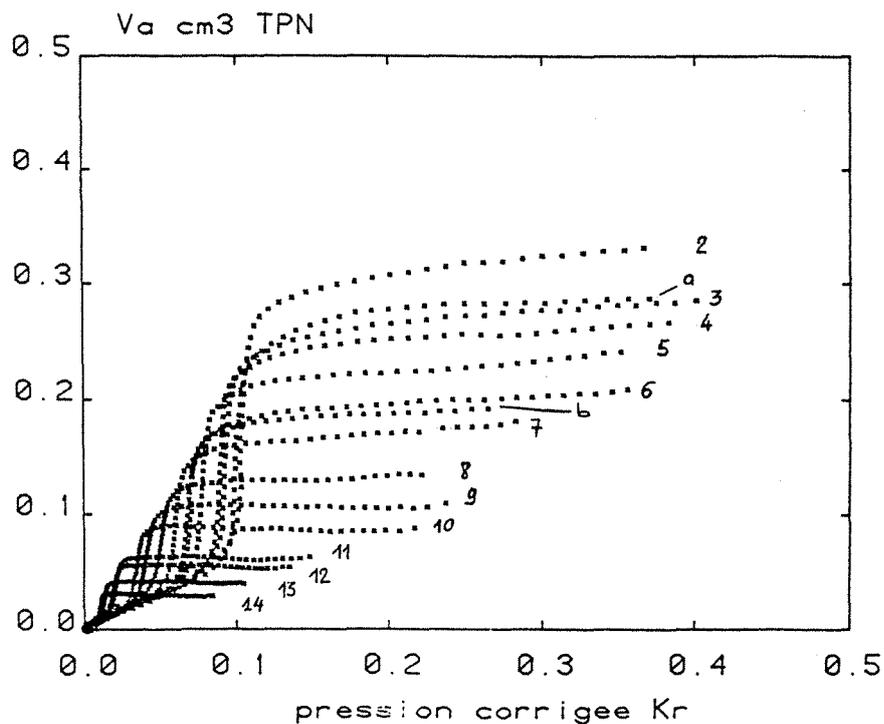


Figure VI.2 : Isothermes d'adsorption à 77, 35 K du krypton sur le Mg O en présence du méthane en représentation normale (V_a vs p).

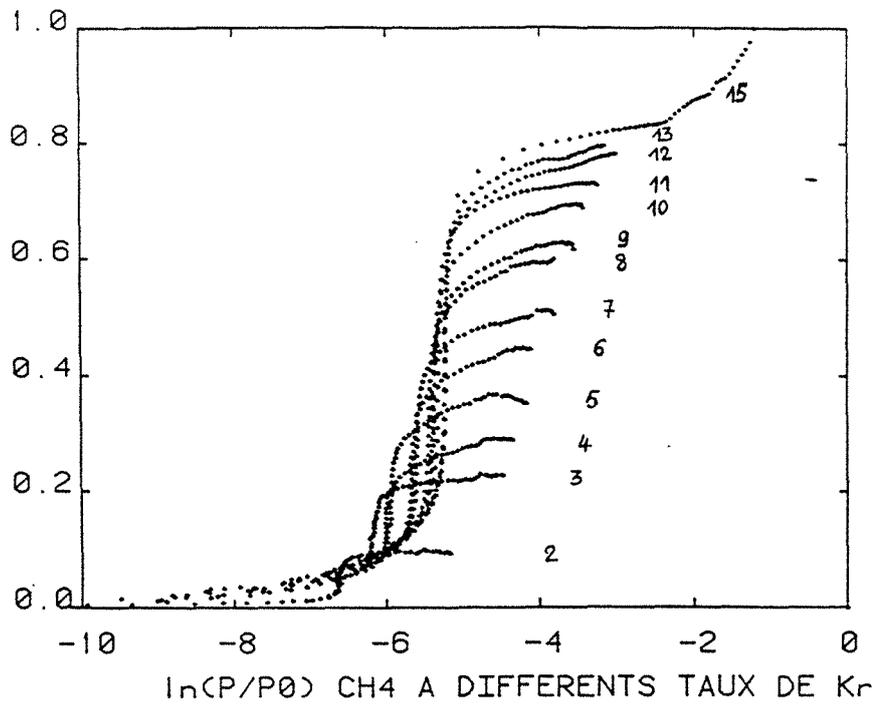


Figure VI.3 : Isotherme d'adsorption à 77,35 K du méthane sur le Mg O en présence de krypton. Les remarques de forme sont les mêmes que pour la figure VI.1. On note ici que contrairement au cas du krypton, les pieds de marche sont dissociés.

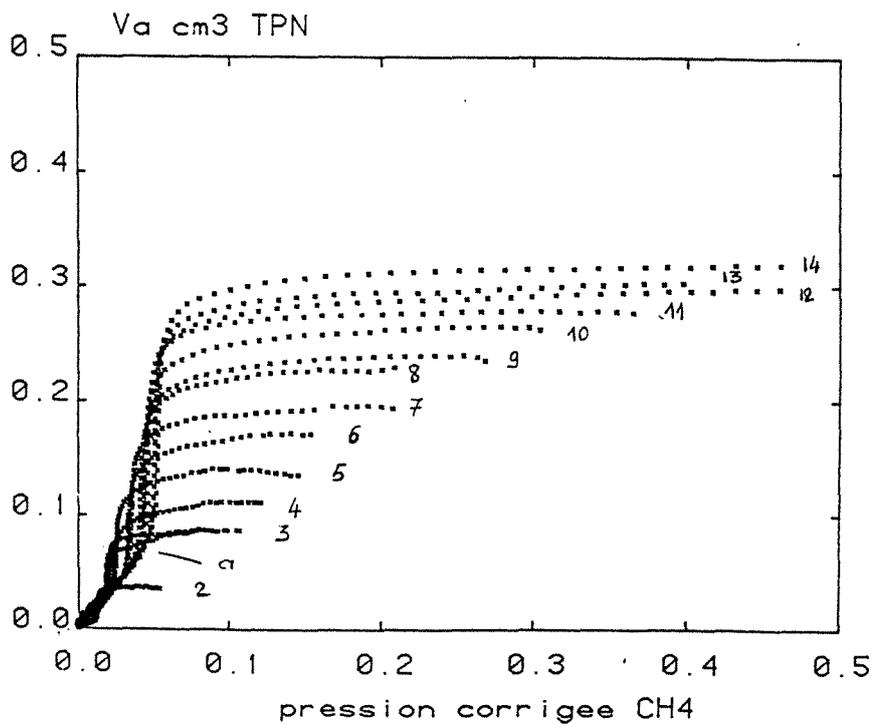


Figure VI.4 : Isotherme d'adsorption à 77,35 K du méthane sur le Mg O en présence de krypton en représentation normale (v_a vs p)

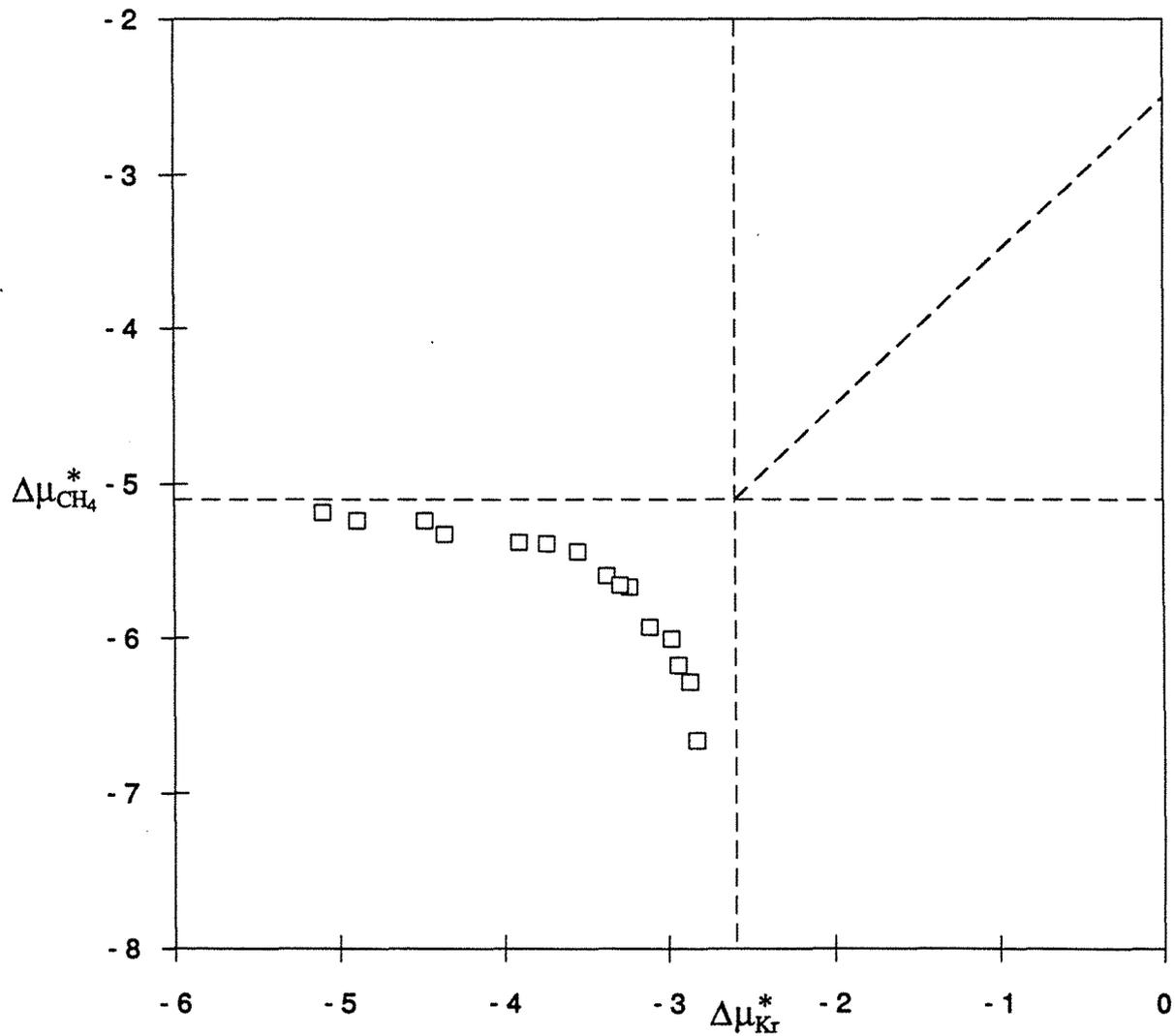


Figure VI. 5 : Sursaturations partielles de marche du méthane en fonction du krypton, pour chaque expérience. Les pressions sont réduites au potentiel chimique, en unité kT . Les lignes en tirets horizontales et verticales notent respectivement la pression de marche du film pur du méthane et du krypton.

"pression de marche" diminue avec le taux de dilution propre à chaque substance. Ces deux résultats ne sont pas surprenants puisqu'ils sont analogues à ceux déjà vus sur le graphite. On a représenté sur le tableau VI.2 et sur la figure VI.5 l'allure de la courbe liant les deux sursaturations partielles de marche. Rappelons à cet endroit les réserves que nous sommes obligés de faire sur les valeurs des pressions de marches car, en plus de l'incertitude expérimentale (qui ici est bonne ; cf. l'alignement des points) vient s'ajouter une incertitude due à la dégradation de l'échantillon qui modifie la pression de marche, jusqu'à 13 % (cf. chap. IV ; § II - 2 - c). Il en résulte que les points sur la Figure n° VI.5 sont assez dispersés, et surtout que les deux limites extrêmes de la courbe passant par ces points sont ambiguës. La sursaturation de marche du méthane pur pouvant varier de $\Delta\mu_{\text{CH}_4}^* = -5,07 \text{ kT}$ à $\Delta\mu_{\text{CH}_4}^* = -5,26 \text{ kT}$ suivant le taux de dégradation, nous devons prendre une référence et "caler" les résultats sur ces valeurs.

Un dernier point relatif à l'accident caractéristique de la transition liquide (2D) - solide (2D) du krypton à 77,3 K mérite un commentaire. On voit sur la Figure VI.1 représentant l'isotherme d'adsorption du krypton en phase pure, que l'on n'observe plus cet accident sur les isothermes mixtes. Pour des raisons techniques de coût et d'approvisionnement du krypton 85 indispensable à l'expérience, on ne peut pas dépasser 0,4 Torr de pression d'équilibre en krypton ($\Delta\mu_{\text{Kr}} = -1,5 \text{ kT}$). Dans ces conditions, il est clair que l'observation d'un accident survenant en phase pure à $p_{\text{Kr}} = 0,55 \text{ Torr}$ ($\Delta\mu_{\text{Kr}} = -1,15 \text{ kT}$) en sera compromise. Quand bien même elle apparaîtrait plus bas en pression, la dispersion des points à cet endroit nous empêcherait de la distinguer de l'incertitude expérimentale dont on a déjà dit combien elle était ambiguë.

III - LES AUTRES PARAMETRES D'ANALYSE

- 1 - Les pressions de marche

On a déjà parlé (par. II-2 et fig. VI.5) du point, caractéristique sur une expérience, que constitue la pression d'une transition de 1er ordre ou du point d'inflexion de la courbe quand la transition est continue. On a représenté sur la Fig VI.12 les pressions partielles et totales de marches pour toutes les expériences. Ce schéma évoque les courbes déduites de la loi de Raoult pour les solutions idéales tridimensionnelles. Mais avant d'analyser une quelconque analogie, deux réserves s'imposent. La précision n'est pas bonne et les points sont assez dispersés. C'est, a priori, surprenant car l'évaluation géométrique de la pression de marche sur nos courbes comporte peu d'ambiguïté et l'incertitude relative de la pression dans cet endroit est très faible. Il s'agit là de la manifestation d'un phénomène déjà évoqué, à savoir l'instabilité de surface du MgO. Rappelons que la pression de marche du

N° courbe	N° de manip	τ_{mel} %	τ_{ad} %	V_a réel (cm ³ TPN)	V_a recalculé (cm ³ TPN)	$\frac{\Delta V_a}{\Delta p}$	P^*_{TOT} (Torr)
1		100	100	0,422	0,422		12,9 10 ⁻²
2	5E4	86,4	89,9	0,366	0,415	18,39	11,44 10 ⁻²
a	14F8	79	77	0,374	0,406	26,48	11,63 10 ⁻²
3	12F2	76,3	76,7	0,373	0,406	24,92	11,12 10 ⁻²
4	9E8	72,4	70,8	0,377	0,402	32,51	11,16 10 ⁻²
5	6E5	67,1	61,9	0,360	0,396	29,08	10,20 10 ⁻²
6	11F0	59,5	55,6	0,369	0,931	26,50	10,17 10 ⁻²
b	15F9	56,9	53	0,362	0,390	21,72	10,12 10 ⁻²
7	3E2	51,6	47,3	0,364	0,386	20,05	9,48 10 ⁻²
8	1E0	43,5	37,3	0,362	0,378	14,65	8,96 10 ⁻²
9	10E9	37,4	32,3	0,350	0,374	14,18	8,40 10 ⁻²
10	7E6	33,5	24,4	0,349	0,370	19,29	7,81 10 ⁻²
11	4E3	23,1	18,5	0,340	0,366	26,58	6,97 10 ⁻²
12	2E1	19,4	15,1	0,357	0,364	24,93	7,05 10 ⁻²
13	13F3	14,7	11,8	0,338	0,361	26,44	6,32 10 ⁻²
14	8E7	12,1	8,3	0,348	0,359	25,30	6,33 10 ⁻²
15		0,0	0,0	0,353	0,353		5,29 10 ⁻²

Tableau VI.1 : Caractéristiques particulières des 15 expériences de coadsorption du krypton et du méthane sur MgO. Les expériences numérotées 1 et 15 correspondent respectivement à l'adsorption du krypton et du méthane purs (voir le chapitre IV).

N° de manip.	$\Delta\mu_{Kr}^*$	$\Delta\mu_{CH_4}^*$
1	- 3,55	- 5,44
2	- 4,48	- 5,24
3	- 3,37	- 5,60
4	- 4,36	- 5,33
5	- 2,83	- 6,67
6	- 3,11	- 5,93
7	- 3,91	- 5,38
8	- 5,10	- 5,19
9	- 2,98	- 6,01
10	- 3,74	- 5,39
11	- 3,23	- 5,67
12	- 2,94	- 6,18
13	- 4,89	- 5,24
14	- 2,87	- 6,29
15	- 3,29	- 5,66
pur	- 2,60	- 5,10

Tableau VI. 2 : Sursaturations de marche des isothermes de coadsorption (Kr + CH₄) sur MgO.

La dernière ligne reprend les valeurs de sursaturation de marche correspondant aux isothermes des films purs. (voir le texte et la figure n° VI.5).

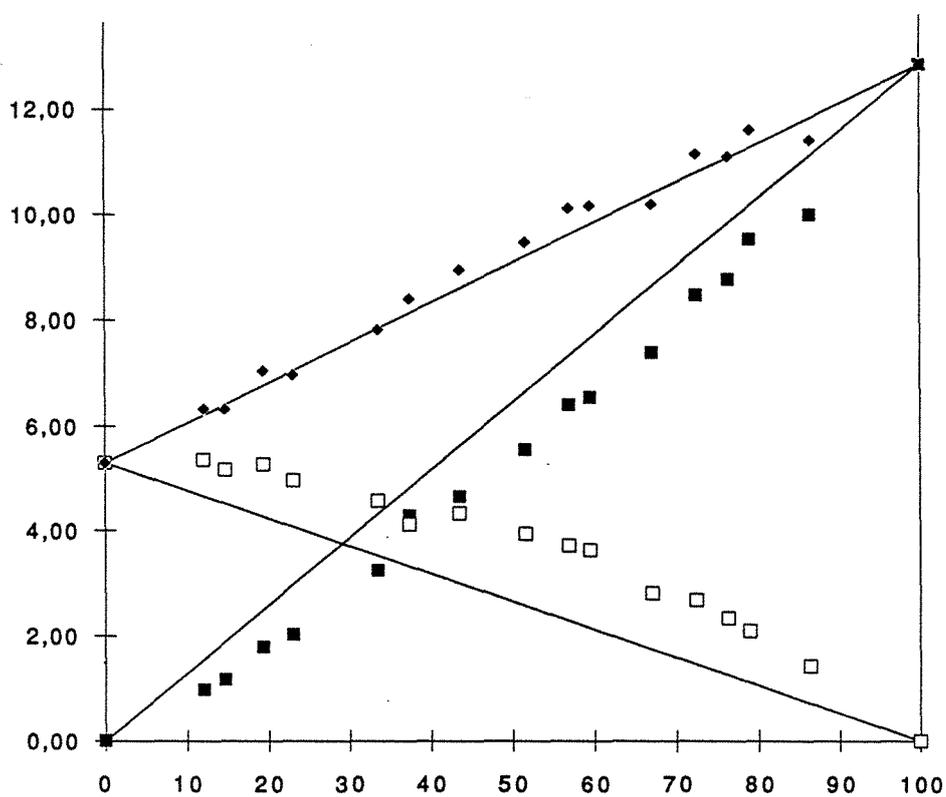


Figure VI.6 : Pressions de marche totales et partielles découplées des isothermes de coadsorption sur Mg O en fonction du taux de krypton dans le mélange gazeux préparé avant adsorption. Les deux lignes en tirets symbolisent l'incertitude sur la mesure des pressions de marche, étant donné la dégradation de l'état de surface du Mg O (cf texte).

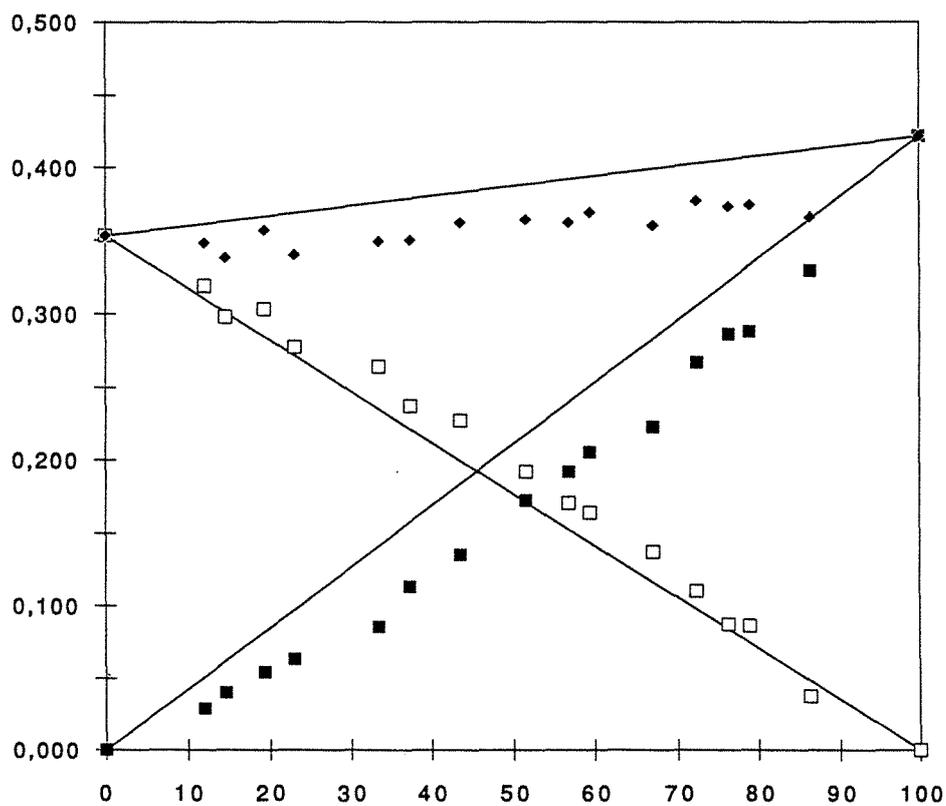


Figure VI.7 : Volumes adsorbés (va réel du tableau VI.1) totaux et partiels découplés mesurés à la monocouche des expériences de coadsorption du krypton et du méthane à 77, 35 K sur Mg O, en fonction du taux de krypton dans le mélange gazeux avant adsorption.

méthane pur a été relevée entre deux séries d'expériences à $5,19 \cdot 10^{-2}$ Torr et $5,89 \cdot 10^{-2}$ Torr soit un écart de 13 % (cf. chap. IV § II - 2 (c)).

Nous avons schématisé cette incertitude proprement expérimentale sur la figure VI.6. Cet écart englobe tous les points et il est vain d'essayer de les lisser autrement que par une droite. Une autre raison incite à la prudence, face à une analogie tridimensionnelle. En effet, si dans le cas d'une condensation de 1er ordre, la pression de marche peut aisément être prise comme homologue de la pression de vapeur saturante d'un alliage binaire tridimensionnel, qu'advient-il quand le phénomène de condensation bidimensionnelle est représenté par une transition continue ? Pour préciser ce point, il est nécessaire d'avancer dans les différentes approches que l'on peut faire au sujet de miscibilité et de démixion d'alliages binaires bidimensionnels. Ce dernier point sera revu et discuté dans le chapitre VII.

- 2 - Les volumes adsorbés

On a représenté sur la Figure VI.7 les volumes adsorbés totaux et partiels en krypton et en méthane de toutes les expériences. Ces volumes adsorbés sont mesurés sur les isothermes par construction du point B (Thomy, 1968) qui est classiquement retenu comme un des critères reproductibles du complètement de la monocouche. Hormis les erreurs expérimentales, la dispersion des points est due là aussi à l'instabilité de surface qui se manifeste par une variation de la surface spécifique. On peut pourtant, sous certaines réserves, recalculer un volume adsorbé théorique, obtenu sans variation de surface. On a :

$$V_{\text{Kr}}^{\text{pur}} = 0,422 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{pur}} = 0,353 \text{ cm}^3$$

on pose : $V_{\text{Kr}}^{\text{rec.}} = \tau_{\text{ad}} \times 0,422$

$$V_{\text{CH}_4}^{\text{rec.}} = (1 - \tau_{\text{ad}}) \times 0,353$$

$$V_{\text{TOT}}^{\text{rec.}} = V_{\text{Kr}}^{\text{rec.}} + V_{\text{CH}_4}^{\text{rec.}}$$

Le taux de krypton dans la phase adsorbée (τ_{ad}) à la monocouche est donné sur la figure VI.8 en fonction du taux de krypton dans le mélange à adsorber (τ_{mel}). Ainsi on voit, (ce qui ne peut apparaître sur la figure VI.7) que la variation de l'activité du krypton dans la monocouche adsorbée n'est pas linéaire avec le taux de mélange. En adoptant le mode de calcul décrit ci-dessus pour estimer à posteriori les volumes (partiels et totaux) adsorbés à la monocouche, on admet que la phase adsorbée mixte se comporte pour les grandeurs extensives comme si elle était totalement immiscible ou totalement idéale. Le résultat, présenté sur la Figure VI.9, du calcul à posteriori des volumes adsorbés montre que les évolutions ne sont pas

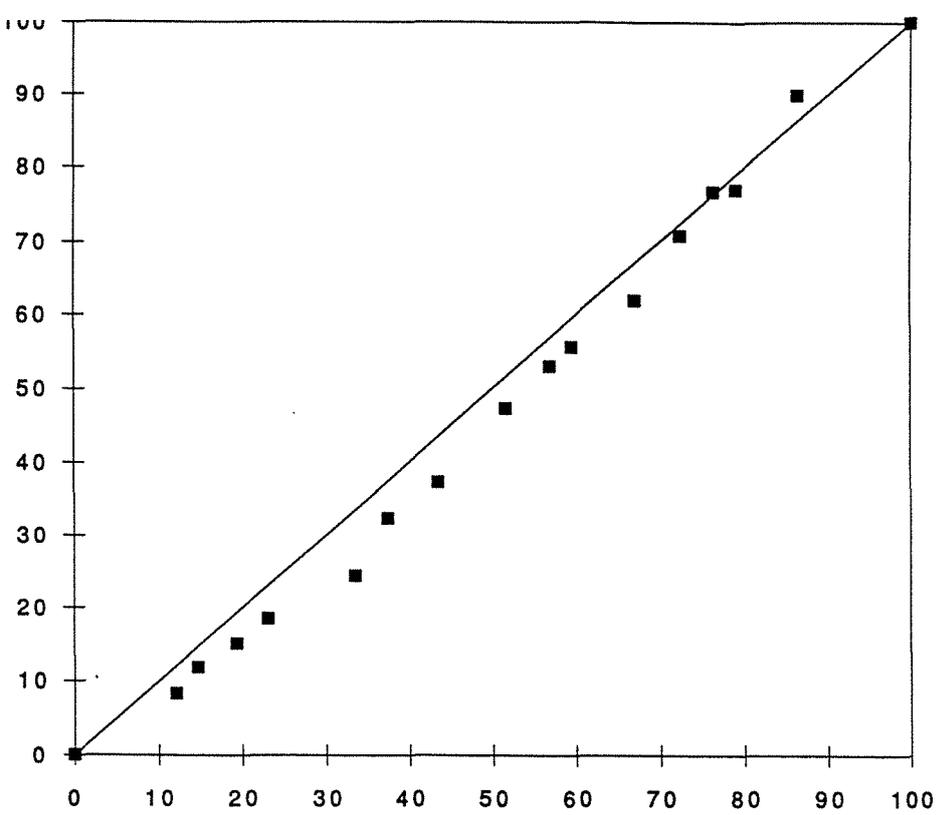


Figure VI.8 : τ_{ad} vs τ_{mel} . Les points correspondent aux valeurs portées dans le tableau VI.1.

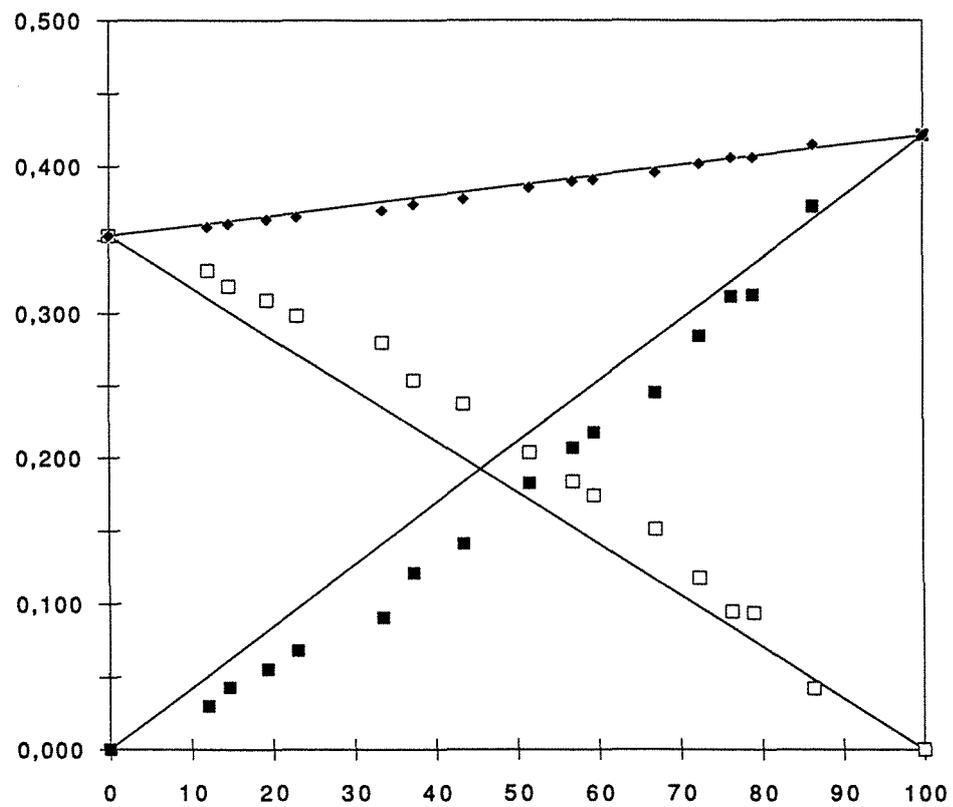


Figure VI.9 : Volumes adsorbés (V_a recalculé au tableau VI.1) totaux et partiels recalculés en tenant compte de la dégradation de l'état de surface du Mg O (voir le calcul dans le texte).

N° courbe	N° de manip	τ_{mel} %	τ_{ad} %	τ_p %	R ₁	R ₂	R ₃
1		100	100	100	1	1	
2	5E4	86,4	89,9	87,5	1,041	1,027	1
3	12F2	76,3	76,7	79	1,005	0,971	1
4	9E8	72,4	70,8	76,0	0,978	0,932	1
5	6E5	67,1	61,9	72,5	0,923	0,854	1
6	11F0	59,5	55,6	64,4	0,934	0,863	1
7	3E2	51,6	47,3	58,5	0,917	0,809	1
8	1E0	43,5	37,3	51,8	0,857	0,720	1
9	10E9	37,4	32,3	51,0	0,864	0,633	1
10	7E6	33,5	24,4	41,5	0,728	0,588	0,99
11	4E3	23,1	18,5	29,0	0,801	0,638	0,99
12	2E1	19,4	15,1	25,4	0,778	0,594	0,98
13	13F3	14,7	11,8	18,5	0,803	0,638	0,98
14	8E7	12,1	8,3	15,5	0,686	0,535	0,97
15		0,0	0,0				
a	14F8	79	77	82,0	0,975	0,939	1
b	15F9	56,9	53	63,3	0,931	0,837	1

Tableau VI.3 : Activités du mélange Kr + CH₄ sur MgO relevées à la monocouche, voir le texte pour l'explication du sens des symboles.

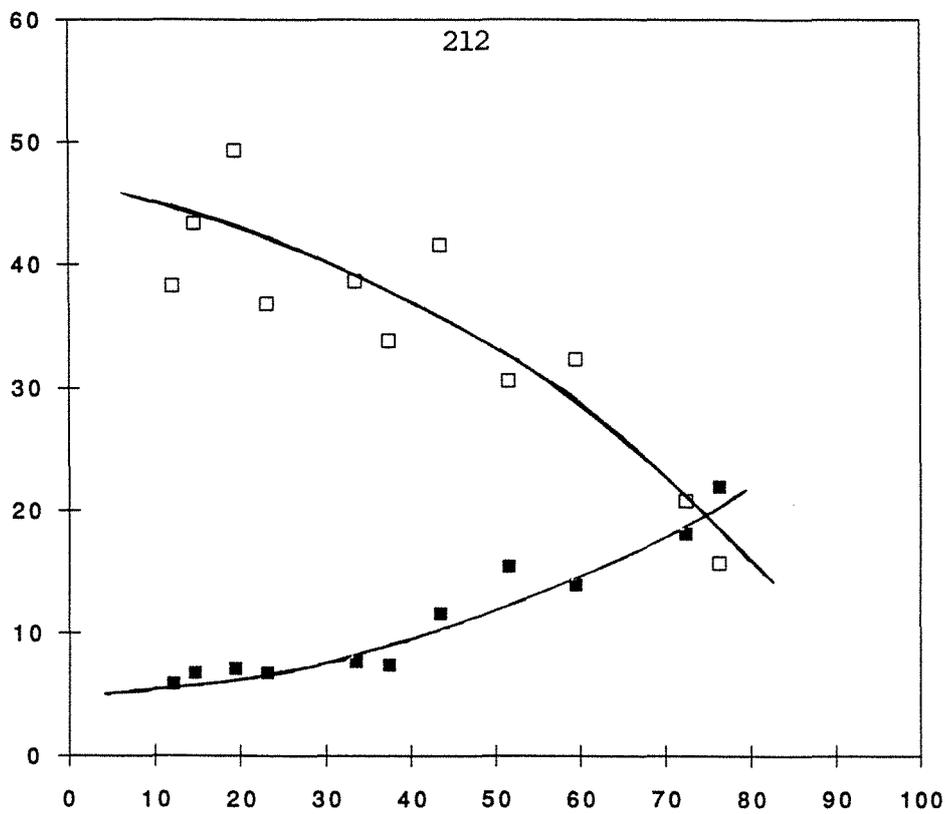


Figure VI.10: Pentas des premières marches découplées des isothermes de coadsorption du méthane et du krypton à 77,35 K sur le Mg O en fonction du taux de krypton dans le mélange gazeux préparé avant adsorption. La dispersion très importante des points est un indice de la faible fiabilité de ce paramètre, et de sa mesure.

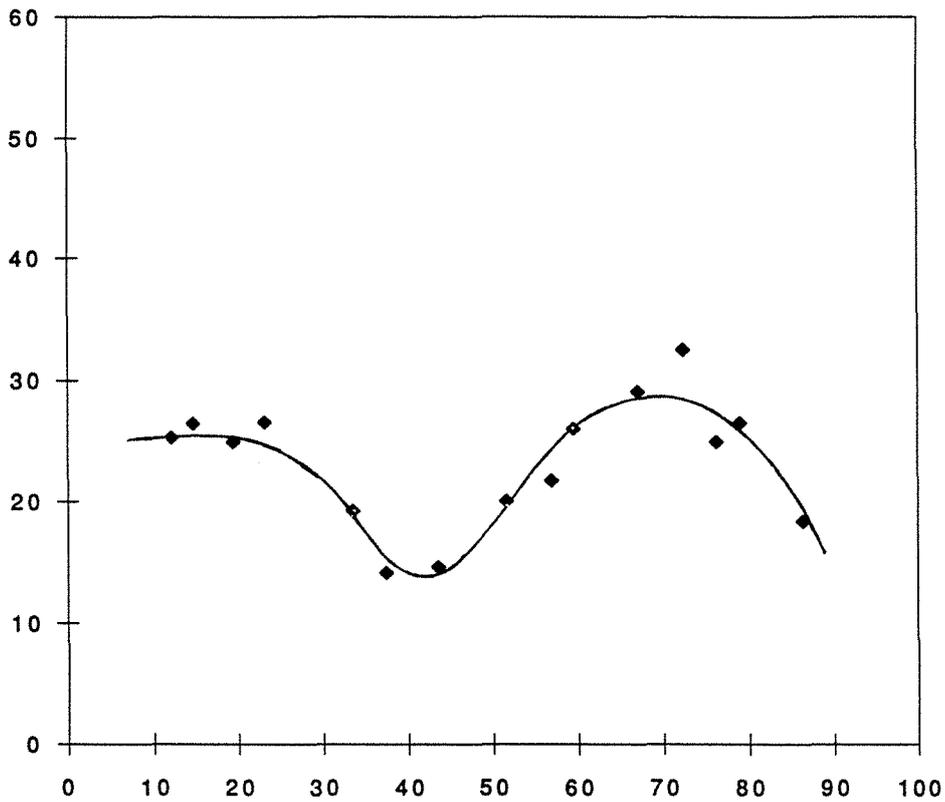


Figure VI.11 : Idem figure VI.10 mais pour la pente des isothermes en pression totale (non découplées).

linéaires. Avant de faire des commentaires à ce sujet, il faut s'assurer de la pertinence du paramètre τ_{mel} pris comme abscisse de la représentation des volumes adsorbés.

- 3 Pente de la marche des isothermes d'adsorption

Les pentes des différentes isothermes d'adsorption (totales et partielles) ont été estimées graphiquement au point d'inflexion des courbes. Les résultats sont données sur les Fig. VI.10 et VI.11. L'allure en S de la courbe de la Figure VI.11 est surprenante et reste inexpliquée.

- 4 - Les activités

On reprend ici les paramètres qui ont été définis pour le graphite. Comme les pressions d'équilibre dans le cas du MgO sont 10 à 100 fois supérieures à celles mesurées pour le graphite, on n'y rencontre pas les mêmes problèmes d'incertitudes. On peut écrire :

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} \sim \frac{\Delta R_2}{R_2} \sim 6 \%$$

$$R_1 = \frac{\tau_{ad}}{\tau_{mel}}$$

$$R_2 = \frac{\tau_{ad}}{\tau_p}$$

$$R_3 = \frac{\tau_p}{\tau_p},$$

La figure VI.12 qui donne les valeurs R_1 , R_2 , R_3 relevées à la monocouche souligne à double titre la différence, déjà notée, avec le graphite. D'abord R_1 et R_2 y sont très largement différentes de 1. D'autre part R_3 est presque toujours égal à 1, parceque, les pressions d'équilibre étant plus élevées, le modèle de correction d'effusion thermique que nous avons adopté n'a pas, ou très peu, d'influence sur le taux du krypton dans le mélange gazeux à l'équilibre à la température de l'échantillon.

Le fait que R_3 soit égal à 1 renforce le sens du paramètre R_2 qui devient une mesure directe de l'idéalité de la solution bidimensionnelle de gaz adsorbés sur le MgO. La courbe représentant τ_{ad} en fonction de τ_p (fig. VI. 13) permettra d'argumenter sur l'ecart à l'idéalité en s'affranchissant de τ_{mel} , qui n'est pas un paramètre thermodynamique de notre système.

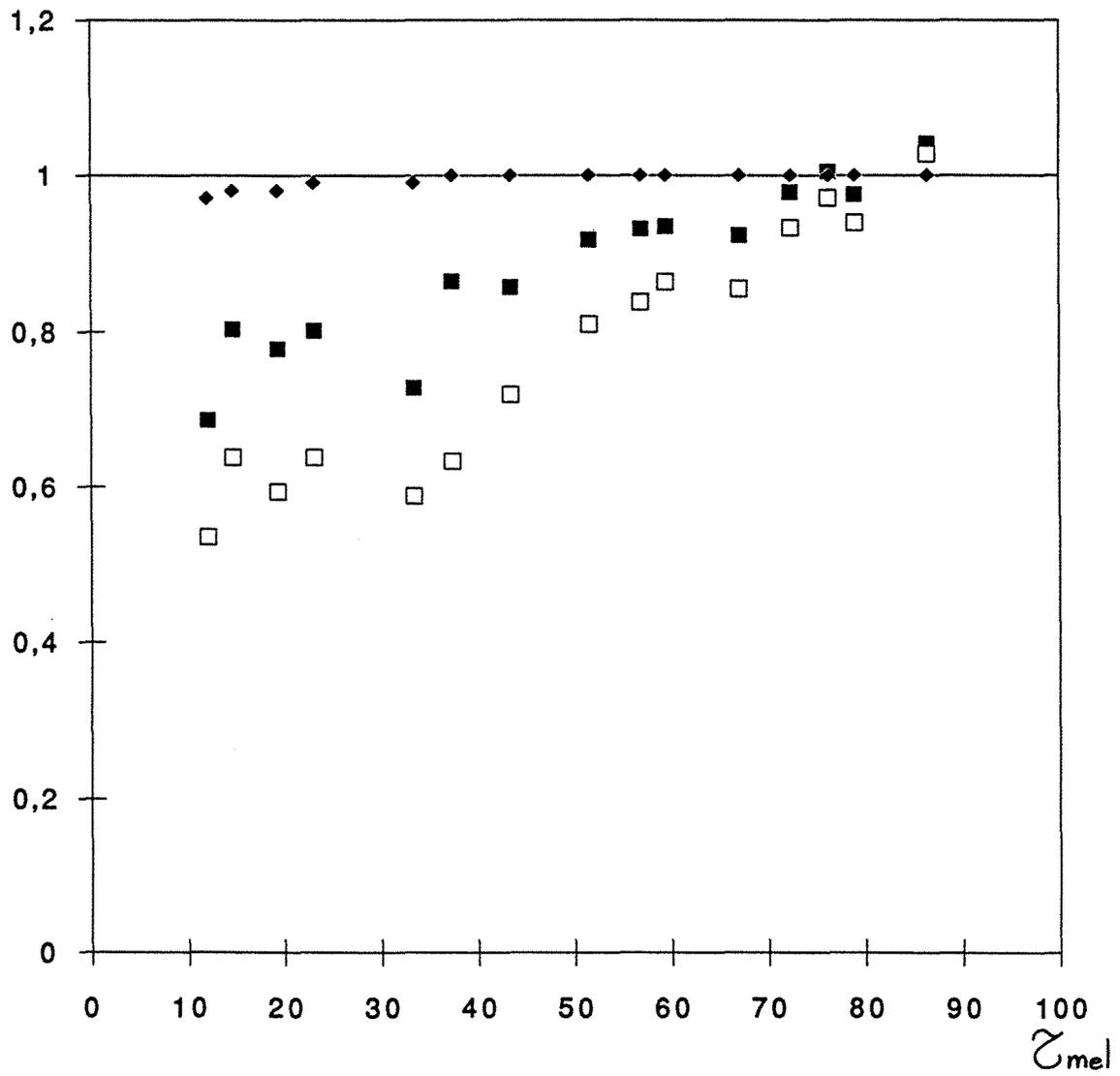


Figure VI.12 : Paramètres R_1 , R_2 et R_3 du tableau VI.3, expliqués dans le texte.

■ □ ◆

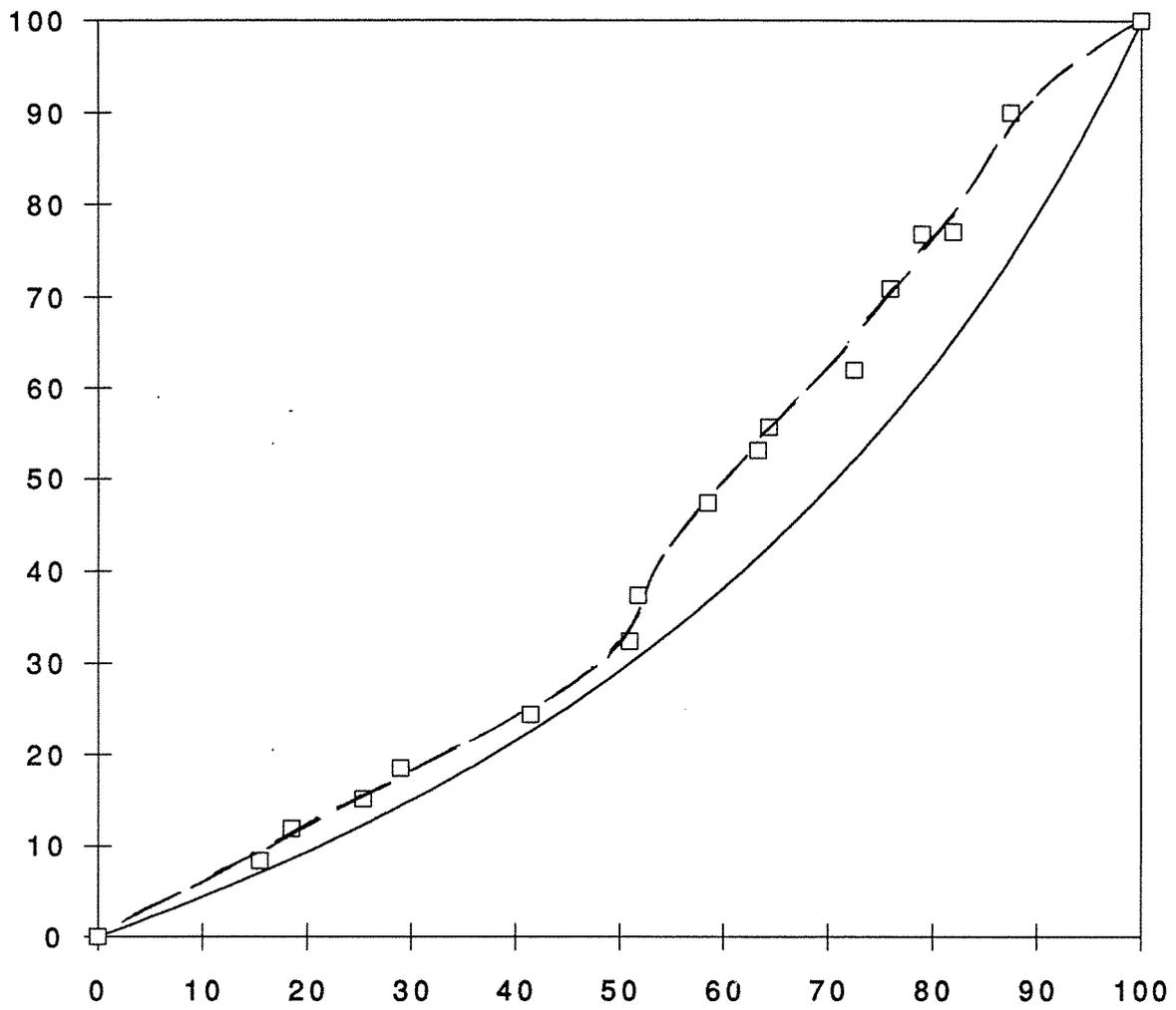


Figure VI.13 : τ_{ad} en fonction de τ_p . On a représenté en trait continu, l'expression de la loi de Raoult dans le cas où on aurait $p_1^0 = 12,9$
 $p_2^0 = 5,3$
 p_1^0 et p_2^0 étant respectivement les pressions de vapeurs saturante de deux liquide 1 et 2 supposés former un mélange idéal.

VI - CONCLUSION

L'ambition initiale que nous avons, d'étudier la coadsorption du krypton et du méthane sur le MgO parceque des différences et nouveautés par rapport au graphite pouvaient être observées, a été comblée. Ce nouveau système nous apparaît à ce point riche que beaucoup de ses caractéristiques restent à expliquer. On peut quand même déjà conclure que les renseignements concernant la nature des transitions de phases adsorbées sur MgO seront faibles comparées au graphite. Par contre, la connaissance des pressions à l'équilibre étant ici bien plus précise, la modélisation thermodynamique du mélange de ces phases sera bien plus fiable.

Chapitre VII

SYNTHESE

I - INTRODUCTION

Nous disposons de trois sources de renseignements sur le phénomène de coadsorption en phase gazeuse sur surface homogène. L'une est théorique et issue d'un modèle, les deux autres sont expérimentales. Il nous faut définir des paramètres communs à ces trois faisceaux de résultats si on veut pouvoir en dégager un synthèse. Les paramètres décrivant la phase adsorbée sont θ le taux de recouvrement et le rapport des deux espèces dans la couche adsorbée, c'est-à-dire $\theta_A/(\theta_A + \theta_B)$. Nous avons déjà employé ces notions au chapitre I et, sous d'autres notations, aux chapitres V et VI. Nous avons alors :

$$\tau_{ad} = \frac{\theta_{Kr}}{\theta_{Kr} + \theta_{CH_4}} \quad (VII.1)$$

On introduit, pour décrire la phase vapeur la notion de sursaturation : $\Delta\mu = kT \ln(p/p_0)$. La sursaturation de la marche d'une isotherme, $\Delta\mu^*$ est directement liée à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. On avait, dans le modèle théorique, éludé ce dernier paramètre en le plaçant comme référence, définissant ainsi une "sursaturation bidimensionnelle", $\Delta\mu_{2D}$. Nous pourrions faire de même avec les résultats expérimentaux. Ayant mêmes origines et mêmes unités, modèles et expériences peuvent être comparés dans un cadre homogène. Cette notation nous impose une normation des résultats expérimentaux qui sera variable selon les cas. On a rappelé sur le tableau suivant les éléments de cette normation.

	Pression de marche	Sursaturation de marche
Adsorption sur graphite	$p_{Kr}^* = 5,81 \cdot 10^{-4}$ Torr $p_{CH_4}^* = 8,34 \cdot 10^{-4}$ Torr	$\Delta\mu_{Kr}^* = -8,00$ kT $\Delta\mu_{CH_4}^* = -9,33$ kT
Adsorption sur MgO	$p_{Kr}^* = 12,9 \cdot 10^{-2}$ Torr $p_{CH_4}^* = 5,3 \cdot 10^{-2}$ Torr	$\Delta\mu_{Kr}^* = -2,60$ kT $\Delta\mu_{CH_4}^* = -5,18$ kT

Tableau VII.1 :

Pressions et sursaturations de marche des isothermes des gaz purs : krypton et méthane, sur les deux substrats employés le graphite et le MgO. Ces valeurs sont celles que nous avons mesurées (cf. Chap. IV).

On ne reviendra pas dans la suite sur les sursaturations absolues mais seulement sur leur terme réduit ainsi défini :

$$\Delta\mu_{2D,Kr/Gr}/kT = \Delta\mu_{Kr/Gr} + 8,00 \quad (\text{VII.1})$$

$$\Delta\mu_{2D,CH_4/Gr}/kT = \Delta\mu_{CH_4/Gr} + 9,33 \quad (\text{VII.2})$$

$$\Delta\mu_{2D,Kr/MgO}/kT = \Delta\mu_{Kr/MgO} + 2,60 \quad (\text{VII.3})$$

$$\Delta\mu_{2D,CH_4/MgO}/kT = \Delta\mu_{CH_4/MgO} + 5,18 \quad (\text{VII.4})$$

La notation $\Delta\mu_{2D}$ est ambiguë et pourrait suggérer qu'elle décrit le potentiel chimique de la couche adsorbée. Il n'en est rien. Du reste, les phases bi et tridimensionnelles étant à l'équilibre, ce dernier est égal au potentiel chimique de la phase vapeur.

II - REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DES SURFACE ISOTHERMES

Dans un système de mélange binaire de gaz adsorbé, les isothermes décrivent deux surfaces d'équilibre complexes dans l'espace $(\theta_{x,y}, \Delta\mu_x, \Delta\mu_y)$. La représentation de cette surface à partir des quelques 1 000 points expérimentaux rassemblés par les nombreuses isothermes faites pour chaque substrat est un problème délicat.

D'une manière générale, les constructions basées sur des algorithmes informatiques ont été vouées à l'échec. On présente sur les figures VII.1 et VII.2 la tentative la plus réussie faite sur le logiciel de D.A.O. "CADDIS 4X" du Centre de Calcul Régionale de Lorraine (C.I.R.I.L.). L'échec apparent subi par les méthodes de lissage informatique des points expérimentaux a plusieurs causes. En tête ce celles-ci, il y a la variabilité de la résolution expérimentale qui dépend du chemin expérimental. Appliquer systématiquement des regressions statistiques aux points expérimentaux n'a aucun sens et "gomme" tous les accidents qui sont justement notre centre d'intérêt. Le lissage doit intégrer une connaissance déjà partielle des phénomènes qui président au comportement expérimental. Nous disons que le lissage d'une isotherme, dans notre cas d'une "surface isotherme" doit être interprétatif, c'est-à-dire subjectif. Ce dernier adjectif peut choquer, mais nous considérons que c'est la nature même de la volumétrie d'adsorption qui, dépourvue d'artifices de mesure, procure à l'expérimentateur des résultats à ce point riche qu'un ordinateur même très performant est impuissant à les traiter.

C'est donc par des méthodes d'interpolation graphiques, de lissage, et par construction géométrique que l'on a construit les surfaces isothermes présentées sur les figures VII.3 à VII.7. Les surfaces isothermes de coadsorption sur graphite (VII. 3 - 4 - 7) sont plus complexes. Elles présentent des transitions entre phases nettement repérées (cf. légende), avec des parties verticales marquant des transitions de phase du 1^{er} ordre. Ces figures constituent en

fait une synthèse, elles sont placées ici pour des raisons pédagogiques. C'est en effet à partir de coupes dans ces surfaces que l'on trace les courbes, supports des interprétations.

III - EXPLOITATION ET INTERPRETATION DES SURFACES

- 1 - Les coupes à $\Delta\mu$ constant

L'interprétation thermodynamique d'une expérience est périlleuse. Tout le long du "chemin" expérimental, les deux pressions partielles (p_{Kr} et p_{CH_4}) évoluent conjointement de façon dépendantes. Il serait nécessaire, pour séparer ces deux variables, de faire une isotherme d'adsorption où une des deux pressions partielles resterait constante tout le long du chemin expérimental. Il est clair que, dans notre cas, une telle expérience n'est pas concevable. Dans le même ordre d'idée, les représentations "à plat" des isothermes données (cf. fig. V.4 à 7) sont ambiguës. Sur la figure V.4 par exemple, il ne faut pas perdre de vue que si θ_{Kr} varie en fonction de $\Delta\mu_{Kr}$, il varie tout autant en fonction de $\Delta\mu_{CH_4}$, paramètre qui n'apparaît pas sur la courbe. Nous proposons, pour sortir de cette impasse, de faire ces coupes à pression constante dans les isothermes, et de construire ainsi virtuellement l'isotherme expérimentale idéale.

Le principe de la construction permettant de bâtir de telles isothermes "expérimentales" est schématisé sur la figure VII.8. On a représenté sur les figures VII.9 et VII.10 deux coupes caractéristiques de la surface isotherme établie avec le graphite. On y a reporté les points expérimentaux interpolés à la valeur de la sursaturation en krypton choisie constante. Il est notable de voir à quel point des résultats expérimentaux corroborent qualitativement ceux obtenus par le modèle et la simulation. A l'appui de cette comparaison, on a replacé les figures I.22 et I.24.a en regard des figures VII.9 et VII.10.

Dans le cas de la figure VII.9, le krypton est sous-saturé par rapport à la marche de son isotherme en phase pure ($\Delta\mu_{2D,Kr}/kT = -0,5$). Aux faibles sursaturations du méthane, l'un et l'autre des deux gaz sont présents sur la surface du graphite à l'état de gaz très dilués. Le degré de recouvrement du méthane y est supérieur à celui du krypton. L'augmentation de la sursaturation du méthane fait peu varier le recouvrement jusqu'à la valeur $\Delta\mu_{2D,CH_4}/kT = -1,2$, où la quantité adsorbée augmente brusquement pour passer de $\theta_{CH_4} = 0,02$ à $0,42$ et $\theta_{Kr} = 0,02$ à $0,38$. Nous avons là une cocondensation des deux gaz, qui peut être caractérisée par deux points : alors que le krypton doit rester très dilué en phase pure sur la surface ($\Delta\mu_{2D,Kr}/kT = -0,5$; $\theta_{Kr} = 0,01$), le fait de le mélanger avec le méthane multiplie son degré de recouvrement par 50. Dans le même temps, le méthane se condense avec une avance de $1,2$ kT par rapport à la sursaturation de sa marche. Ces phénomènes sont dus à une forte interaction krypton-méthane dans la couche adsorbée. Krypton et méthane forment

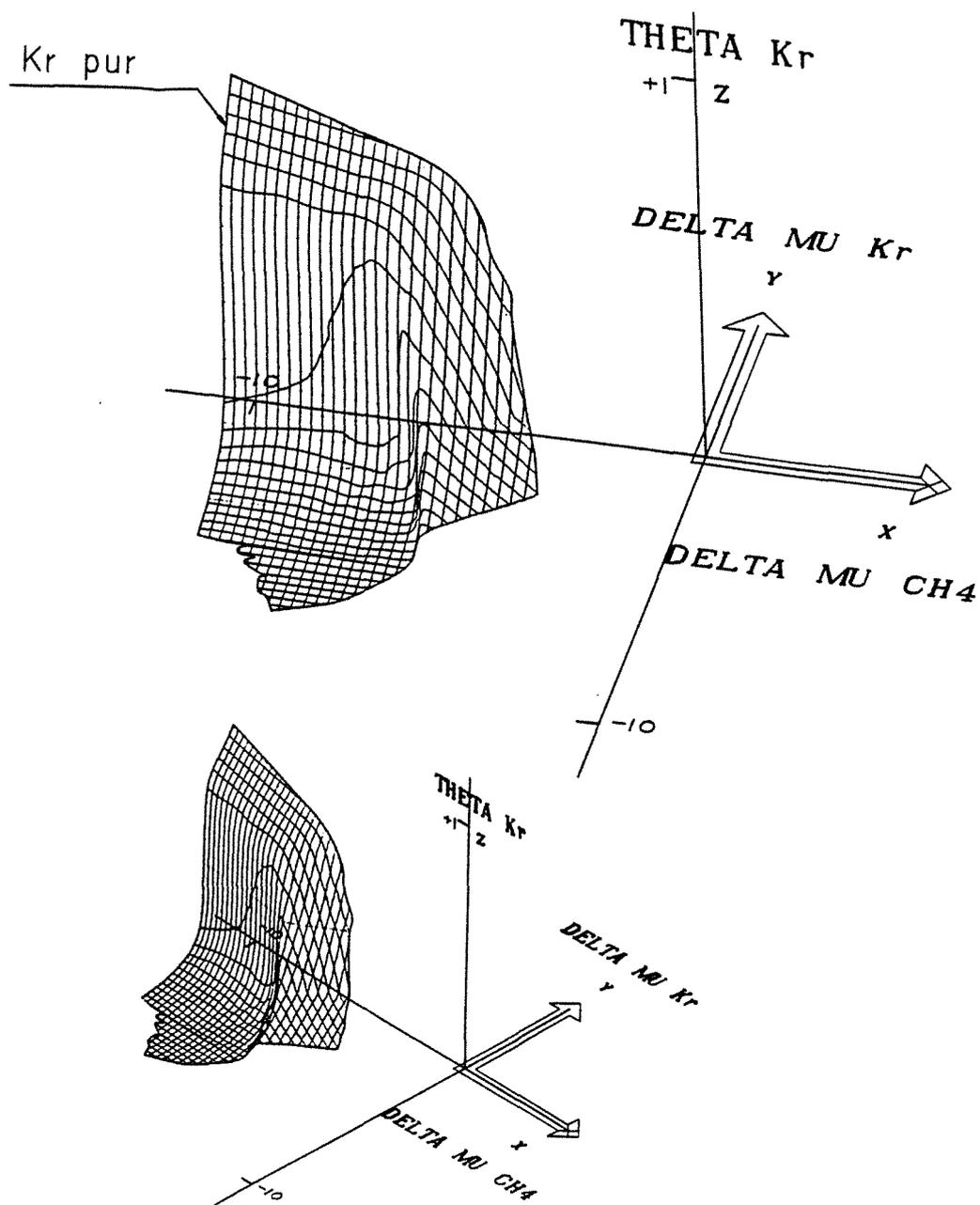


Figure VII.1 : Surface isotherme du krypton coadsorbé avec le méthane sur le MgO. Cette représentation en perspective est obtenue par le lissage des points expérimentaux à l'aide du logiciel de D.A.O. :
 Développé au C.I.R.I.L. (Centre de Calcul de Nancy). Les unités d'abscisses sont exprimées en sursaturation $\Delta\mu$ non réduite, l'ordonnée est exprimée en degré de recouvrement θ .

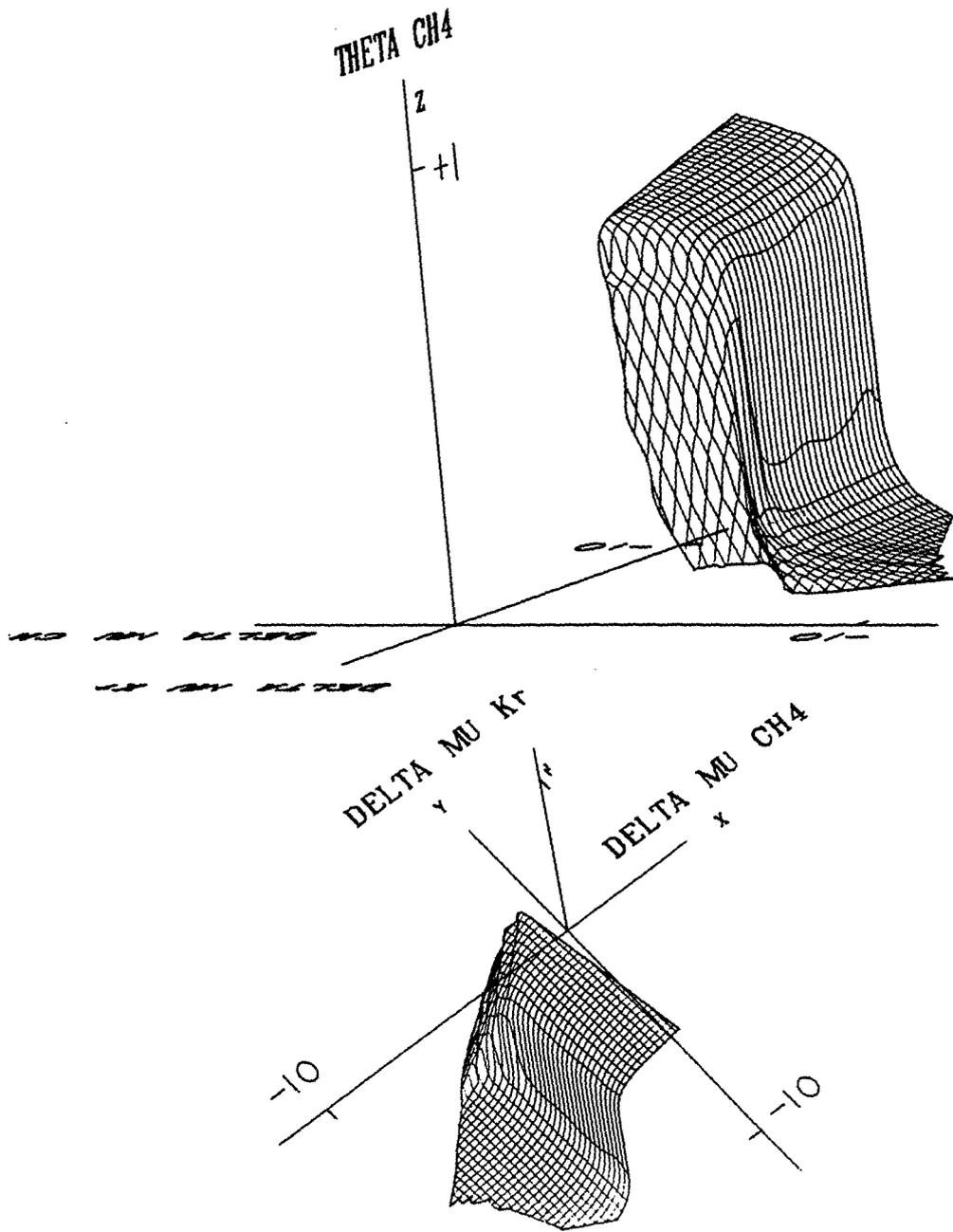


Figure VII.2 : Mêmes légendes que pour la figure VII.1, cas de la surface isotherme du méthane.

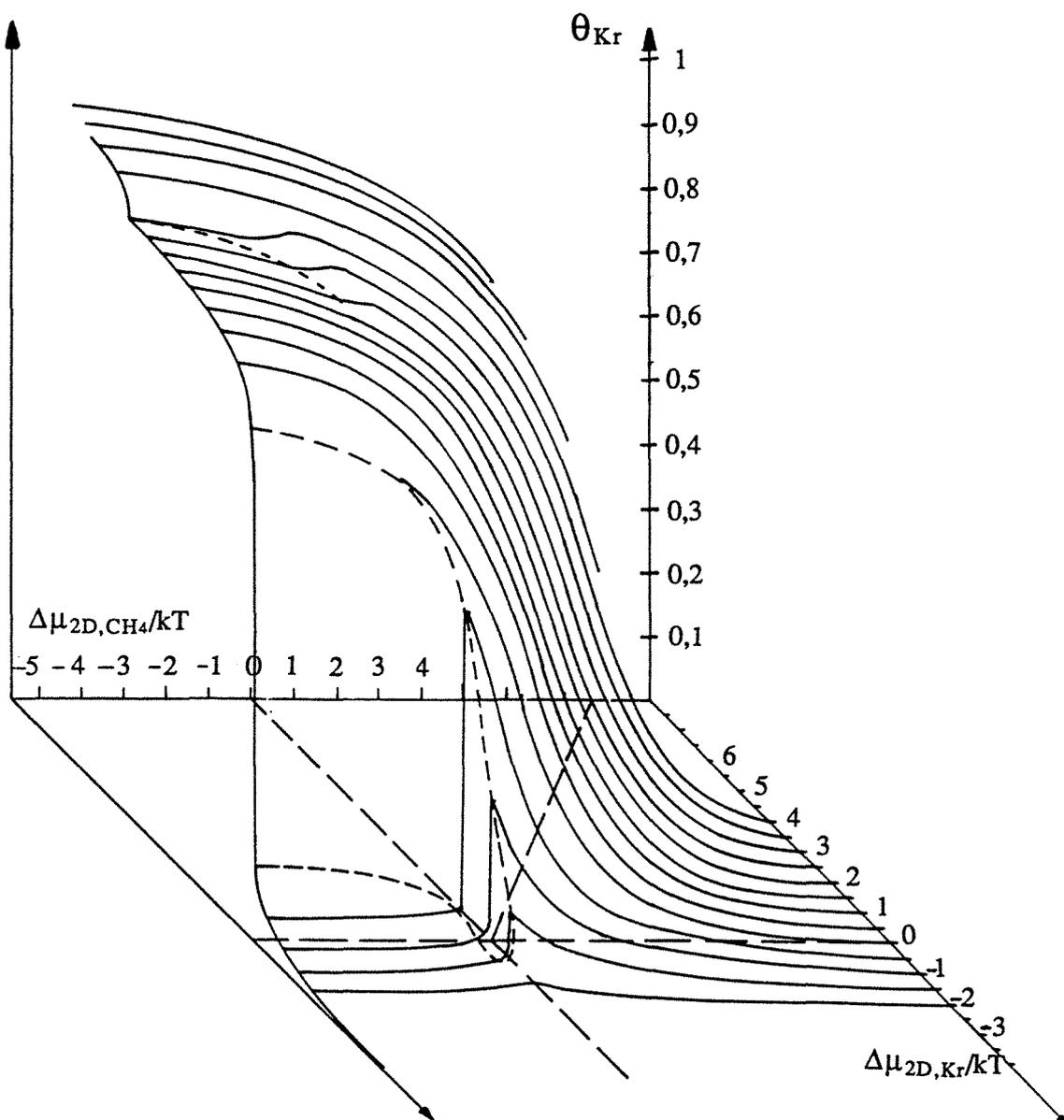


Figure VII.3 : Surface isotherme de coadsorption du mélange krypton-méthane sur le graphite exfolié à la température de 77,35 K, cas de la surface isotherme du krypton. Les abscisses sont exprimées en unités kT des sur saturations réduites bidimensionnelles, l'ordonnée est exprimée en degré de recouvrement θ . Les lignes en traits pleins légers sont les "iso-saturation" qui permettent de visualiser en perspective cette surface et ses accidents. Les parties verticales sont en grisé. Les limites entre phases ou transitions de phases sont en traits discontinu. Le trait discontinu épais, dans la partie supérieure de la surface représente l'évolution de la transition commensurable-incommensurable. En trait plein épais, sur la partie gauche de la surface, est représentée limitant cette dernière, l'isotherme d'adsorption du krypton en phase pure.

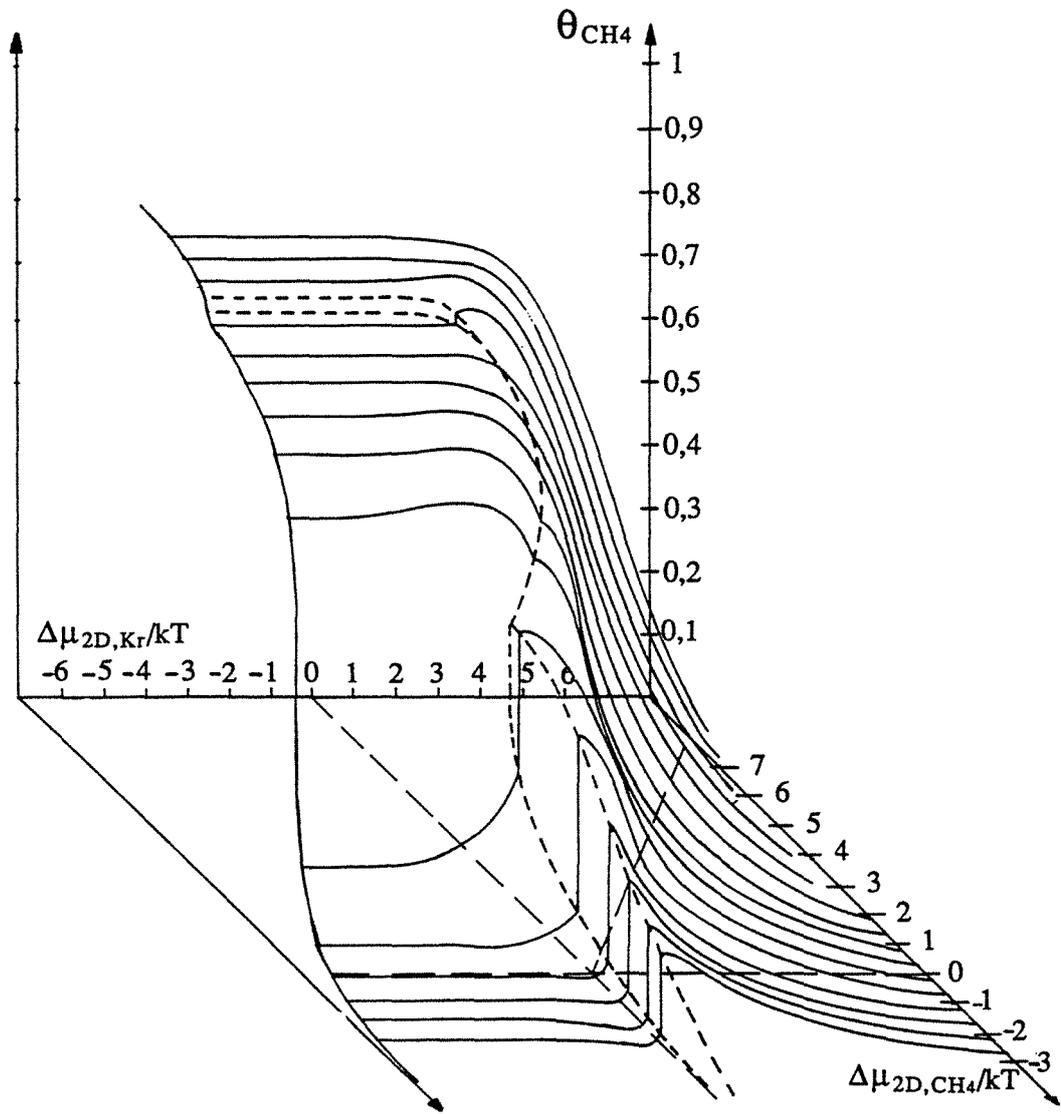


Figure VII.4 : Mêmes légendes que la figure VII.3, cas de la surface isotherme du méthane sur graphite exfolié.

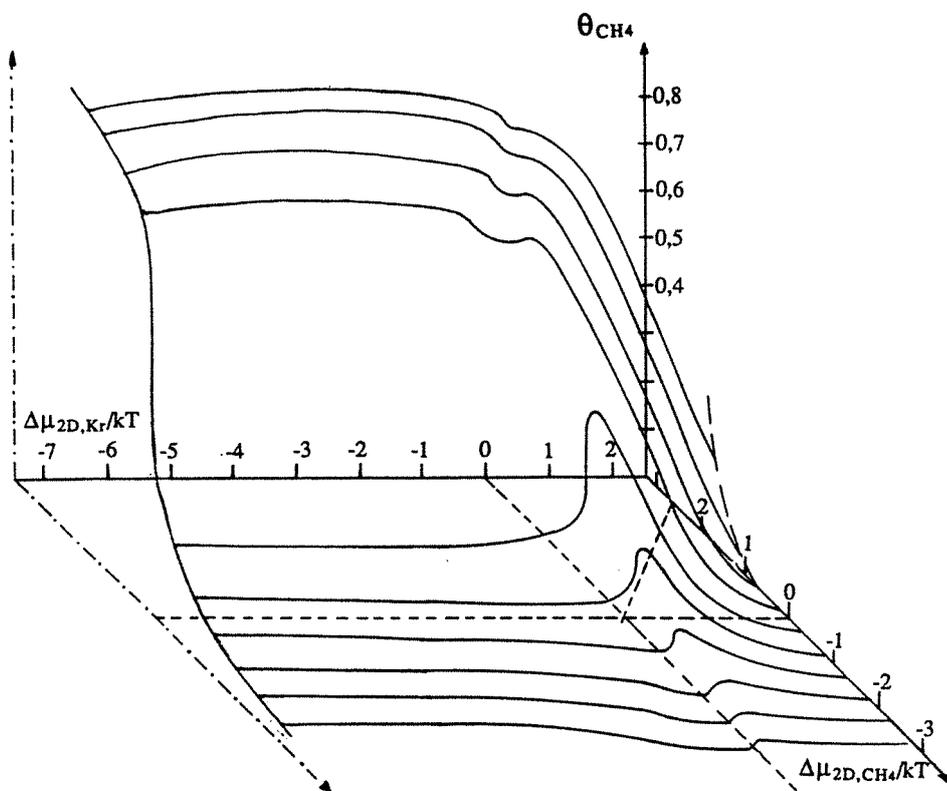


Figure VII.5 : Mêmes légendes que la figure VII.3, cas de la surface isotherme du méthane adsorbé sur MgO.

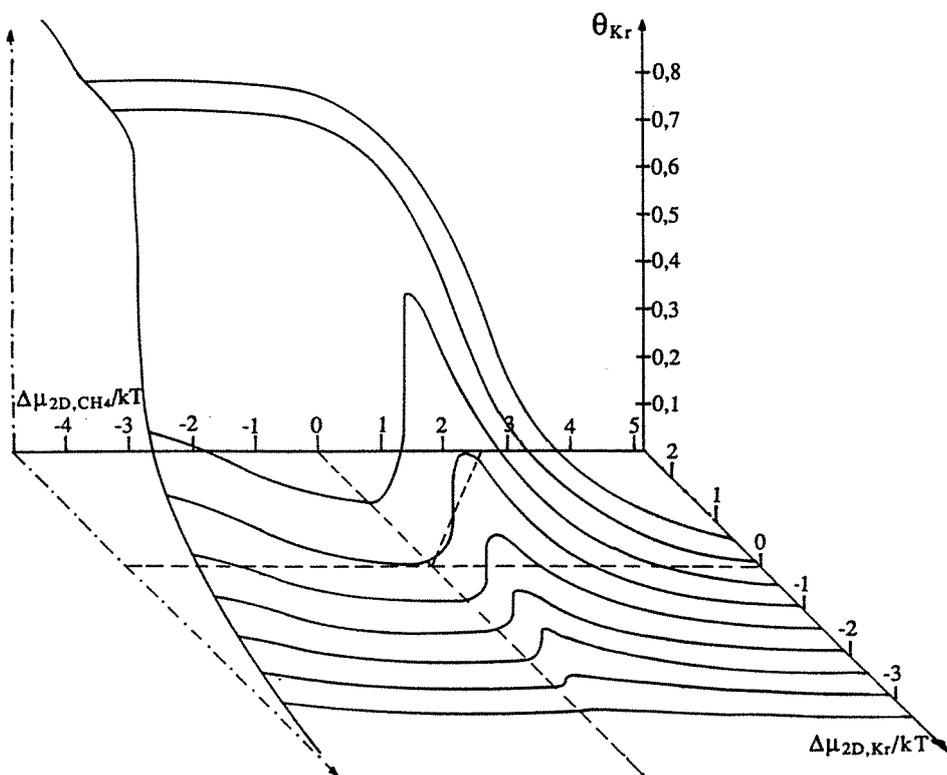


Figure VII.6 : Mêmes légendes que la figure VII.3, cas de la surface isotherme du krypton adsorbé sur MgO.

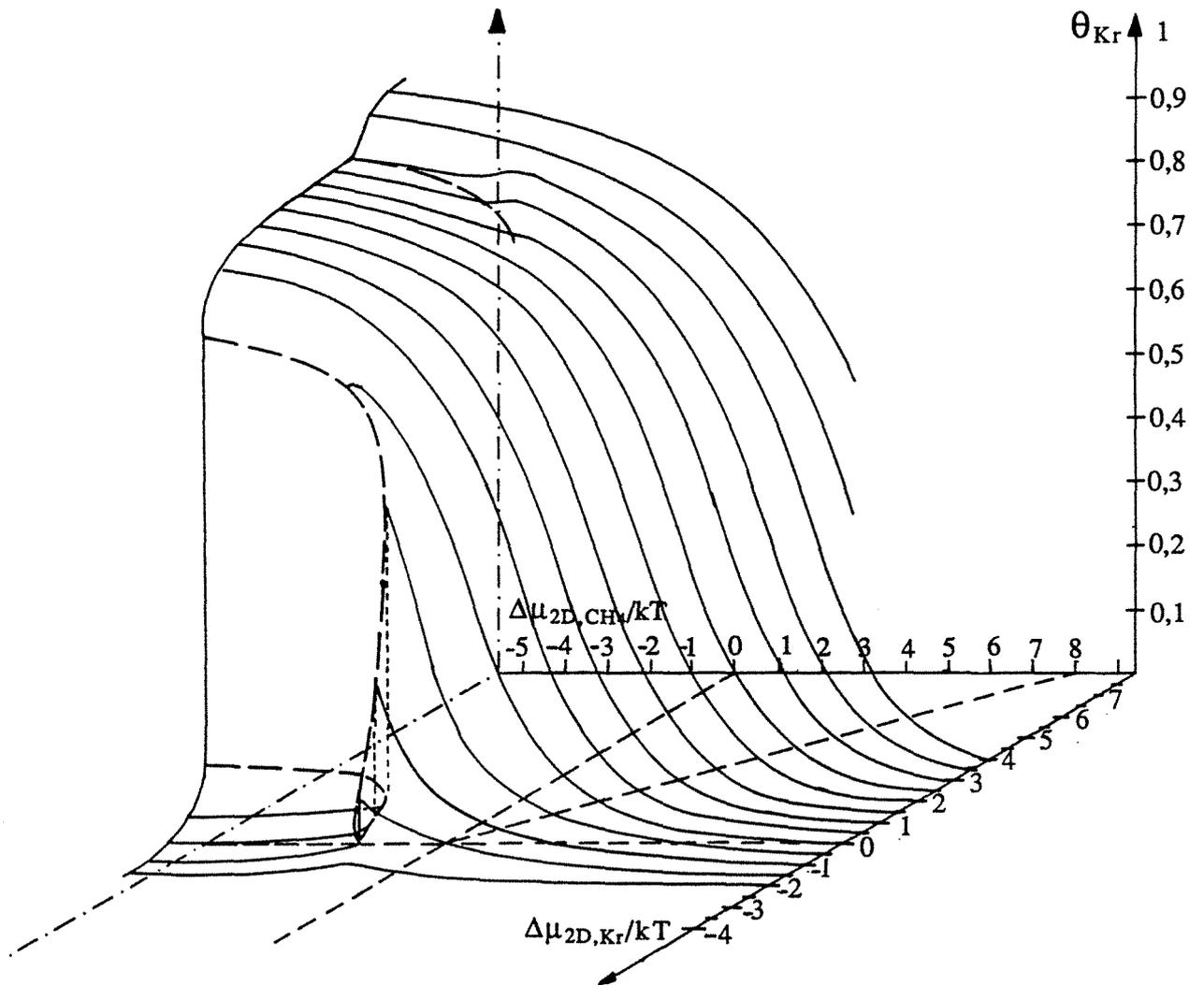


Figure VII.7 : Même surface que pour la figure VII.3, mais représentée dans une perspective différente.

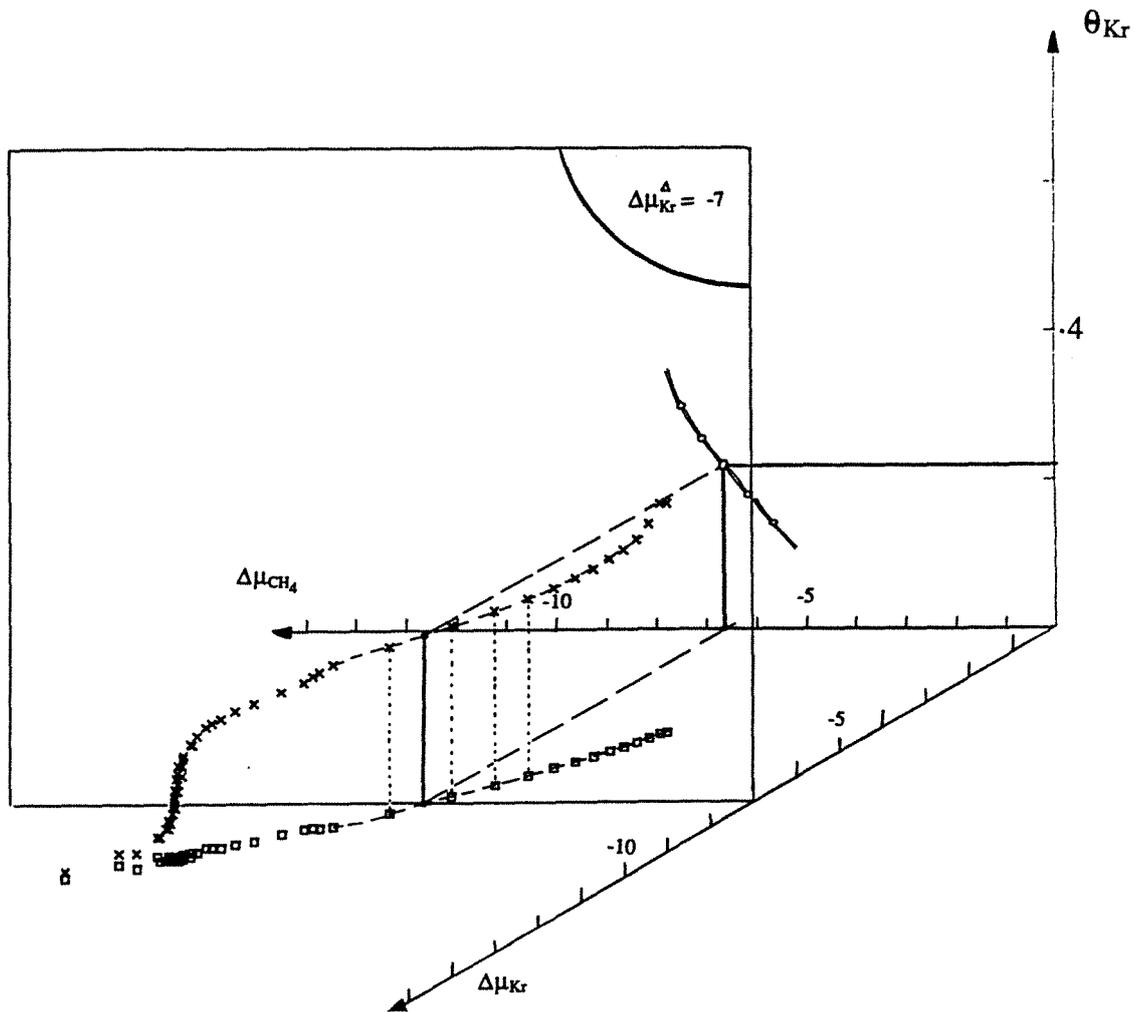


Figure VII.8 : Principe graphique d'une coupe à potentiel chimique constant. Ici le cas d'une coupe à $\Delta\mu_{\text{Kr}} = -7 \text{ kT}$ dans la représentation de l'évolution du degré de recouvrement en krypton au cours de l'expérience n° 74. La construction graphique permet d'obtenir un point ($\theta_{\text{Kr}} = 0,22$; $\Delta\mu_{\text{Kr}} = -7 \text{ kT}$; $\Delta\mu_{\text{CH}_4} = -6,6 \text{ kT}$) qui associé aux points obtenus avec d'autres expériences (ronds vides) permet de tracer l'isotherme d'un gaz, à pression constante de l'autre ou de lui-même.

une solution solide tridimensionnelle quasi idéale, il n'y a donc rien de surprenant à ce que des énergies d'interaction Kr-Kr, CH₄-Kr et CH₄-CH₄ soit très voisines : dans ces conditions, on aurait un $\Delta\phi$ très proche de 0. Ce qui semble être le cas puisque le déplacement du krypton par le méthane, est un phénomène très progressif, nettement de deuxième ordre ou d'ordre supérieur. Les valeurs des énergies prises pour le calcul des courbes de la figure I.22 ne sont qu'indicatives mais si on compare les courbes expérimentales (en tirets longs) et les courbes théoriques; il apparaît clair que l'on a un $\Delta\phi$ inférieur à celui pris pour le calcul et des énergies beaucoup plus fortes. Ces énergies peuvent être estimées. Pour le krypton, par exemple, on a $\phi_{\text{Kr-Kr}}/k = 163 \text{ K}$ (cf. chapitre I, § II.9) ce qui donne à 77 K $\phi_{\text{Kr-Kr}} \sim -2,1 \text{ kT}$. Cette valeur n'a pas pu servir de base à la simulation pour des raisons de capacités informatiques déjà évoquées. Ainsi, toutes proportions gardées, la simulation et le modèle en champ moyen apparaissent à la lumière des résultats expérimentaux comme un support parfait à l'interprétation des phénomènes engendrés par la coadsorption de deux gaz.

La similitude simulation-expérience est presque parfaite sur la figure VII.10. Dans ce cas, on a pris la valeur $\Delta\mu_{2D,\text{Kr}}/kT = 1$ comme constante. En l'absence de méthane, le krypton est très condensé ($\theta_{\text{Kr}} \approx 0,95$) et a une structure de solide (2D) localisé. Le méthane déplace le krypton de manière très continue, ainsi à $\Delta\mu_{2D,\text{CH}_4}/kT = -2$ on a $\theta_{\text{CH}_4} = 0,12$ et $\theta_{\text{Kr}} = 0,85$, alors qu'en phase pure on aurait $\theta_{\text{CH}_4} = 0,05$ pour cette valeur de sursaturation. On réalise $\theta_{\text{Kr}} = \theta_{\text{CH}_4}$ pour $\Delta\mu_{2D,\text{CH}_4}/kT = 1,4$, là où le modèle simplifié ($\theta_A + \theta_B = 1$) donnerait la valeur 1. Cet écart de l'expérience avec le modèle est assez significatif pour qu'on essaye de l'expliquer. L'énergie libre de la couche adsorbée est proportionnelle à $\Delta\mu_{2D,\text{Kr}}$ et le méthane doit atteindre cette valeur de l'énergie pour déplacer le krypton. Cette dernière propriété a été établie dans le cas de l'adsorption "tout ou rien", c'est à dire quand θ ne peut prendre que la valeur 0 ou 1. Ce cas est assez éloigné de nos conditions expérimentales où, qui plus est, les deux isothermes d'adsorption en phases pures du krypton et du méthane sont déjà très différentes. Ensuite, l'état de référence choisi, la sursaturation de marche en phase pure, ne doit pas être modifié pendant le déplacement, ce qui sous-entend que l'énergie de liaison normale adsorbat-adsorbant reste constante tout le long de cette transformation. Il est possible que la miscibilité totale des deux gaz adsorbés attestée par la faible pente de l'isotherme d'adsorption du méthane (on a $(d\theta/d\Delta\mu)_{\theta=0,5} = 0,2$) soit la cause d'une variation légère de l'énergie normale krypton-graphite.

On peut, dans cette hypothèse, quantifier cette variation en se basant sur les résultats théoriques déjà acquis :

$$\text{on a } \Delta\mu_{\text{Kr}}^* = \phi_{\text{Kr-Kr}}^{\text{tri}} - \phi_{a,\text{Kr}} \quad (\text{VII.5})$$

où $\phi_{\text{Kr-Kr}}^{\text{tri}}$ est l'énergie d'interaction krypton-krypton dans le cristal tridimensionnel et $\phi_{a,\text{Kr}}$ l'énergie d'interaction normale krypton-graphite. Les valeurs numériques de ces paramètres sont bien connues ; on a :

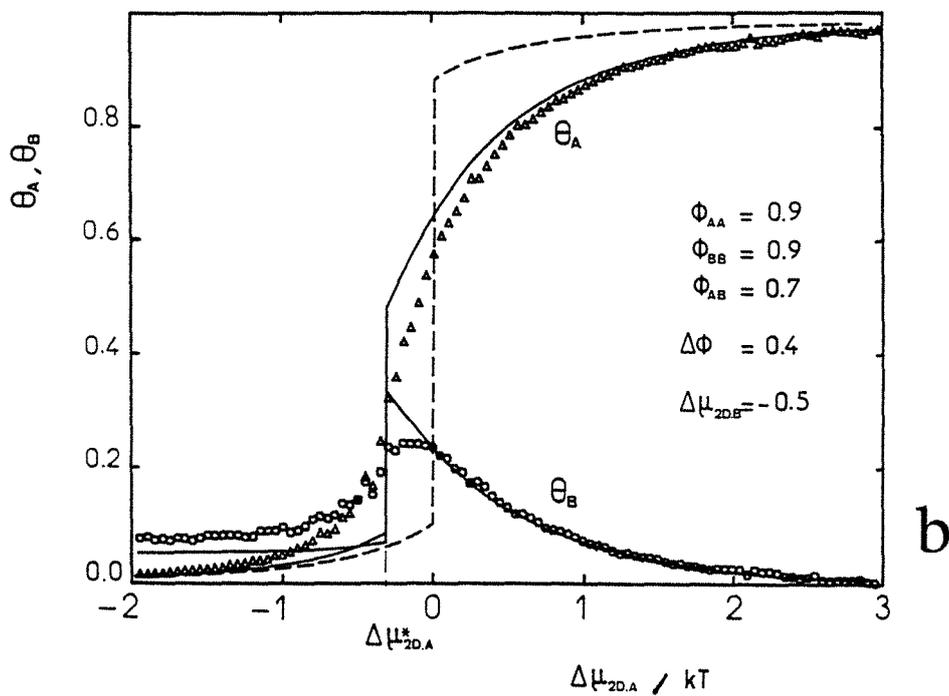
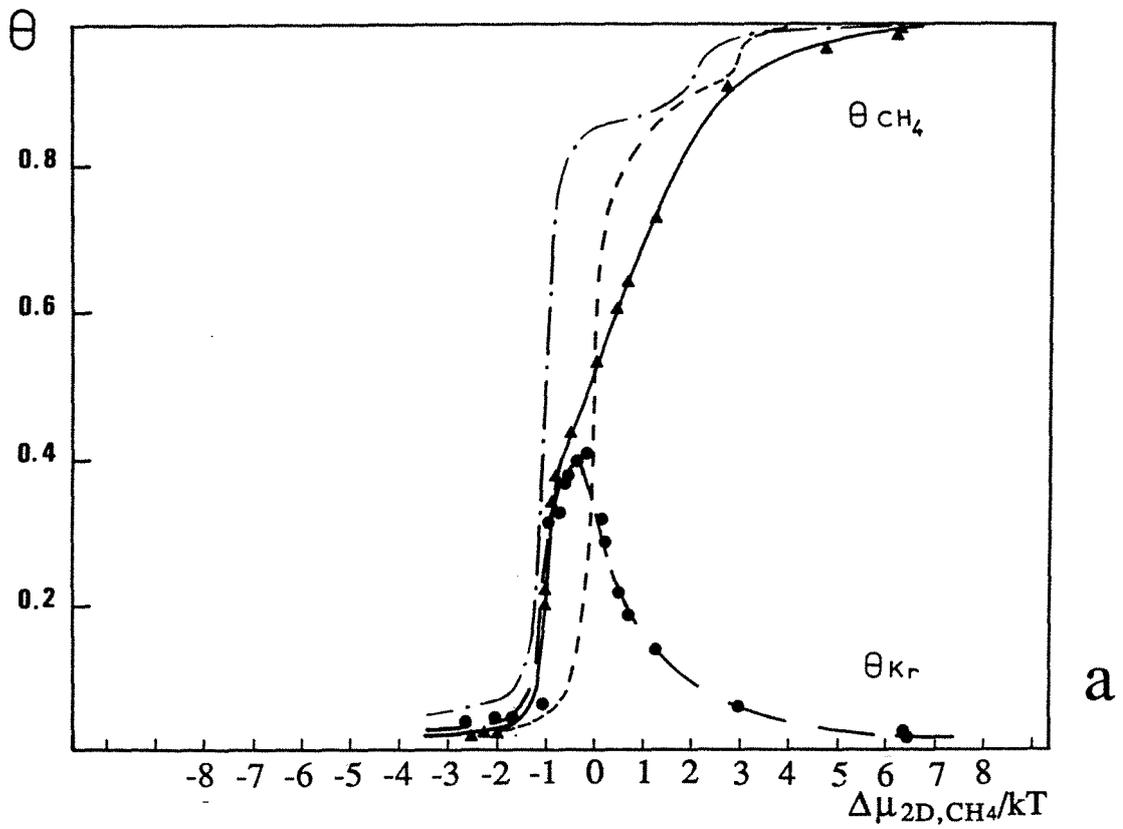


Figure VII.9 : (a) Isothermes de coadsorption du méthane (triangles noirs) et du krypton (cercles noirs) en fonction de la sursaturation réduite du méthane $\Delta\mu_{2D,CH_4}$ et à une sursaturation réduite constante du krypton, $\Delta\mu_{2D,Kr} = -0,5$ kT. En trait discontinu, est représenté l'isotherme d'adsorption en phase pure du méthane, à la même température, en trait tireté-pointé est représenté l'isotherme en θ total. Les points (triangles et cercles) sont des points expérimentaux interpolés.
 (b) Voir la légende de la figure I.22

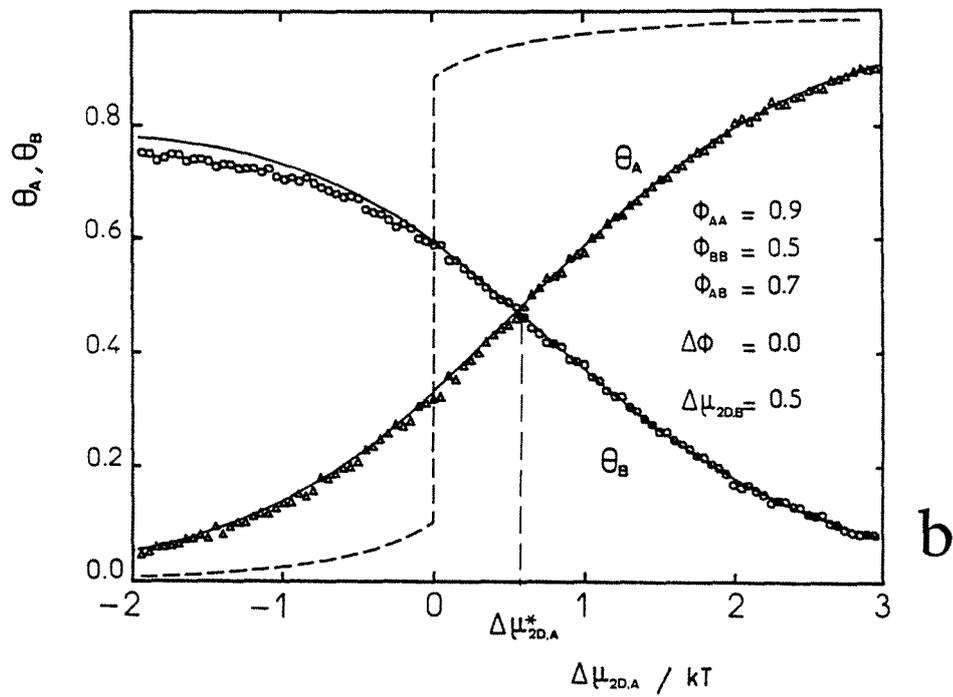
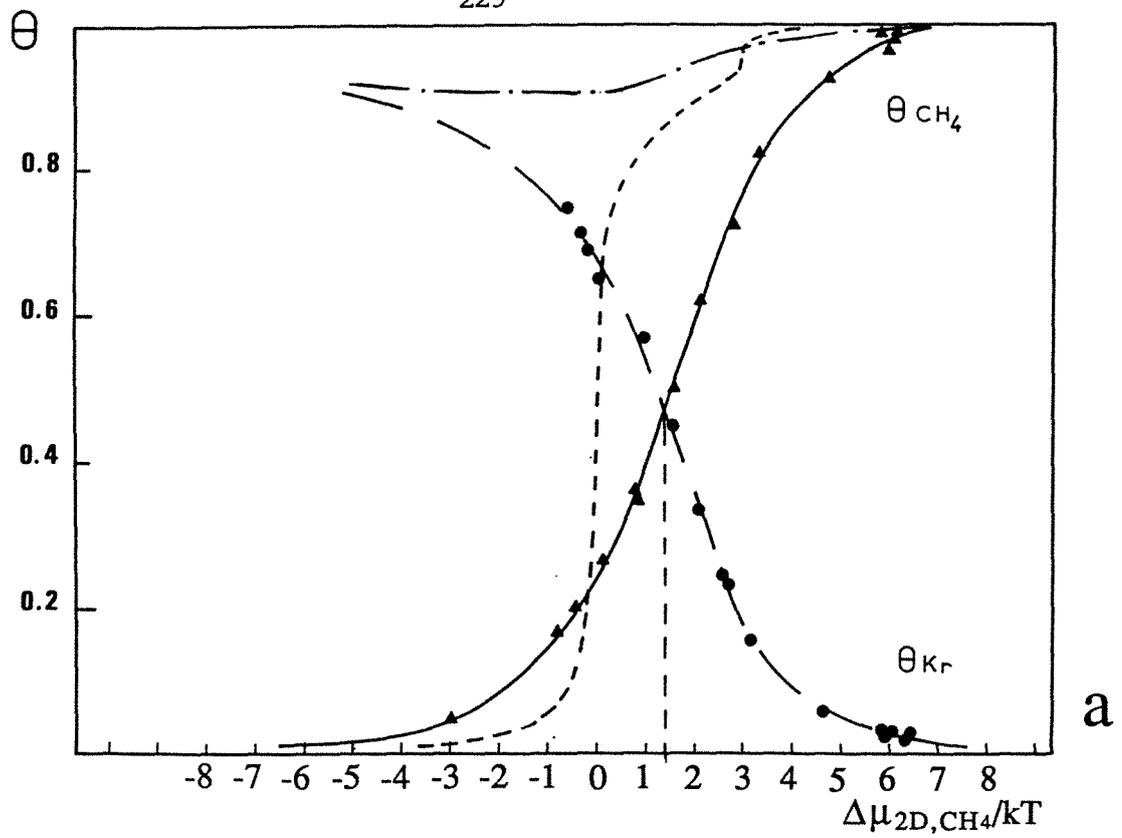


Figure VII.10 : (a) Mêmes légendes que pour la figure VII.9 (a), cas d'une sursaturation constante du krypton $\Delta\mu_{2D, Kr} = +1 \text{ kT}$
 (b) Voir la légende de la figure I.24 (a).

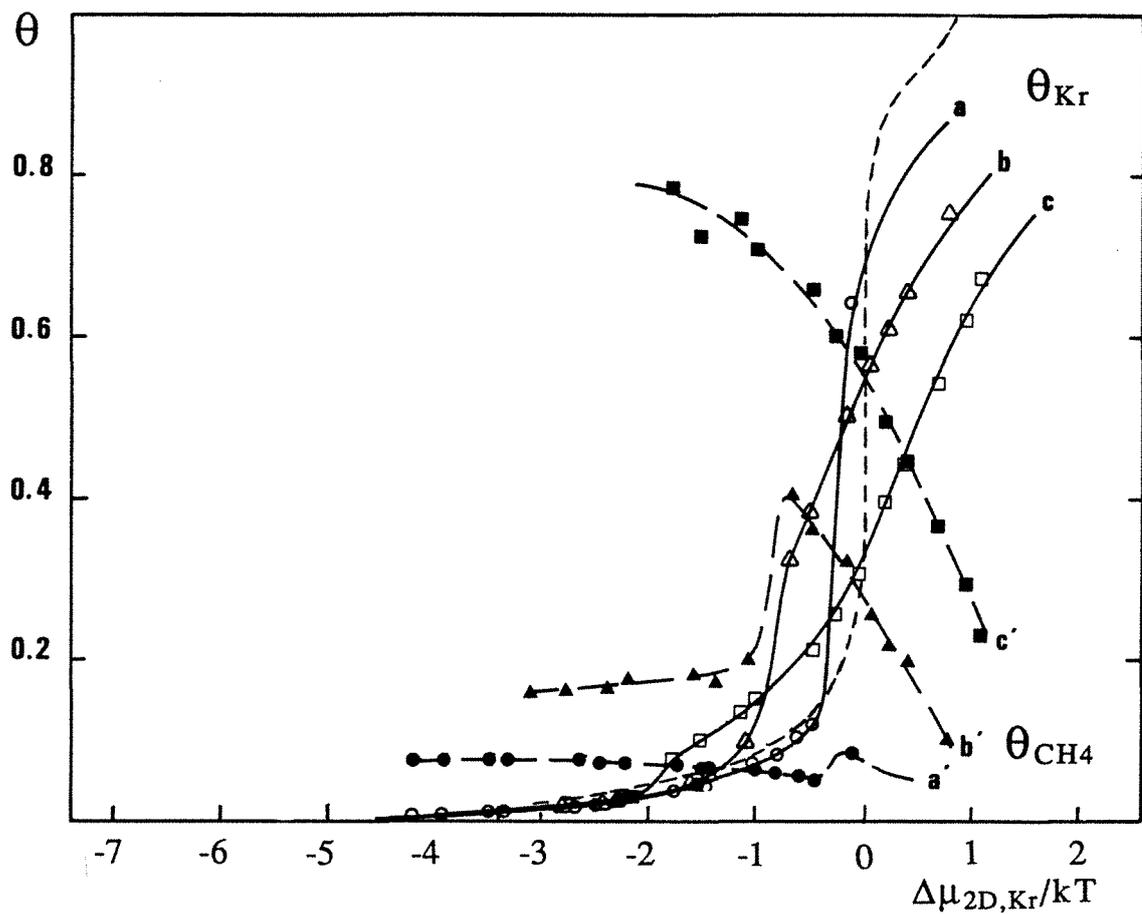


Figure VII.11 : Isothermes de coadsorption du krypton (courbes a, b, c) et du méthane (courbes a', b', c') sur MgO, à la température de 77, 35 K, en fonction de la sursaturation réduite du krypton et à différentes sursaturations réduites constantes du méthane :

- $\Delta\mu_{2D,CH_4} = -1,3$ kT (courbe a - a')
- $\Delta\mu_{2D,CH_4} = -0,3$ kT (courbe b - b')
- $\Delta\mu_{2D,CH_4} = +0,7$ kT (courbe c - c')

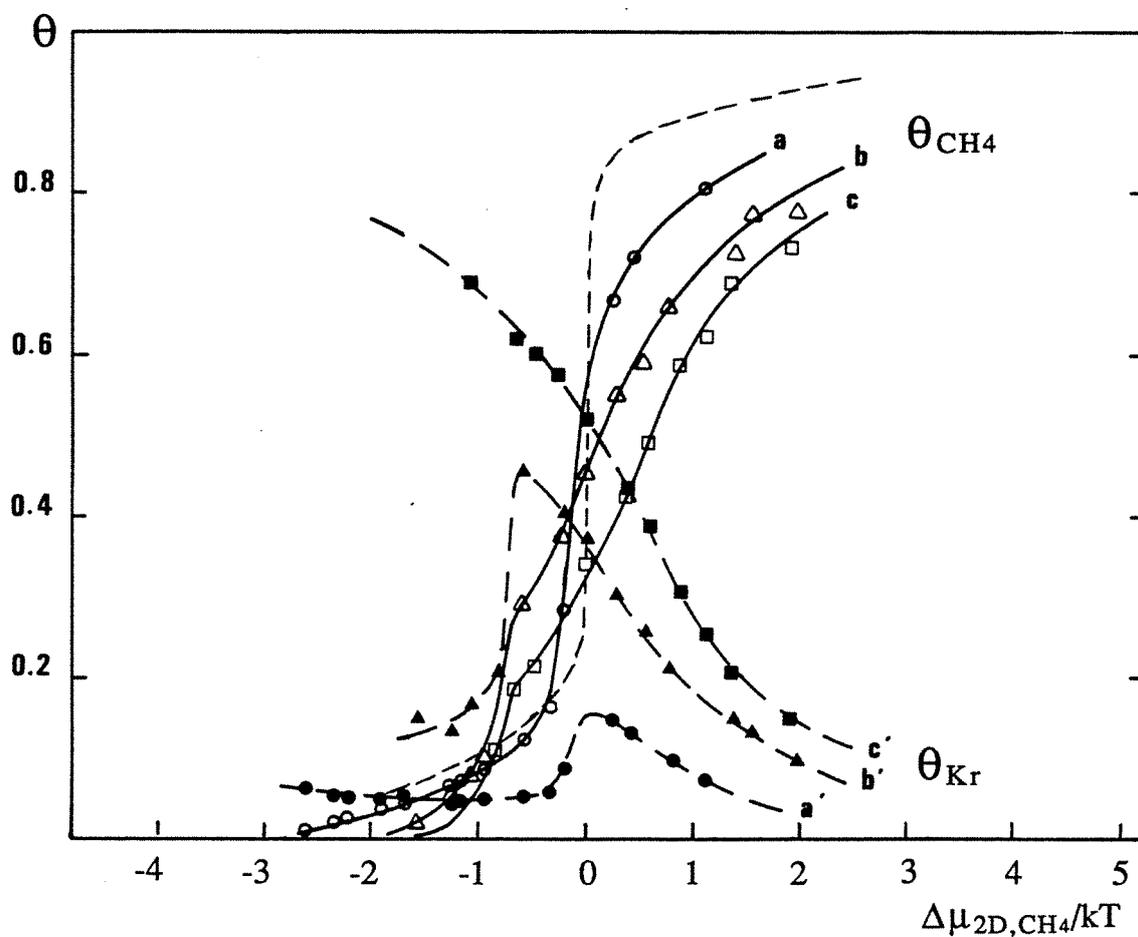


Figure VII.12 : Isothermes de coadsorption du méthane (courbes a, b, c) et du krypton (courbes a', b', c') sur MgO, à la température de 77, 35 K, en fonction de la sursaturation réduite du méthane et à différentes réduites constantes du krypton.

- $\Delta\mu_{2D,Kr} = -1,6 \text{ kT}$ (courbes a - a')

- $\Delta\mu_{2D,Kr} = -0,4 \text{ kT}$ (courbes b - b')

- $\Delta\mu_{2D,Kr} = +0,1 \text{ kT}$ (courbes c - c')

$$\Delta\mu_{Kr}^*/kT = -8,0$$

$$\varphi_{Kr-Kr}^{tri}/kT = 2,1$$

$$\text{d'où : } \varphi_{a,Kr}/kT \sim 10,1$$

Dans le cas où l'énergie normale d'interaction méthane-graphite ne serait pas modifiée par la mise en solution, l'écart constaté (0,4 kT) de la sursaturation de déplacement par rapport au cas idéal du modèle peut être à lui seul, attribué à l'augmentation de $\varphi_{a,Kr}$ qui passerait de 10,1 kT à 10,5 kT soit une augmentation de 4 %. Un tel écart pourrait être dû également aux simplifications concernant les entropies de vibration dans les phases 2D et 3D qui ont conduit à l'équation (VII.5).

Les conclusions que l'on tire des expériences de coadsorption sur MgO sont assez similaires. Etant déjà allé assez loin dans les interprétations, nous avons représenté sur les figures VII.11 et VII.12 plusieurs coupes caractérisant les surfaces isothermes du krypton et du méthane adsorbés sur le MgO. Sur la figure VII.11 sont portées des coupes faites dans le plan $(\theta, \Delta\mu_{2D,Kr})$ pour des valeurs constantes de $\Delta\mu_{2D,CH_4}$ successivement égales à -1,3 kT, -0,3 kT et +0,7 kT. Sur la figure VII.12, sont portées les coupes faites dans le plan $(\theta, \Delta\mu_{2D,CH_4})$ pour des valeurs constantes de $\Delta\mu_{2D,Kr}$ successivement égales à -1,6 kT, -0,3 kT et +0,1 kT.

Dans la figure VII.11, on constate qu'à faible $\Delta\mu_{2D,CH_4}^{cst}$ ($\Delta\mu_{2D,CH_4} = -1,3$ kT ; courbes a - a') l'isotherme du krypton est très semblable à celle de la couche pure (en pointillés sur la figure). Le faible décalage de la marche est une manifestation du phénomène "d'entraînement" à la condensation que nous venons de décrire dans le cas du graphite. Il y a cependant sur MgO une particularité intéressante qui concerne l'isotherme du méthane (courbe a', cercles noirs). Alors que la condensation du krypton à $\Delta\mu_{2D,Kr}/kT = -0$, s'accompagne d'une légère augmentation du recouvrement en méthane qui passe de 0,05 à 0,09, elle est précédée d'une baisse progressive de ce dernier de 0,08 à 0,05. Ce phénomène n'est pas logique par rapport aux interprétations que nous avons déjà formulées. Si les deux gaz ont un effet "synergique" dans leur condensation, il n'est pas possible qu'ils aient un effet répulsif alors qu'ils sont à l'état de gaz (2D). L'explication est ailleurs et doit prendre en compte l'hétérogénéité de la surface. A de faibles recouvrements, les sites les plus énergétiques (aussi les plus hétérogènes) sont pratiquement tous recouverts, ce qui correspond à peu près à $\theta \sim 0,1$. A $\Delta\mu_{2D,CH_4}$ constant, l'augmentation de $\Delta\mu_{2D,Kr}$ va engendrer deux phénomènes : sur la fraction homogène du MgO une légère augmentation de θ_{Kr} et θ_{CH_4} , sur la fraction hétérogène, saturée, un déplacement du méthane par le krypton, ayant pour effet de diminuer θ_{CH_4} . La juxtaposition de ces deux phénomènes, traduit par l'isotherme d'adsorption, donne cette double diminution de θ_{CH_4} (avant et après la condensation du krypton) qui serait impossible sur surface parfaitement homogène. Pour $\Delta\mu_{2D,CH_4} = -0,3$ kT, krypton et méthane condensent en même temps à $\Delta\mu_{2D,Kr} = -0,9$ kT pour aboutir à $\theta_{Kr} = 0,33$ et $\theta_{CH_4} = 0,40$. A

partir de là, le krypton déplace le méthane par une transition continue analogue à celle décrite sur le graphite et qui marque, là aussi, un mélange complet des deux gaz.

La troisième coupe de la figure VII.11 ($\Delta\mu_{2D;CH_4}^{cst} = + 0,7$ kT, courbes c - c') montre le déplacement complet par le krypton du méthane alors que ce dernier est condensé. Dans ce cas, $\theta_{Kr} = \theta_{CH_4}$ est réalisé pour $\Delta\mu_{2D;CH_4} = 0,45$ kT, valeur à comparer à $\Delta\mu_{2D;CH_4}^{cst} = 0,7$ kT, soit un écart de 0,25 kT qui n'est pas négligeable. On ne peut pas complètement expliquer cette variation par rapport à la théorie. En effet, dans le cas du MgO, l'hétérogénéité de la surface nous empêche de spéculer sur des modifications de la valeur de la liaison normale CH₄-MgO puisque elle n'est pas constante sur toute la surface et que l'on ne connaît pas l'étendue exacte du domaine hétérogène et le rapport des deux gaz sur ce domaine.

La figure VII.12 fait état de la variation des recouvrements des deux gaz à $\Delta\mu_{2D;CH_4}$ croissant pour différentes valeurs de $\Delta\mu_{2D,Kr}$ (- 1,6 kT ; - 0,4 kT ; + 0,1 kT). Bien que l'allure générale des isothermes soit analogue à celle de la figure VII.11, on peut noter des particularités qui pour l'instant ne trouvent pas d'explication exacte, à savoir :

(i) Une sous- marche dans l'isotherme du méthane pour $\Delta\mu_{2D;CH_4} = - 0,3$ kT quand $\Delta\mu_{2D,Kr} = + 0,1$ kT (courbe c), alors que l'isotherme du krypton ne subit dans ces conditions aucun accident ;

(ii) Une dépendance des "pieds de marche" (correspondant à l'état de gaz (2D) des isothermes du méthane avec la sursaturation du krypton, alors que les pieds de marche du krypton (fig. VII. 11) sont indépendants de la présence du méthane.

Le point (i) nous fait penser, qu'en dépit du comportement supposé de solution idéale du mélange bidimensionnel CH₄-Kr, le réarrangement inévitable de la couche condensée pure de méthane à structure carrée (1 × 1), à taux de krypton croissant, en couche pseudo-hexagonale, ne doit pas se faire par changement progressif de la densité de la couche. L'imprécision actuelle des mesures, due surtout à l'altération de la surface du MgO au cours des expériences, ne permet cependant pas de confirmer ou d'infirmer une telle hypothèse.

Il est difficile d'aller plus loin dans les interprétations déduites des coupes à $\Delta\mu$ constant. On peut remarquer que les études théoriques préalables (chapitre I) ont été un support fructueux et indispensable à la synthèse des expériences présentées aux chapitres V et VI. A l'occasion de la discussion des résultats obtenus par la simulation, on a pu voir que la représentation de la courbe reliant la sursaturation de marche en fonction de la sursaturation choisie constante (cf. fig. I.25) permettait de caractériser le mélange en fonction de ses différents paramètres énergétiques. Il est intéressant de regarder les courbes expérimentales équivalentes.

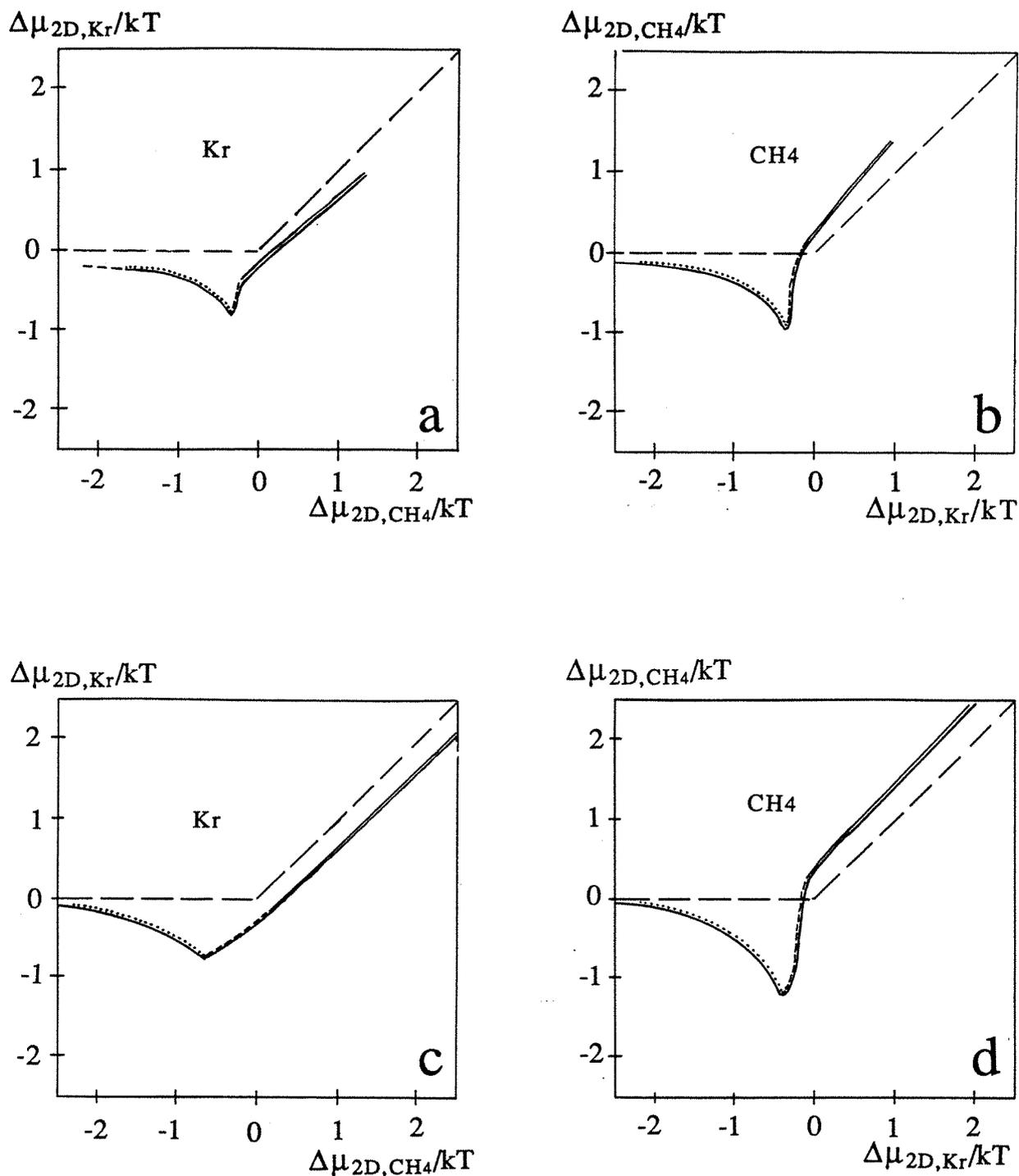


Figure VII.13 (a) : Extension du domaine d'existence ou de prédominance du krypton condensé sur la surface du graphite à 77, 35 K. Le domaine est limité par : ligne double pointillée : sursaturation de marche ; ligne double tirets : point d'inflexion de l'isotherme ; ligne double : courbe $\theta = 0,5$. En abscisse, la sursaturation réduite du méthane, en ordonnée, celle du krypton. La ligne simple en tiret rappelle les conditions du mélange mécanique avec immiscibilité totale. (c'est-à-dire $\phi_{AB}=0$).

(b) : Mêmes légendes que (a), cas de l'extension du domaine d'existence du méthane sur graphite.

(c) : Mêmes légendes que (a), cas de l'extension du domaine d'existence du krypton sur MgO.

(d) : Mêmes légendes que (a), cas de l'extension du domaine d'existence du méthane sur MgO.

- 2 - Coupes à $\theta = 0,5$

Les résultats présentés sur les figures suivantes ne sont pas des coupes à $\theta = 0,5$ sur tout le domaine du diagramme. Ce type de représentation tend à visualiser le domaine de condensation d'un gaz donné. Si on revient à la figure VII.9 du paragraphe précédent on voit que, dans ce cas, le phénomène de condensation du krypton entre $\Delta\mu_{2D,CH_4} / kT = -1,2$ et $+0,7$ n'est représenté à aucun moment sur une coupe $\theta = 0,5$ puisque la valeur maximale atteinte par le taux de recouvrement du krypton est $0,39$. Ainsi ces coupes intègrent trois critères graphiques : la brusque montée de la courbe correspondant à la cocondensation ; le point d'inflexion de l'isotherme dans le cas du déplacement d'un gaz par un autre déjà prédominant (c'est le cas de la figure VII.9) ; enfin, le point $\theta_A = \theta_B$, dans le cas d'une monocouche mixte condensée c'est-à-dire $\theta_A \sim 0,5$. Chacun de ces trois critères, limitant le domaine de condensation d'un gaz est représenté sur les figures VII.13 a à d avec un figuré différent. En regard de ces figures, on a placé pour comparaison les figures I.25 a, b, c correspondant au même formalisme de tracé, mais dans le cas du modèle en champ moyen.

Toutes les courbes de figures VII.13 se rapprochent de celle de la figure I.25 (c) présentant le cas d'une énergie d'interaction krypton méthane forte et proche des énergies de liaison propres à chacun des deux gaz pris isolément. Exprimé comme celà, c'est-à-dire indépendamment des caractéristiques propres au substrat (c'est le cas du modèle, le fait que les figures VII.13 a et c soient très semblables apparaît logique (de même pour les figures VII.13 b et d). La forte affinité des deux gaz a déjà été mise en évidence sur les coupes à $\Delta\mu$ constant, elle est ici confirmée. Il subsiste quelques variantes entre les figures qui méritent d'être commentées. Dans le cas de l'adsorption sur graphite, comme sur MgO, la lacune de miscibilité apparaît plus étendue du côté du méthane que du krypton. Les valeurs correspondantes des sursaturations sont portées sur le tableau suivant :

	Krypton		Méthane	
	$\Delta\mu_{2D,Kr} / kT$	$\Delta\mu_{2D,CH_4} / kT$	$\Delta\mu_{2D,CH_4} / kT$	$\Delta\mu_{2D,Kr} / kT$
/Graphite	-0,8	-0,3	-1	-0,3
/MgO	-0,75	-0,7	-1,2	-0,35

Tableau VI. 2 : Valeurs des sursaturations réduites du krypton et du méthane correspondant à l'extension maximum de lacune de miscibilité repérée sur les figures VII.13.

Ces chiffres montrent que le méthane est plus sensible au phénomène d'entraînement "l'avance à l'adsorption" que le krypton, ceci peut être interprété par le fait que l'énergie d'interaction mixte krypton-méthane est très voisine de l'énergie méthane-méthane, alors qu'elle serait plus faible que l'énergie krypton-krypton. Ces déductions sont confirmées par les résultats du modèle en champ moyen.

L'écart le plus franc et aussi le plus intéressant est le décalage systématique de 0,4 kT des courbes de déplacement (parties supérieures droites des figures) par rapport au modèle (figure I.25) et à la théorie simplifiée qui donnent dans cette zone $\Delta\mu_{2D,A} = \Delta\mu_{2D,B}$ comme relation caractéristique de $\theta_A = \theta_B = 0,5$. Ce décalage déjà évoqué (paragraphe précédent, figure VII.10) est interprété comme la manifestation de l'augmentation de la valeur de la liaison krypton-graphite de 4% du fait de la présence du méthane. Le méthane est une molécule plus grosse que le krypton (4,26 Å de diamètre pour 4,06) et il n'est pas surprenant, sur le plan purement mécanique, que la molécule de méthane "appuie" sur le krypton. On aurait là un effet "stabilisateur" de la couche mixte sur un des deux gaz. Cet effet a déjà été remarqué par J. Regnier et al (19) sur des observations qualitatives des isothermes d'adsorption du mélange krypton-xénon adsorbé sur graphite exfolié. Ce dernier appuyait ses conclusions sur la non observation de la transition commensurable-incommensurable du krypton, à savoir une stabilisation purement géométrique. On verra plus loin ce que l'on peut en dire dans notre cas.

- 3 - Diagrammes de phases

A partir de tous les éléments développés dans les paragraphes précédents, on peut tracer un diagramme des phases en présence sur la surface du solide, en fonction des sursaturations réduites de chacun des deux gaz. Le diagramme concernant l'adsorption sur MgO n'apporte rien de plus. En effet, la transition liquide(2D)-solide(2D) indentifiée dans le cas de l'adsorption du krypton en phase pure (cf. Chapitre IV) n'a jamais pu être observée en phase mixte, à cause de problèmes d'incertitudes expérimentales. Ainsi le diagramme des phases est dans ce cas la seule représentation des limites entre phase diluée et phase condensée (cf figure VII.14).

Le diagramme des phases adsorbées sur graphite (figure VII.15) est beaucoup plus riche. Les transitions de phases, au sens strict, y sont repérées en trait plein. Ces transitions, extrapolées aux limites du diagramme, c'est-à-dire krypton et méthane purs rejoignent celles observées dans ces deux cas à savoir : pour le krypton, nous avons une transition gaz(2D)-solide(2D) commensurable pour $\Delta\mu_{2D,Kr} = 0$ puis une transition solide commensurable, solide incommensurable pour $\Delta\mu_{2D,Kr} = +4$ kT ; pour le méthane, se succèdent à $\Delta\mu_{2D,CH_4} = 0$ une transition du deuxième ordre gaz(2D)- fluide surcritique 2D, puis à $\Delta\mu_{2D,CH_4} = +2,8$ kT une transition fluide (2D)-solide(2D) commensurable.

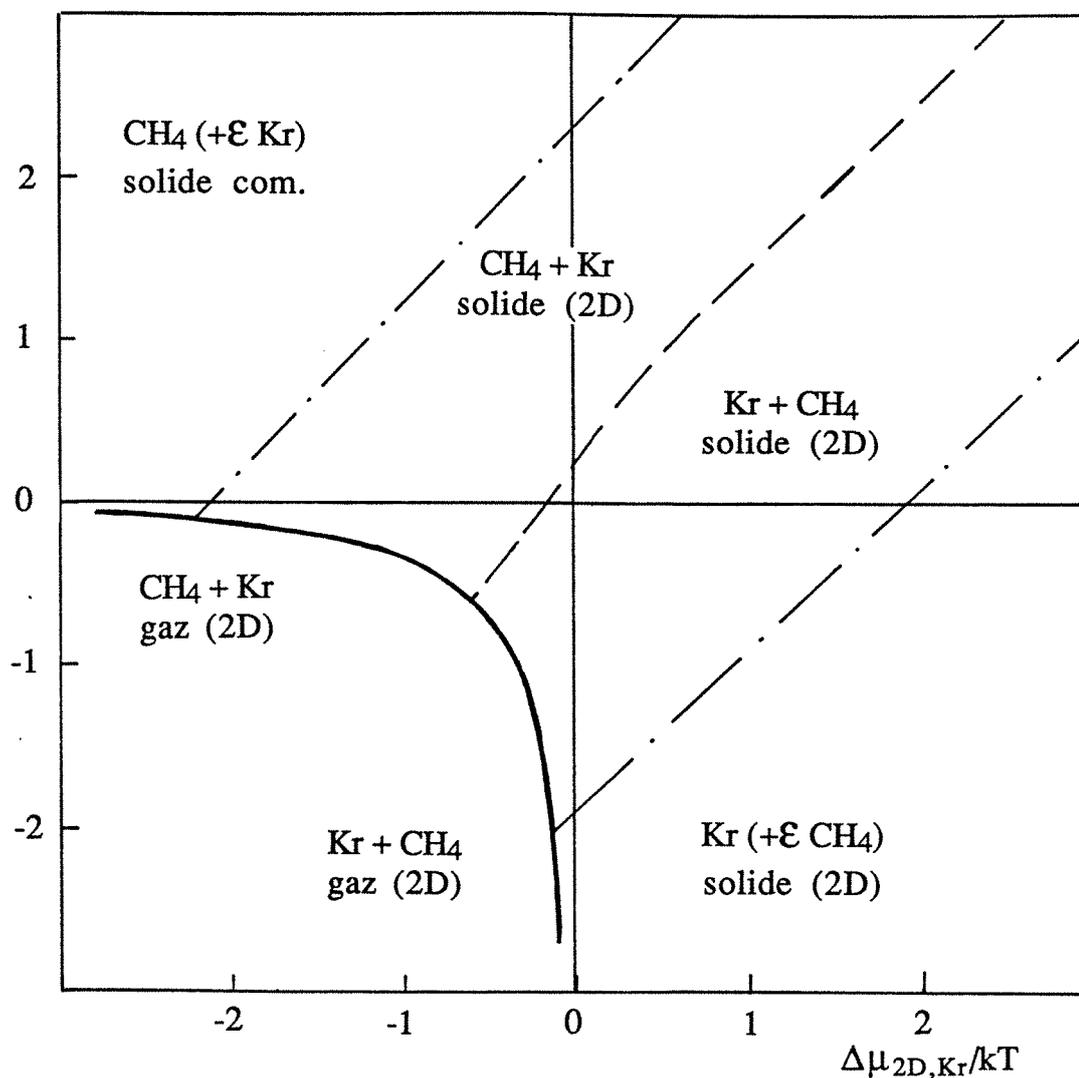
$\Delta\mu_{2D,CH_4}/kT$


Figure VII.14 : Diagramme des phases du mélange krypton-méthane adsorbés sur MgO à $T = 77,35$ K. Abcisses et ordonnées représentant les sursaturations réduites du krypton et du méthane sont en unités kT . La limite entre phase mixte diluée et phase mixte condensée est en trait plein. Dans la phase condensée, la limite entre domaine de prédominance du krypton et du méthane est en tirets. La limite expérimentalement mesurable ($\theta = 0,02$) de la présence d'un gaz sur la surface au sein de la phase mixte est repérée par une ligne tiretée-pointée.

On peut voir sur la figure VII.15, que ces deux transitions se rejoignent en un point singulier (noté T sur la figure) marquant la coexistence des trois phases : gaz (2D) fluide (2D) et solide (2D). De même, les deux transitions correspondant à la condensation du gaz adsorbé (c'est-à-dire la marche de l'isotherme) n'en font qu'une, en forme d'hyperbole, ayant pour limites : $(0, -\infty)$ et $(-\infty, 0)$, c'est-à-dire les coordonnées des marches des isothermes d'adsorption des phases pures. On traduit dans ce cas, dans un formalisme graphique différent, le phénomène d'entraînement ou d'"avance à l'adsorption" qui traduit le fait que plus un gaz est proche de ses conditions de condensation plus l'autre se condensera à des faibles sursaturations. D'après cette courbe, on peut concevoir la condensation bidimensionnelle du méthane, par exemple, à des sursaturations infinies⁽¹⁾ (négatives) c'est-à-dire des pressions infiniment petites quand le krypton est à une suraturation réduite pratiquement nulle. C'est pour cela que l'on a matérialisé les domaines d'existence expérimentalement quantitative de chacun des deux gaz (ligne tiret point) correspondant à peu près à $\theta = 0,02$ pour le gaz concerné.

Ce diagramme se décompose en quatre domaines : le domaine dilué (partie basse et gauche de la figure VII. 15) où les deux gaz forment une phase mixte gaz(2D) sur la surface du graphite. On ne peut pas mesurer expérimentalement le prédominance de l'un ou l'autre des deux gaz dans ce domaine. Les trois autres domaines sont représentatifs de phases condensées. Au voisinage immédiat des limites de domaines, c'est-à-dire des transitions de phases, le degré de recouvrement total de la surface est proche de un. Le premier domaine condensé décrit une phase très voisine du méthane pur condensé, avec la transition fluide(2D) solide(D) à peine modifiée par la présence du krypton. De même, un deuxième domaine condensé (bas, droite de la fig. VII.15) correspond à une phase de krypton quasiment pur où la transition commensurable-incommensurable n'est pas affectée. Le dernier domaine, le plus intéressant à analyser (partie médiane de la figure VII.16) est constitué par les vraies phases mixtes condensées.

Deux phases ont une structure de solide commensurable. Elles sont séparées arbitrairement par la limite $\theta_{Kr} = \theta_{CH_4}$ (cf fig. VII.15). Cette limite correspond au seuil de demixion du krypton dans l'alliage binaire krypton-méthane (par diminution de $\Delta\mu_{2D,CH_4}$ ou augmentation de $\Delta\mu_{2D,Kr}$). C'est aussi le seuil de demixion du méthane dans le même alliage mais par augmentation de $\Delta\mu_{2D,CH_4}$ (ou diminution de $\Delta\mu_{2D,Kr}$). La troisième phase caractérisée a une structure de liquide (2D).

Tout se passe comme si la phase mixte la plus étendue (Kr + CH₄ solides(2D)) était "tirée" vers la structure du gaz prépondérant, à savoir liquide pour le méthane et solide incommensurable pour le krypton. On met donc en évidence un effet nouveau de la

⁽¹⁾ Une phase vapeur constituée par une molécule dans une cellule de volume $12,6 \text{ cm}^3$ crée une pression de $1,73 \cdot 10^{-17}$ Torr, soit une sursaturation de -39 kT.

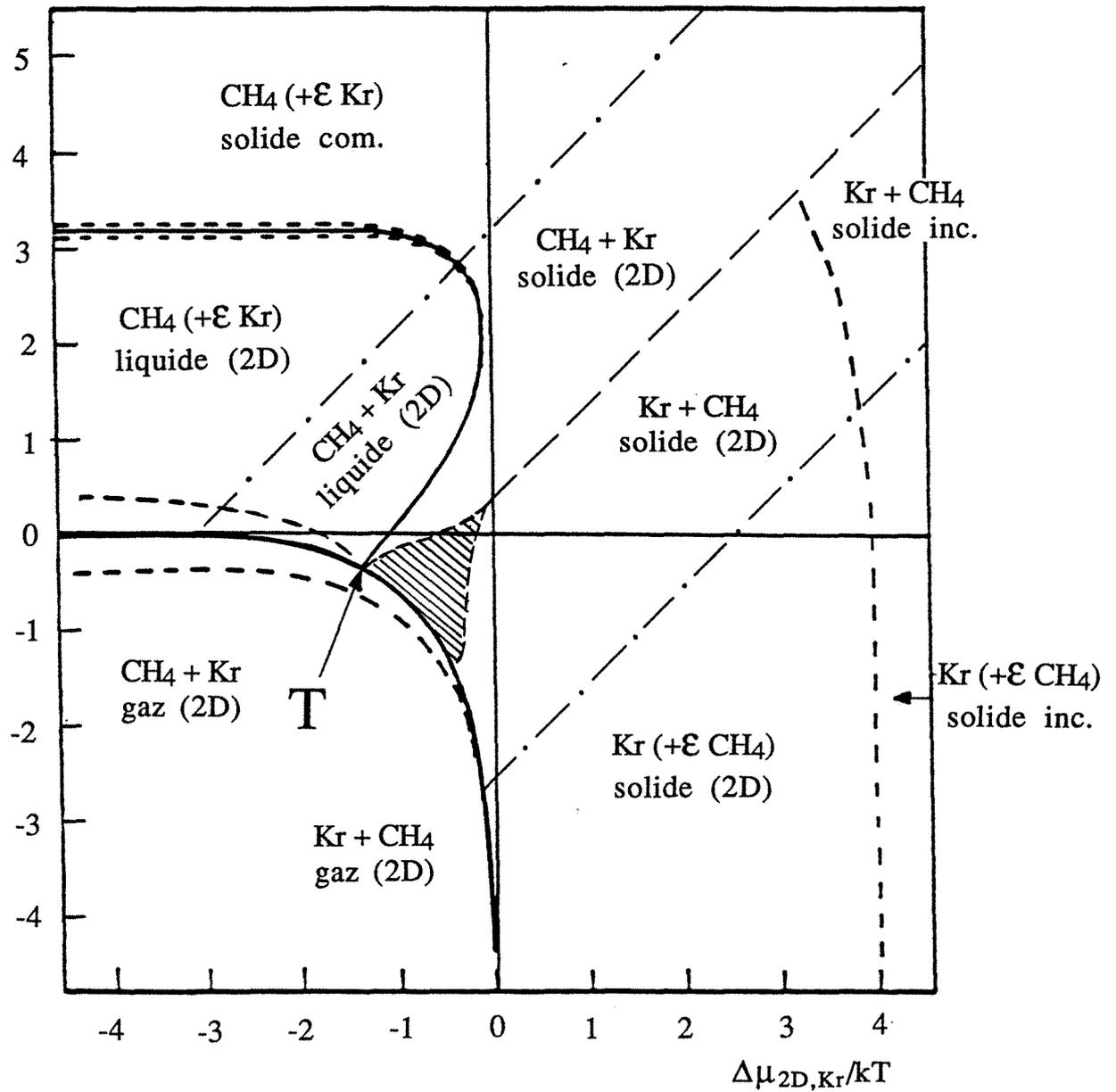
$\Delta\mu_{2D,CH_4}/kT$


Figure VII.15 : Diagramme des phases du mélange krypton-méthane adsorbés sur graphite exfolié à $T = 77,35$ K. Les légendes sont les mêmes que pour la figure VII.14.

coadsorption et de la forte affinité électrostatique des deux gaz qui est de rendre possible l'existence de phases condensées désordonnées comme le krypton liquide (2D) qui ne peut pas exister en phase pure. Toutefois, si le mélange est total, ce que en toute rigueur on ne peut pas affirmer, dissocier krypton et méthane au sein de la phase mixte peut conduire à ces interprétations erronées. Il est préférable de revenir à des points précis du diagramme représentés sur des isothermes d'adsorptions.

IV - POINTS PARTICULIERS

- 1 - Une nouvelle transition : la rétrofusion bidimensionnelle

Si on place du point de vue des isothermes, le point évoqué à la fin du paragraphe précédent se traduit par l'existence d'une transition solide(2D)- liquide(2D) provoquée par augmentation de la pression dans la phase vapeur à l'équilibre. Cette situation est représentée sur la figure VII.9 déjà commentée mais un tracé des isothermes plus détaillé, intégrant les acquis du diagramme de phase. Ainsi, dans ce cas ($\Delta\mu_{2D,Kr}/kT = -0,5$) on observe successivement : la cocondensation du méthane et du krypton jusqu'à $\theta_{Kr} \sim \theta_{CH_4} \sim 0,4$; puis débute le déplacement du krypton par le méthane dans une matrice à structure solide commensurable. A $\Delta\mu_{2D,CH_4}/kT = -0,5$, alors que l'on a atteint le rapport $\theta_{Kr} = \frac{1}{3}(\theta_{Kr} + \theta_{CH_4})$ débute la démixion du méthane liquide dans la phase mixte. Aucun élément ne permet d'affirmer que tout le film perd de ce fait son ordre localisé. C'est là que l'apport de méthodes structurales s'avère indispensable. Ce phénomène original, de fusion progressive de la couche par dilution du krypton et augmentation de la pression du méthane constitue ce que l'on pourrait appeler une "rétrofusion". On peut noter aussi que la phase solide est stable avant cette fusion jusqu'à un rapport $\theta_{CH_4} = 2\theta_{Kr}$ soit $\tau_{ad} = 1/3$. Ce résultat n'est pas nouveau, il correspond à l'arrangement optimum que J. Reignier et al. (1980) avait calculé et mesuré dans le cas de la stabilisation du krypton commensurable par la présence de 1/3 de xénon. Dans notre cas, $\tau_{ad} = 1/3$ correspond à la limite au delà de laquelle il existe forcément (obligation géométrique) des associations de 3 molécules de CH_4 voir plus. Le fait que la démixion thermodynamique observée corresponde à la démixion géométrique obligatoire nous incline à penser que la liaison méthane-krypton est plus forte que chacune des deux liaisons méthane-méthane et krypton-krypton et impose le mélange total de l'une de ces substances dans l'autre (alliage ou solution solide totaux).

Dans un plan perpendiculaire, la démixion du krypton dans l'alliage méthane + krypton n'a pas d'influence sur les isothermes car elle se fait sans changement de la nature de la phase, ce qui n'est pas le cas de la transition commensurable-incommensurable.

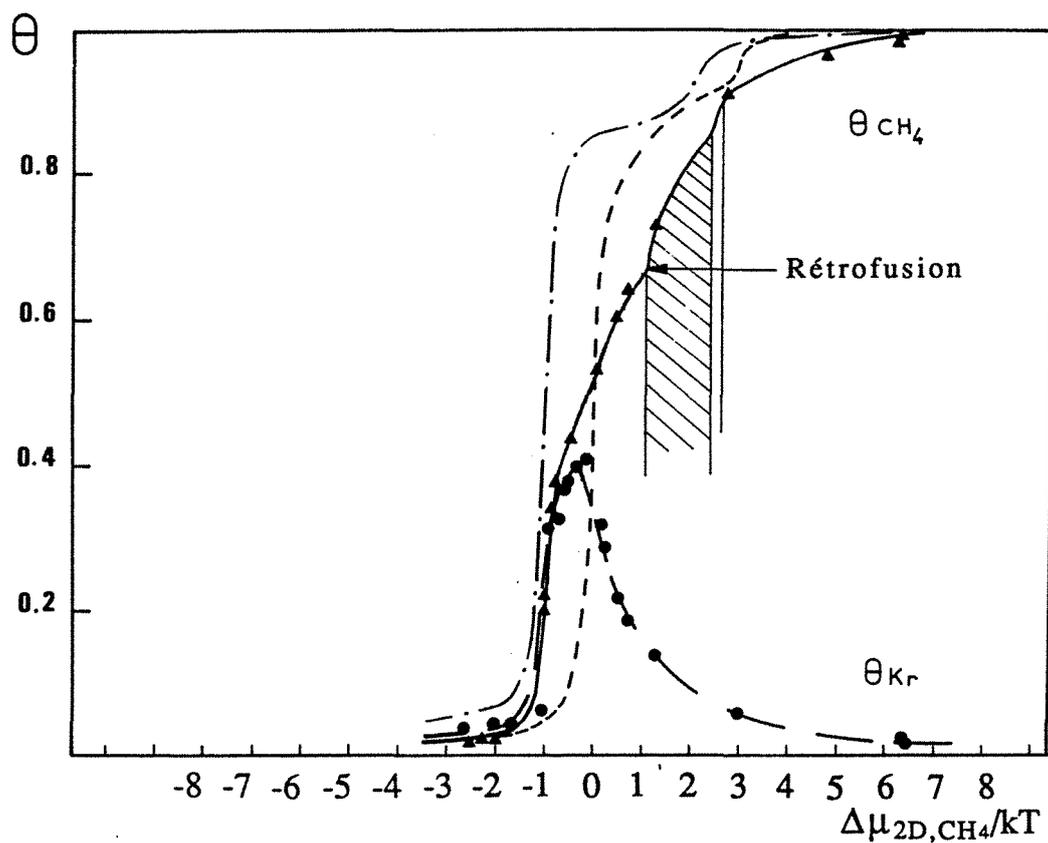


Figure VII.16 : Isothermes de coadsorption du krypton et du méthane sur le graphite exfolié à $T = 77,35$ K et à une sursaturation réduite du krypton égale à $-0,5$ kT. Légendes identiques à celles de la figure VII.9, seul le tracé des isothermes a été modifié en intégrant les acquis du diagramme de phase.

- 2 - Nouvelles données sur la transition C - I

Nous avons observé la transition commensurable-incommensurable sur les isothermes expérimentales n° 61, 63, 67 et 69. La figure VII.17 donne les deux isothermes "non décorréllées" correspondantes à l'expérience. On peut y remarquer deux faits importants. D'abord la transition de délocalisation, nettement repérable sur l'isotherme du krypton (fig. VII.17 a), apparaît à une sursaturation inférieure à celle notée dans le cas pur, soit $\Delta\mu_{Kr} = -4,3 \text{ kT}$ au lieu de $\Delta\mu_{Kr} = -4 \text{ kT}$ (où $p_{Kr}^{C-I} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$). Ensuite, cette transition qui est marquée par une brusque augmentation du degré de recouvrement en krypton semble s'effectuer sans modification du recouvrement en méthane (aux incertitudes expérimentales près). Le premier point nous indique que là aussi, le méthane contribue à provoquer la délocalisation de la couche adsorbée à des pressions inférieures (totales et partielles en krypton) comme la condensation de la couche se faisait elle aussi à des pressions inférieures. Cet effet que nous avons appelé "effet d'entraînement" dans ce dernier cas était à corréler à la valeur ϕ_{Kr-CH_4} du potentiel d'interaction électrostatique krypton-méthane. Dans le cas de la délocalisation de la couche adsorbée, il ne peut pas y avoir de corrélation avec cette valeur mais avec $\Delta\phi = \phi_{CH_4} + \phi_{Kr} - 2\phi_{Kr-CH_4}$ qui nous l'avons montré est proche de zéro (voire négatif), mais ce dernier paramètre n'intervient théoriquement que sur l'ordre de la transition. La seule explication que l'on peut donner est basée sur l'encombrement stérique, la transition commensurable incommensurable est la résultante d'une compression de la couche, le méthane étant plus gros que le krypton, il est logique que la couche atteigne un taux de compression suffisant à la délocalisation à des pressions inférieures à celle du cas pur. Le fait que sur les isothermes le taux de recouvrement du méthane ne soit pas affecté par la transition reste inexpliqué.

V - THERMODYNAMIQUE DES MELANGES : ELEMENTS D'UNE ANALOGIE BIDIMENSIONNELLE

- 1 - Introduction - avertissement

La tentation est grande, et nous y avons déjà cédé, de chercher des éléments d'analogie entre nos résultats et ce que l'on sait sur la thermodynamique des solutions binaires tridimensionnelles. Le premier problème à résoudre est de définir des paramètres pertinents au support de cette analyse. Nous avons essayé, aux chapitres V et VI d'exprimer le maximum de paramètres analysables à partir des expériences et notamment :

$$\tau_p = \frac{p_{Kr}}{p_{TOT}}$$

$$\tau_{ad} = \frac{V_{ad;Kr}}{V_{ad;TOT}}$$

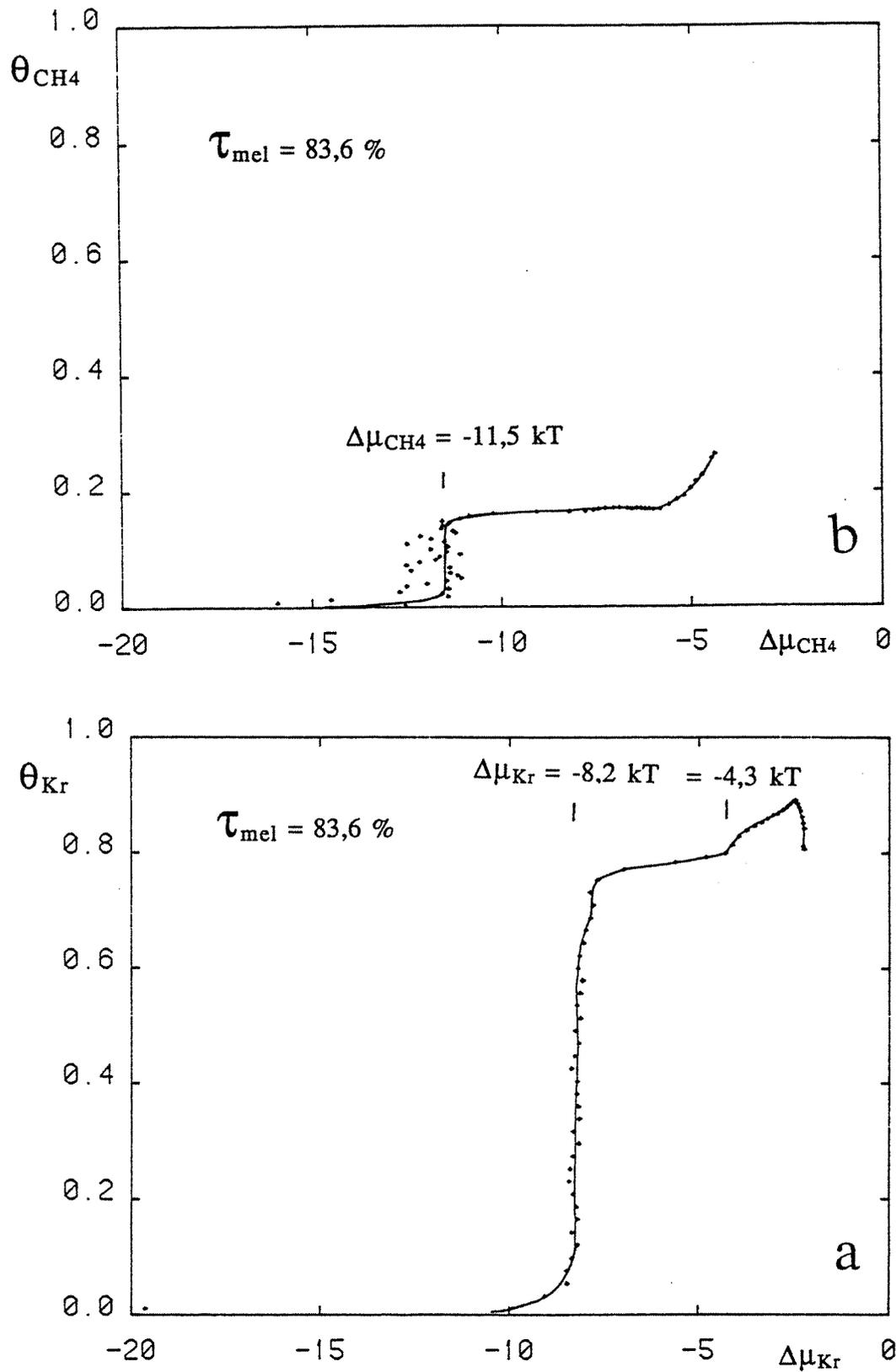


Figure VII.17 : Isothermes expérimentales n° 69 de coadsorption du krypton et du méthane sur graphite exfolié à $T = 77,35$ K

(a) Recouvrement en krypton en fonction de la sursaturation en krypton

(b) Recouvrement en méthane en fonction de la sursaturation en méthane.

Ces deux taux représentent le rapport de dilution du krypton dans la couche adsorbée et dans la phase vapeur à l'équilibre et sont à l'évidence les deux concentrations ou "activités" analogues aux paramètres équivalents dans les solutions tridimensionnelles. Le problème épineux reste de savoir à quel endroit sur l'isotherme d'adsorption on doit calculer la valeur de ces paramètres. En effet, si dans le cas tridimensionnel, la concentration volumique est indépendante de l'extension du volume, dans le cas des gaz adsorbés, τ_{ad} dépend de manière évidente du degré de recouvrement qui est dans ce cas la grandeur volumique. De même, la pression totale des gaz à l'équilibre avec la couche adsorbée n'a pas de limites de variations autres que 0 et la pression de vapeur saturante tridimensionnelle. La première conclusion de ces remarques est que l'on ne peut comparer les résultats, sous une vue classique de la thermodynamique, que si $\theta_{TOT} = \text{constante}$, c'est-à-dire le long d'une isostère. Ceci nous amène à faire une deuxième restriction qui est liée aux limites proprement expérimentales des résultats acquis avec les isothermes d'adsorption. En effet, nous avons vu (chap. III § V -1- a) que l'incertitude avec laquelle on connaît θ est dépendante en partie du nombre de points d'équilibre déjà réalisé pour l'isotherme. Ainsi, sur le plateau d'une isotherme, c'est-à-dire à la fin de l'acquisition d'une expérience, l'incertitude relative sur θ est de l'ordre de 2% sur θ entraîne la variation minimum sur la pression.

- 2 - Rappel sur les solutions binaires tridimensionnelles

Supposons une solution tridimensionnelle formée de deux corps A et B dans les pressions de vapeur saturantes sont respectivement p_A^0 et p_B^0 . On note x la fraction molaire de A dans la phase condensée et y la fraction molaire de A dans la phase gazeuse à l'équilibre, si p_A , p_B et p sont respectivement les pressions partielles de A et B et la pression totale on peut montrer que l'on a :

$$p_A = x p_A^0 \text{ quand } x \text{ tend vers } 1$$

$$p_B = (1 - x) p_B^0 \text{ quand } x \text{ tend vers } 0$$

L'extension de la validité de ces relations au domaine entier de variation de x constitue la loi de Raoult qui caractérise le comportement idéal d'une solution. La loi de Raoult peut s'écrire sous deux formes :

$$p = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) x \quad (\text{VII.5})$$

$$p = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) y} \quad (\text{VII.6})$$

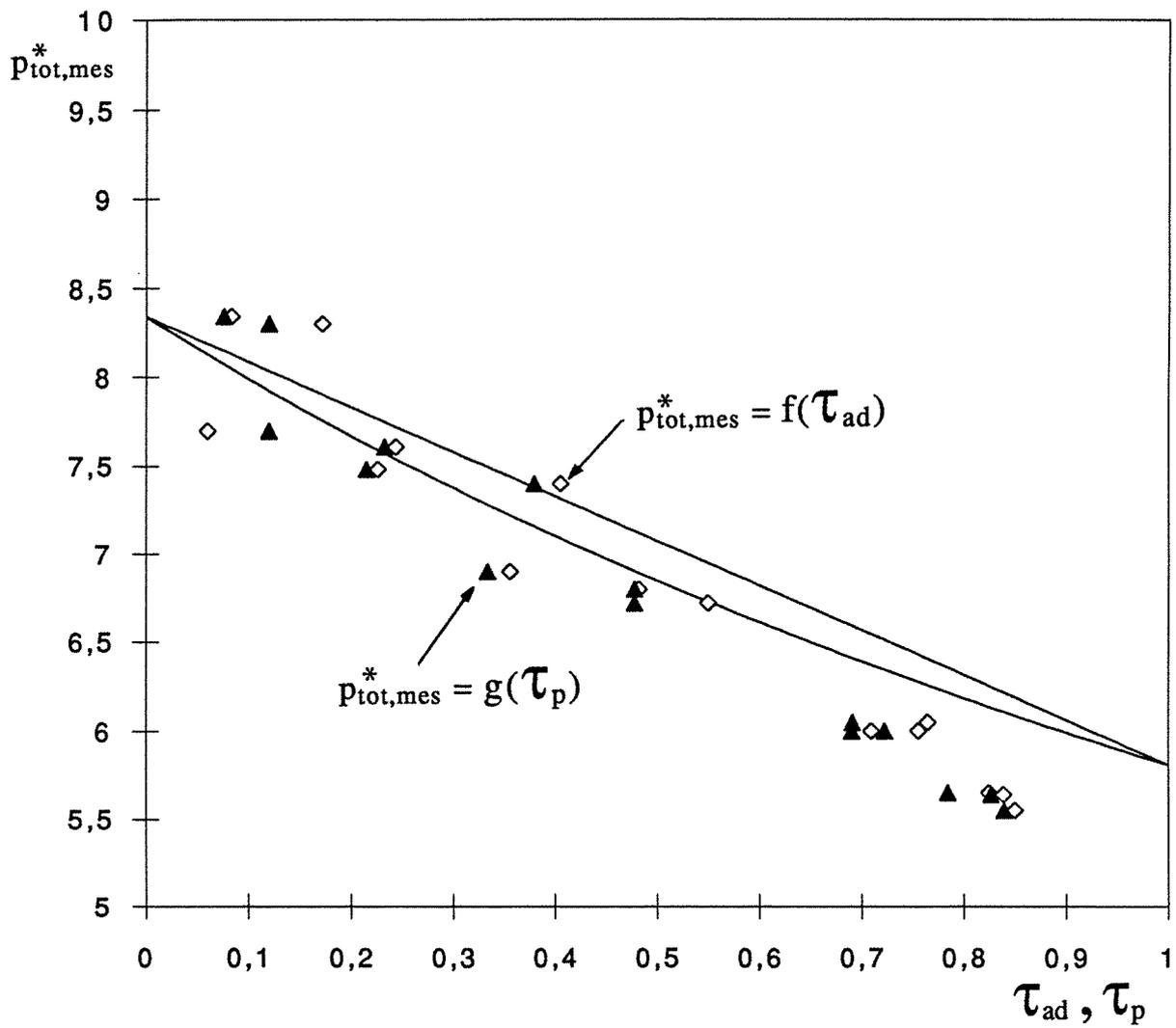


Figure VII.18 : Pression totale d'équilibre de la phase adsorbée sur graphite exfolié à $T = 77,35 \text{ K}$, en fonction de τ_{ad} (\diamond) et de τ_p (\blacktriangle) les courbes en trait plein représentent les équations VII.5 et VII.6 (voir le texte) qui décrivent la loi de Raoult. Les mesures sont faites au niveau de la marche.

- 3 - Résultats expérimentaux

On peut écrire une loi de Raoult bidimensionnelle en prenant les équivalences suivantes :

$$\begin{aligned}
 p_A^0 &= p_{Kr}^{*,O} && \text{Pression de marche du krypton pur} \\
 p_B^0 &= p_{CH_4}^{*,O} && \text{Pression de marche du krypton pur} \\
 p &= p_{TOT}^{*,O} && \text{Pression de marche pour un mélange donné.} \\
 x &= \tau_{ad} \\
 y &= \tau_p
 \end{aligned}$$

Il reste à reporter les résultats expérimentaux dans un diagramme $p_{TOT}^{*,O} = f(\tau_{ad}) = g(\tau_p)$ et à les comparer avec les courbes représentatives de la loi de Raoult. C'est ce qui est fait sur les figures VII.18 et VII.19. Dans le cas du graphite (figure VII.18), il y a peu à dire. En effet, on retrouve ici une résultante néfaste du fait que les pressions d'équilibre mesurées étant très faible, aux limites de l'appareil de mesure, l'incertitude associée y est très importante. De fait, les pressions de marches des gaz purs étant relativement proches, l'analyse d'un éventuel écart avec le cas idéal n'est pas simplifiée. En première approximation, la solution binaire bidimensionnelle condensée sur le graphite exfolié n'est pas loin de montrer un comportement de solution idéale.

La solution (2D) formée sur MgO présente, sur ce plan, un aspect plus intéressant (cf. Figure VII.19). Ici la précision est meilleure et on peut dire que la solution s'écarte nettement de l'idéalité sur pratiquement tout le domaine du mélange. Ce résultat n'est pas surprenant : en effet, les structures du méthane et du krypton purs étant différentes (ce qui n'est pas le cas sur le graphite), il est logique que le mélange des deux ne puisse pas être simplement composé des deux pôles purs.

On ne peut pas, sur cette seule courbe, quantifier l'écart à l'idéalité et la représentation de τ_{ad} en fonction de τ_p (figure VII.20) est plus parlante. Rappelons que l'on a d'après la loi de Raoult :

$$\tau_{ad} = \frac{\tau_p p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) y_1} \quad (VII.7)$$

On a déjà présenté ces résultats (cf. fig. VI.12) on y rajoute ici les éléments d'une comparaison thermodynamique. Il semble qu'il y ait deux domaines : un premier jusqu'à $\tau_{ad} = 27\%$ et $\tau_p = 50\%$ où l'écart avec la solution idéale est relativement faible et où on peut penser que la structure carrée du méthane est peu modifiée. Le deuxième domaine est marqué par un écart important avec la solution idéale, c'est là que le conflit entre les deux structures

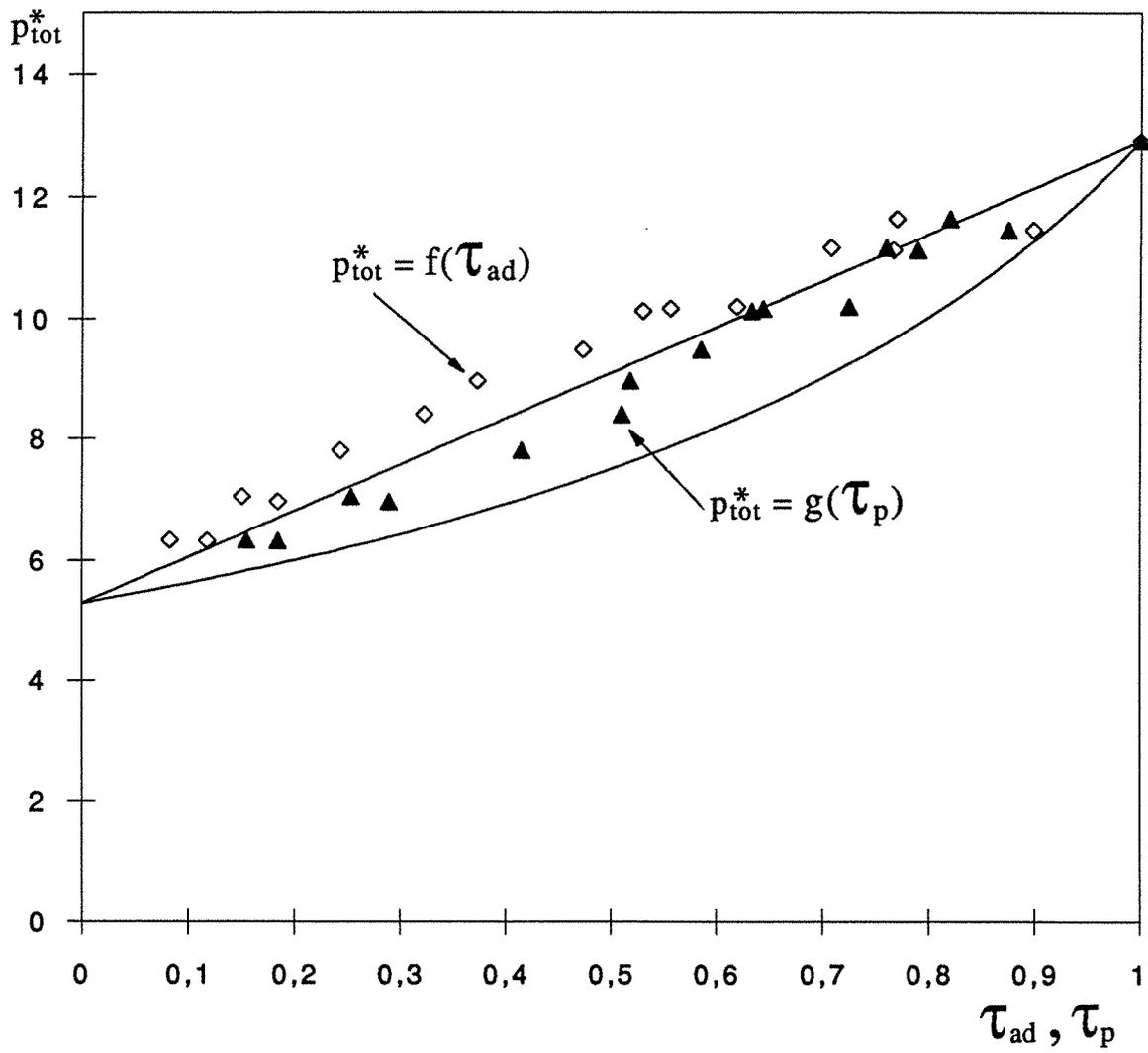


Figure VII.19 : Même représentation que la figure VII.18 dans le cas du mélange adsorbé sur MgO.

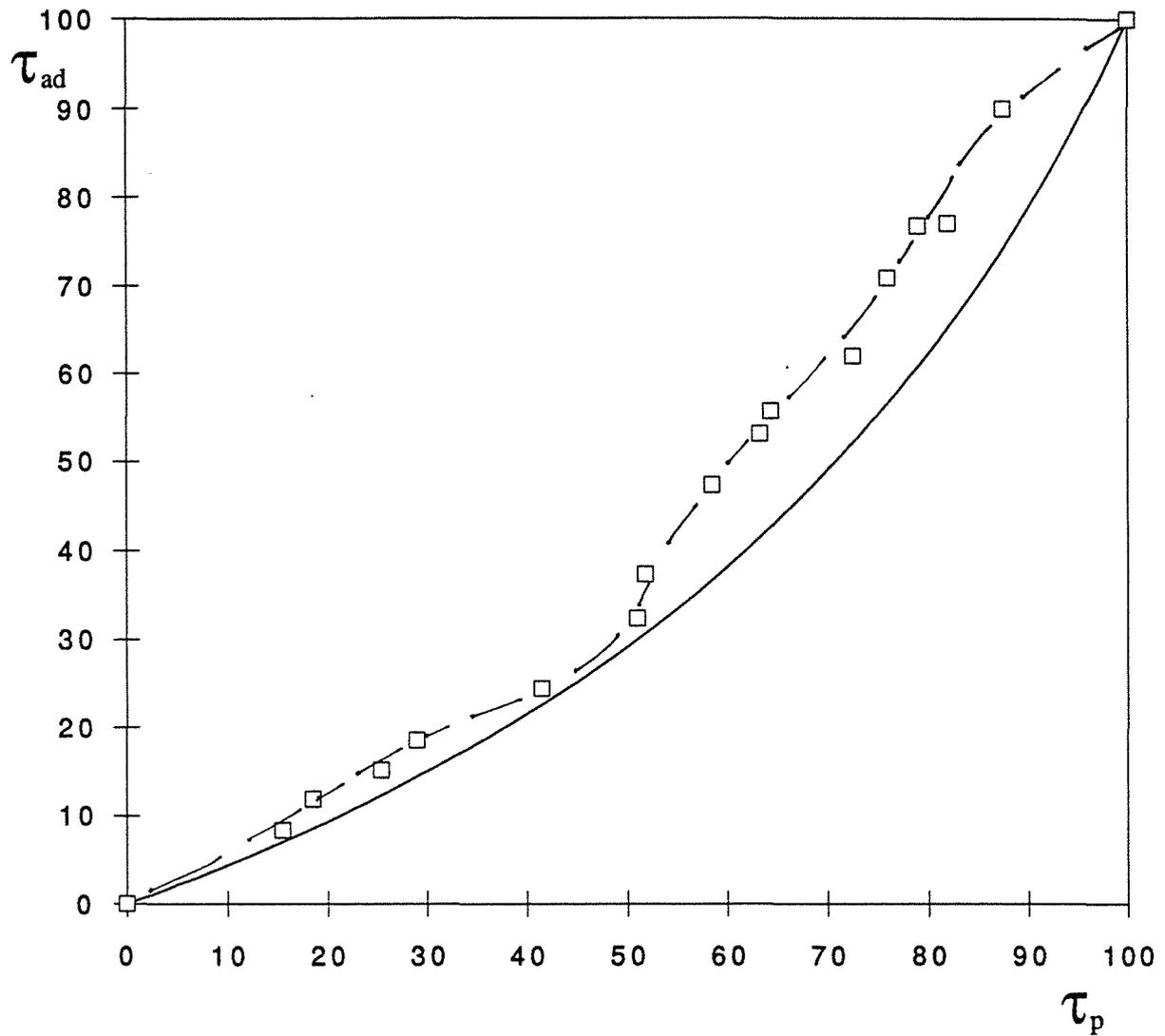


Figure VII.20 : Représentation de τ_{ad} en fonction de τ_p dans le cas de l'adsorption sur MgO. La ligne continue représente le comportement idéal de la solution.

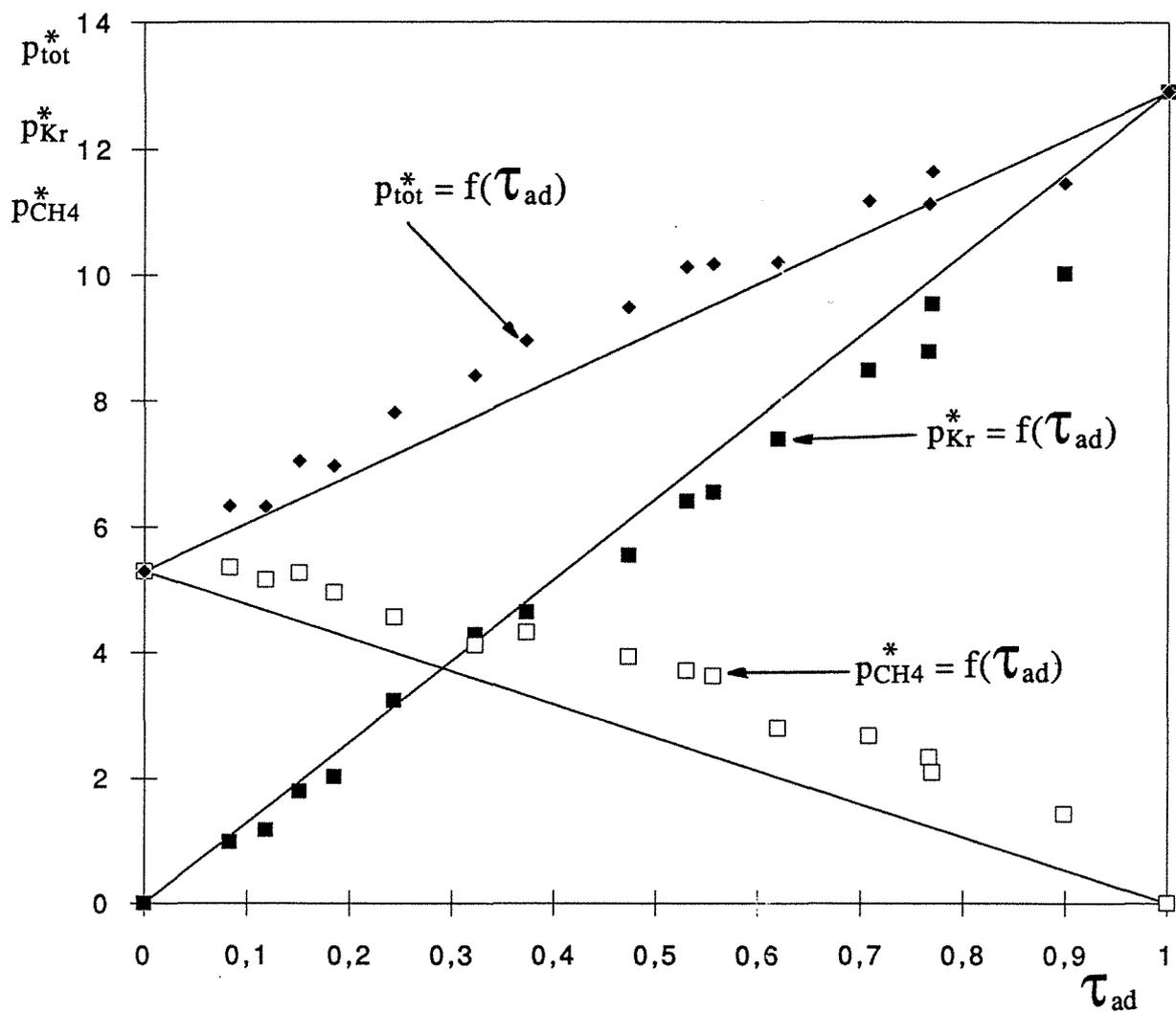


Figure VII.21 : Pressions de marche totales (\blacklozenge), partielles en méthane (\square) en fonction de la fraction molaire du krypton dans la phase adsorbée sur MgO (τ_{ad}). On met ici en évidence l'écart à l'idéalité supposé de la solution.

représentatives des pôles purs génère la plus grande "frustration" par rapport au substrat. La représentation des pressions partielles et totales de marche en fonction de τ_{ad} (figure VII.21), qui est analogue à celles utilisées pour la représentation des solutions binaires tridimensionnelles, montre les limites de nos conclusions ; on peut affirmer que la solution bidimensionnelle n'est pas idéale, mais c'est tout.

VI - CONCLUSION

Le point de la non-idéalité probable des solutions formant la couche adsorbée, nous indique les points indispensables qui manquent à notre synthèse. Il s'agit d'abord des méthodes structurales, mais il serait nécessaire ensuite de faire le même type d'expériences, à d'autres températures afin de pouvoir calculer les termes énergétiques quantifiant l'écart à l'idéalité. Nous avons très bien défini les limites entre les phases adsorbées, il reste à caractériser plus précisément la nature de ces phases.

CONCLUSION

La raison première de notre étude est née d'une simplification extrême du phénomène d'adsorption : l'approximation dite "tout ou rien". Ce modèle réduit la couche adsorbée à deux états : celui d'une monocouche saturée (recouvrement égal à un), ou celui d'une absence totale d'adsorption (recouvrement nul). L'intégration de l'isotherme de Gibbs (cf. Introduction), possible seulement dans ce cas, permet de relier simplement l'énergie libre de surface de l'ensemble substrat-adsorbat au potentiel chimique de la phase tridimensionnelle à l'équilibre avec la couche adsorbée. Ainsi, la coadsorption pouvait être considérée comme une compétition entre deux gaz pour mouiller plus ou moins bien une surface. Compétition dans laquelle l'énergie que doit vaincre un gaz pour se condenser et déplacer un autre, serait liée à sa sursaturation par rapport à ses conditions de condensation en phase pure. On pouvait donc s'attendre à ce que, pour un alliage binaire adsorbé, la mixion-demixion soit commandée, entre autre, par les valeurs des deux pressions partielles des gaz à l'équilibre avec cette couche.

Ainsi définie, l'étude thermodynamique de la coadsorption n'était possible qu'avec le support d'un appareil d'adsorption permettant la mesure en continu des pressions partielles des deux gaz constituant le mélange. Un tel type de montage expérimental n'avait jusque là jamais été réalisé. Avant ce travail, il n'existait qu'une seule publication (Allen et al., 1983) relative au mélange krypton-méthane adsorbé sur surface homogène. Il n'y a, à part le système étudié, aucun rapport entre notre étude et les conclusions structurales déduites, dans ce cas, d'expériences de diffraction de neutrons.

La construction de l'appareil d'adsorption représentait, en temps, un investissement important. C'est dans le but d'optimiser ce temps rendu parfois disponible par certains délais, qu'une étude détaillée, constituée par le développement du modèle en champ-moyen et la simulation par la méthode de Monte-Carlo, fut entreprise. Or, a posteriori, l'interprétation des expériences ne fut vraiment possible qu'avec les enseignements tirés de ces modèles. De la même façon, la modélisation théorique et les calculs auraient pu demeurer vides de sens sans la confirmation apportée par les expériences.

Cet enchaînement entre les deux démarches a permis de mettre en relief des comportements expérimentaux qui ne pouvaient pas être prévus par le modèle.

Le phénomène le plus marquant ainsi observé reste la transition de rétrofusion bidimensionnelle. La demixion d'une phase liquide dans un alliage solide par augmentation de la pression, que nous avons mis en évidence dans le cas de la coadsorption sur le graphite sera sans doute le point de départ modélé de beaucoup de théories et modèles nouveaux. Dans

le cas de l'adsorption sur MgO, si les imprécisions dues à une surface mal stabilisée nous ont beaucoup perturbés, les résultats acquis ont permis un début de caractérisation thermodynamique de l'idéalité du mélange binaire bidimensionnel, qui ne faisait pas partie de nos objectifs initiaux.

On qualifie parfois la volumétrie de méthode de mesure "indirecte". Ce terme est employé dans le sens où cette méthode permet d'observer la matière et son comportement uniquement en mesurant la pression du gaz à l'équilibre. Le modèle que l'on adapte au signal reçu (l'isotherme d'adsorption) n'est pas partie prenante dans la déconvolution du signal. La volumétrie d'adsorption est indispensable, pour étudier des systèmes nouveaux, dans le domaine de la physisorption. Cette seule méthode décrit toutes les phases possibles résultantes du véritable équilibre thermodynamique. Il n'en reste pas moins, qu'une fois identifiées, ces phases restent à caractériser plus précisément. Les méthodes structurales viendront à point donné pour quantifier les ordres proches et lointains des phases et transitions de phases. Ainsi, seules méthodes structurales (RX, neutrons) pourront nous révéler quel mode de démixion accompagne la transition de rétrofusion bidimensionnelle. D'autre part, les modèles ayant été validés, et les moyens informatiques se développant sans cesse, rien n'empêche d'aller de plus en plus loin dans la simulation du phénomène de désorption en incluant d'autres interactions plus complexes comme les voisins lointains, le substrat.

L'extension de nos résultats à tous les domaines de l'adsorption est, comme on peut le supposer, très importante. L'analyse thermodynamique d'un système complexe en potentiel chimique partiel de ses constituants est très proche des phénomènes naturels. En effet, dans le cas où le volume de la phase tridimensionnelle est infini, l'adsorption d'un gaz ou d'un soluté sur une surface ne modifie pas sa concentration dans le milieu, le potentiel chimique n'est pas modifié. On peut donc se trouver dans le cas où un corps, réputé ne l'adsorbant pas, recouvre soudainement une grande partie d'un substrat par la seule augmentation de la concentration dans le milieu d'un autre corps avec lequel il entretient une forte affinité électrostatique. On imagine les innombrables applications que l'on peut trouver à ce phénomène d'entraînement, du traitement des eaux à la récupération assistée du pétrole, en passant, bien sûr, par la catalyse.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Allen M.P., Hoveden C.B., Humes R.P., Metha S.K. Thomas R.K., White M.A.**
 Faraday Disc. Chem. Soc. 80 (1985) 171
Neutron scattering spectra from the hindered rotation of methane in methane-krypton mixtures adsorbed on graphite
- Amelinck X, Delavignette, Herrschap Walker P.L.**
 Dekker M., Inc. New York (1965)
Chemistry and physics of carbon
- Aylmore D. W. and Jepson W.B.,**
 J. Sci. Instrum. 38 (1961)
Technique using Kr-labelled krypton for surface area measurements
- Beurton G., Bussière P. et Imelik B.**
 Bull. Soc. Chim. Fr. 5 (1967) p. 1793
Mesure de petites surfaces de solides à l'aide de Krypton 85
- Beurton G. and Bussière P.,**
 International union of pure and applied chemistry, Bristol, U.K.
Surface Area Determination (1969)
- Bienfait M.,**
 Europhys. Lett. 4 (1987) 79
Surface premelting of CH₄ thin films
- Birgeneau R.J., Brown G.S., Horn P.M., Moncton D.E., Stephens P.W.**
 J. of Phys. 14 (1981) 49
Synchrotron X-ray study of monolayer krypton melting
- Bockel C., Thomy A; Duval X**
 Surf. Sci. 90 (1979) 109
Etude comparée de la première couche de méthane sur nitrure de bore et graphite
- Bockel C.**
 Thèse Nancy (1985)
Comparaison des propriétés thermodynamiques des films de différents gaz adsorbés sur la face (0001) du graphite et du niture de bore. Effets des hétérogénéités.
- Boddenberg B., Grosse R.**
 Z. Naturforsch 42a (1987) 272
A deuterium NMR study on a benzene multilayer on graphite
- Bohr J., Nielsen N, Als-Nielsen J., Kjaer K., Mac Tague J.**
 Surf. Sci. 125 (1983) 181
Synchrotron X-ray study of physisorbed films of mixtures of argon and xenon on graphite
- Bonnissent A., Mutaftschiev B.**
 Surf. Sci. 34 (1973) 661
Adsorption et condensation bidimensionnelles mixtes d'une substance sur la surface d'un support isomorphe.
- Bonissent A., Mutaftschiev B.**
 J. Chem. Phys. 56 (1973) 3727
On the equilibrium pressure of phase with very small dimensions

Bonissent A., Mutaftschiev B.

J. de Physique 38 (1977) C4-82

Multisite adsorption and order-disorder transitions in one- and two-dimensional phases condensed on foreign substrate

Bretz M., Dash J.G.

Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 963

Quasiclassical and quantum degenerated helium monolayers

Bouchdoug M., Menaucourt J., Thomy A.

J. de Phys. 47 (1986) 1797

Propriétés du film de krypton adsorbé sur la face (0001) du graphite préalablement recouverte d'hexafluorure de soufre.

Bragg W.L., Williams E.G.

Proc. Roy. Soc. (London) 145 (1934) 699

The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys (I)

Bragg W.L., Williams E.G.

Proc. Roy. Soc. (London) 151 (1935) 540

The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys (II)

Butler D.M., Litzinger J.A., Stewart G.A., Griffiths R.B.

Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1289

Heat capacity of krypton physisorbed on graphite

Cantini P. et Cevasco E.

Surf. Sci. 148 (1984) 37

The MgO(001) surface studied by helium diffraction

Cases J. M. et Mutaftschiev B.

Surf. Sci. 9 (1968) 57

Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide

Cases J.M.

Cours de 2ème et 3ème années enseignés à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (1984, 1985)

Thermodynamique statistique appliquée aux phénomènes d'adsorption

Ceva T., Goldmann M. Martic C.

J. Phys. 47 (1986) 1527

X-ray diffraction of krypton and xenon mixtures adsorbed on graphite

Champion W.M. et Halsey G.D.

J. Phys. Chem. 57 (1953) 646

Physical adsorption on uniform surfaces

Chavazas J.M., Bonissent A., Mutaftschiev B.

J. Cryst. Growth 76 (1986) 9

Computer simulation study of the growth of a cluster with icosahedral symmetry.

Chinn M.D., Fain S.C.

J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 314

Low-energy electron diffraction from inert gas overlayers

Chinn M.D., Fain S.C.

Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 146

Structural phase transition in epitaxial solid krypton monolayers on graphite

Clarke J. T.

J. Phys. Chem., 68 (1964) 884

Surface area measurement of graphite using the γ -radiation of Kr^{85}

Collins J.B., Rikvold P.A., Gawlinski E.T.

American Phys. Soc. 38 (1988) 6741

Finite-size scaling analysis of the $S = 1$ Ising model on the triangular lattice

Collins J.B., Sacramento P., Rikvold P.A., Gunton J.D.

Surf. Sci. 221 (1989) 277

Lateral interactions in catalyst poisoning

Coulomb J.P., Sullivan T.S., Vilches O.E.

Phys. Rev. B 30 (1984) 4737

Adsorption of Kr, Xe and Ar on highly uniform MgO smoke

Coulomb J.P., Vilches O.E., Madih K.,

J. Phys., 45 (1984) 1381

Adsorption physique de molécules simples sur une surface homogène de symétrie carrée. I Préparation et caractérisation du substrat d'oxydes de magnésium

Coulomb J.P., Madih K., Croset B., and Lauter H.J.

Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1536

Evidence of a square two-dimensional solid of methane physisorbed on the (100) surface of magnesium oxide

Dash J.G., Ruvalds J. ed.

NATO Advanced Study Institutes Series Erice 1980

Phase transitions in surface films

Degenhardt D., Lauter H.J., Frahm R.

Surf. Sci. 215 (1989) 535

Kr and Xe monolayers adsorbed on MgO powder studied by X-ray diffraction

Delachaux J.C., Coulomb M., Bonnetain L.

Surf. Sci. 133 (1983) 365

Benzene adsorption on basal planes of boron nitride. Comparison with the benzene-graphite system

Dietrich S.

Phase transitions and critical phenomena, Domb C. Lebowitz J.L. ed. Academic Press (1988)

Wetting phenomena

Dolle P., Matecki M., Thomy A.

Surf. Sci. 91 (1980) 271

Propriétés thermodynamiques du film de tétrafluorométhane adsorbé sur graphite

Dolle P.

Thèse Nancy (1984)

Caractérisation de surfaces métalliques par physisorption de gaz rares au moyen d'isothermes d'adsorption et de spectres de photoélectrons

Domany E.

in : "Interfacial Aspects of Phase Transformations", NATO Advanced study institutes series, B. Mutaftschief editor, Reidel, Rotterdam, (1982), p. 119

Critical phenomena in two dimensions : Theoretical models and physical realizations.

Dupont-Pavlovsky N., Magne P.

Carbon (1986) 24

Krypton adsorption as a probe for surface characterization of exfoliated graphite progressively oxidized.

Dupré A.

Gauthier-Villars, Paris, (1869), p. 369
Théorie mécanique de la chaleur

Fain S.C., Chinn M.D.

J. Phys. 38 Colloque C4 (1977) 99

Krypton overlayers on graphite : low energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy measurements

Gay J. M., Suzanne J., Wang R.,

J. of Phys. Lett. 46 (1985) L425

The melting of sub-monolayer ethane adsorbed on graphite : a LEED study

Gay. J. M., Dutheil A., Krim. J., Suzanne J.

Surf. Sci. 177 (1986) 25

A leed study of methane films adsorbed on graphite in the monolayer range

Génot B., Hauptert D.

Le Vide 174 (1974) 407

Corrections d'effusion thermique (domaine intermédiaire)

Glachant A., Coulomb J.P., Bienfait M., Dash J.G.

J. Phys. 40 (1979) 543

A first order to dimensionnal melting transition - metal adsorbate on (0001) graphite

Gotoh T., Murakami S., Kinoshita K. et Murato Y.

J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 2063

Grillet Y., Rouquerol F., Rouquerol J.

J. Phys. Colloque C4 (1977) 57

Etude comparée du changement d'état bidimensionnel subit par la première couche d'azote ou d'argon adsorbée sur graphite

Henry C.R., Chapon C., Mutaftschiev B.

Surf. Sci. 163 (1985) 409

Adsorption desorption kinetics on stepped surfaces by modulated molecular beam techniques.

Hill T. L.

J. Chem. Phys. 14 (1946) 268

Theory of multimolecular adsorption from a mixture of gases

Hill T. L.

J. Chem. Phys. 14 (1946) 263

Statistical mechanics of multimolecular adsorption. I

Hill T. L.

J. Chem. Phys. 16 (1948) 181

Statistical mechanics of multimolecular adsorption. IV. The statistical analog of the BET constant $a_2 b_2 / b_1 a_2$. Hindered rotation of a symmetrical diatomic molecule near a surface.

Hommeril F., Mutaftschiev B.

Phys. Rev. B 40 (1989) 296

Mixing and displacement of binary two-dimensional condensed phases on a foreign substrate : Mean-field approach and Monte Carlo simulation

Hommeril F., Mutaftschiev B.

Croatia Chem. Acta 62 (1990) in press

Thermodynamics of binary two-dimensional phases on nearly perfect substrates

Ising E.

Physik Z. (Allemagne) 31 (1925) 253

Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus

Jordan J.L., Mc Tague J.P., Hastings J.B., Passel L.

Surf. Sci. Lett. 150 (1985) L 82

An X-Ray diffraction study of krypton adsorbed on MgO(100) surfaces

Kim H.K., Feng Y.P., Zhang Q.M., Chan M.H.W.

Phys. Rev. B 37 (1988) 3511

Phase transitions of ethylene on graphite

Kjems J.K., Passel L., Taub H., Dash J.G.

Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 724

Neutron scattering from nitrogen adsorbed on basal plane oriented graphite

Laheurte J.P., Noiray J.C., Obadia M., Romagnan J.P.

Surf. Sci. 122 (1982) 330

Dielectric and adsorption isotherms of adsorbate krypton and xenon on boron nitride

Landers J.J., Morrison J.

Surf. Sci. 6 (1967) 1

A LEED investigation of physisorption

Larher Y.

J. Chim. Phys. 62 (1965) 604

Thermodynamique de l'adsorption physique sur les surfaces solides

Larher Y.

J. Phys. Chem. 72 (1968) 1847

Bidimensional condensation in adsorbed layers

Larher Y.

J. Chim. Phys. 65 (1968) 974

Transitions du premier ordre en phase adsorbée

Larher Y., Thorel P., Gilquin B., Croset B., Marti C.

Surf. Sci. 85 (1979) 94

The layerlike character of films adsorbed on cleavage faces as seen by neutron diffraction

Lefort M.

Rapport de DEA, 1987

Contribution à l'étude et la compréhension des phénomènes d'adsorption par simulation numérique

Liang S.C.

J. Phys. Chem. 57 (1953) 910

On the calculation of thermal transpiration

Mahieu N.

Rapport de DEA, 1988

Adsorption de films mixtes de Kr et CH₄ à 77, 3 K sur graphite exfolié

Malinauskas A.P.

J. Chem. Phys. 44 (1966) 1196

Thermal transpiration. Rotational relaxation numbers for nitrogen and carbon dioxide

Madih K.

Thèse Marseille (1986)

Etude des propriétés thermodynamiques et structurales de films de CD₄, Ar et N₂ adsorbés sur un substrat de symétrie carrée : l'oxyde de magnésium (100)

Madih K., Croset B., Coulomb J.P., Lauter H.J.

Europhys. Lett. 8 (1989) 459

Thin methane film growing mode on MgO/100 surface

Meichel T., Suzanne J., Girard C., Girardet C.

Phys. Rev. B 38 (1988) 3781

Structures and adsorption energies of commensurate rare-gas monolayers on MgO(100)

Menaucourt J.

Thèse Nancy (1977)

Influence de la température sur le nombre de couches adsorbées à saturation. Cas de l'adsorption de l'éthylène sur le graphite

Menaucourt J., Thomy A. et Duval X.

J. Phys. 38 Colloque C4 (1977) 195

Variation en fonction de la température du nombre de couches adsorbées d'éthylène sur les faces de clivage du graphite

Menaucourt J., Thomy A. et Duval X.

J. Chim. Phys. 77 (1980) p.?

Propriétés thermodynamiques du film d'acétylène adsorbé sur graphite : un nouvel exemple intéressant de transitions de phase en physisorption

Millot F., Larher Y., Tessier C.

J. Chem. Phys. 76 (1982) 3327

Critical temperatures of two dimensional condensation in monolayers of Ar, Kr or Xe adsorbed on lamellar halides

Mochrie S. G. J., Sutton M., Birgenau R.J., Moncton D. E., Horn P. M.

Phys. Rev. B 30 (1984) 263

Multilayer adsorption of ethylene on graphite : layering, prewetting, and wetting

Mutaftschiev B.

Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, 1965, Ed. CNRS

Adsorption et croissance cristalline

Mutaftschiev B.

Surf. Sci. 61 (1976) 85

On some properties of the two-dimensional phases condensed on foreign substrate (I)

Mutaftschiev B.

Surf. Sci. 61 (1976) 93

On some properties of the two-dimensional phases condensed on foreign substrate (II)

Mutaftschiev B. and Bonissent A.

J. Phys. 38 Colloque C4 (1977) 82

Multisite adsorption and order-disorder transitions in one- and two-dimensional phases condensed on foreign substrate

Mutaftschiev B.,

Materials Chem. 4 (1979) 263

Structure and properties of the interfaces and crystal growth : the model approach

Mutaftschiev B.

Cours de 3ème année enseignés à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (1985)

Nucléation- Croissance Cristalline

Mutaftschiev B.

Cours de DEA enseignés à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1986)

Nucléation - Croissance Cristalline

Mutaftschiev B.

Phys. Rev. B. 40 (1989) 779

*Wetting and displacement of three-dimensional and two-dimensional layers on a foreign substrate***Prenzlow C.F., Halsey G.D.**

J. Phys. Chem. 61 (1957) 1158

*Argon-xenon layer formation on graphitized carbon-black from 65 to 80 K***Prenzlow C.F., Beard H.R., Brundage S.**

J. Phys. Chem. 73 (1969) 969

*Argon ethylene layer formation on graphitized carbon black***Quentel G., Ruckard J.M., Kern R.**

Surf. Sci. 50 (1975) 343

*Etude de l'adsorption par ellipsométrie : adsorption du Xe(0001) graphite***Razafitianamaharavo A.**

Thèse Nancy (1989)

*Etude structurale du film de cyclohexane physisorbé sur graphite. Etude thermodynamique et structurale du film mixte (krypton-cyclohexane) physisorbé sur graphite.***Riano E. et Amoros J.L.**

Real Societed Espagnol de Historia natural, Seccion Geologica, (1958) 391

Rieder K.H.

Surf. Sci. 118 (1982) 57

*Helium diffraction from MgO***Rikvold P.A., Collins J.B., Hansen G.D., Gunton J.D.**

Surf. Sci. 203 (1988) 500

*Three-state lattice gas on a triangular lattice as a model for multicomponent adsorption***Regnier S.**

Thèse 3ème cycle (1978), Nancy

*Pression d'étalement des gaz bidimensionnels et potentiels d'adsorption sur des surfaces uniformes***Regnier J., Thomy A., Duval X**

J. Colloid and Interface Sci. 70 (1978) 105

*Comparative study of the first adsorbed layer of xenon and krypton on boron nitride and graphite***Regnier J., Menaucourt J., Thomy A. et Duval X.**

J. Chim. Phys. 78 (1981) p. 629

*Propriétés thermodynamiques du film d'éthane adsorbé sur graphite***Regnier J. Bockel C., Dupont-Pavlovsky N.**

Surf. Sci. 112 (1981) L770

*Stabilization of the 2D commensurate solid of krypton adsorbed on graphite by xenon***Rouquerol J., Sing K.S.W.ed.**

Adsorption at the gas solid and liquid solid interface

Elsevier 1982

Rouxel D.

Rapport de DEA, 1989

Adsorption de films mixtes de Kr et CH₄ à 77, 3 K sur un substrat de symétrie carrée : le MgO

Satija S.K., Passel L., Eckert J., Ellenson W., Patterson H.

Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 411

Neutron diffraction from ethylene adsorbed on graphite

Satija S., Passel L., Wicksted J.

Physica 136 B (1986) 7

Diffraction studies on ethylene and ethylene-xenon films adsorbed on graphite

Sinha S.K. Ed.

Proceedings of the International Conference on "Ordering in two dimensions"

(Lake Geneva - U.S.A. 1980) North Holland

Singleton J.H., Halsey G.D.

J. Phys. Chem. 58 (1954) 330

The adsorption of argon on xenon layers

Singleton J.H., Halsey G.D.

J. Phys. Chem. 58 (1954) 1011

The solution of argon in layers of krypton

Stephens P.W., Heiney P.A., Birgeneau R.J., Horn P., Moncton D.E., Brown G.S.

Phys. Rev. B 29 (1984) 3512

High resolution X-ray scattering study of the commensurate-incommensurate transition of monolayer Kr on graphite

Stern O.

Physik Z. (Allemagne) 14 (1913) 629

Zur kinetischen Theorie des Dampfsdrucks einatomiger fester Stoffe und über die Entropie - Konstante einatomiger Gase.

Takaishi T. et Sensui Y.

Trans. Faraday Soc., 53 (1957) 185

Thermal transpiration effect of Hydrogen, Rare Gases and Methane

Takaishi T. et Sensui Y.

Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 2503

Thermal transpiration effect of Hydrogen, Rare Gases and Methane

Terrell L. et Hill T.

J. Chem. Phys. 14 (1946)

Thomas J.M. Walker P.L., Dekker M.

Inc. New York (1965)

Chemistry and physics of carbon

Thomy A.

Thèse Nancy (1968)

Changements de phase bidimensionnelle dans l'adsorption de molécules simples sur graphite

Thomy A. et Duval X.

J. Chim. Phys. 66 (1969) 1966

Adsorption de molécules simples sur graphite. I.

Thomy A. et Duval X.

J. Chim. Phys. 67 (1970) 286

Adsorption de molécules simples sur graphite. II

Thomy A. et Duval X.

J. Chim. Phys. (1970) 1101

Adsorption de molécules simples sur graphite. III

Thomy A., Reignier J. Menaucourt J.

J. Crystal Growth 13 (1972) 159

Les différentes étapes de la formation d'un film adsorbé de gaz rare ou de méthane sur une surface uniforme

Thomy A., Duval X. and Reignier J.

Surf. Sci. Rep. 1 (1981) 1

Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids

Venables J.A., Schabes-Retchkiman P.S.,

Coll. Intern. CNRS Marseille Phase 2D adsorbée (1977)

Adsorbate solid xenon and krypton and graphite. Diffraction studies and model calculations

Young T.

Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 95 (1805) 65

An essay on the cohesion of fluids

ANNEXES

Annexe I :

Détail de la formalisation mathématique permettant la résolution des équations du champ-moyen. Les figures I.6 à 10 ont conservé leurs numéro correspondant à leurs place dans l'ordre logique des figures au chapitre I.

Détail de la résolution des équations du champs-moyen.

Pour une valeur $\Delta\mu_{2D,B}$ constante, l'équation (I.81.a) admet les limites suivantes :

$$\lim_{\theta_A \rightarrow 0} \Delta\mu_{2D,A} = -\infty$$

$$\lim_{\theta_A \rightarrow 1} \Delta\mu_{2D,A} = +\infty$$

La solution adoptée consiste à calculer pour des valeurs de θ_A variant pas à pas de 0 à 1 les valeurs de θ_B et $\Delta\mu_{2D,A}$ solution du système. Soit $\Delta\mu_{2D,A}$ et θ_A fixés, tel que $0 < \theta_A < 1$, on a : $0 < \theta_B < 1 - \theta_A$.

$$\text{on pose : } f(\theta_B) = \ln \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} \quad (\text{A.1})$$

$$g(\theta_B) = (n\theta_B \phi_{BB} + n\theta_A \phi_{AB} - \frac{n}{2} \phi_{BB} + \Delta\mu_{2D,B})/kT \quad (\text{A.2})$$

θ_B est solution de $f(\theta_B) = g(\theta_B)$.

Les courbes représentatives des fonctions $f(\theta_B)$ et $g(\theta_B)$ sont données sur la figure I.6, les paramètres qui y sont représentés sont les suivants :

$$\delta_1 = \frac{4}{1 - \theta_A}$$

$$\delta_2 = \frac{1 - \theta_A}{2}$$

$$\delta_3 = n\phi_{BB}/kT$$

$$\delta_4 = (n\theta_A \phi_{AB} - \frac{n}{2} \phi_{BB} + \Delta\mu_{2D,B})/kT$$

L'équation $f(\theta_B) = g(\theta_B)$ possède une solution si $q \leq p$ et plusieurs solutions si $q > p$.

$$\begin{array}{l} \text{1 solution unique :} \\ \text{ou double} \end{array} \quad n\phi_{BB}/kT \leq \frac{4}{1 - \theta_A} \quad 1 - \frac{4}{n\phi_{BB}/kT} \leq \theta_A \quad (\text{A.3})$$

$$1, 2 \text{ ou } 3 \text{ solutions : } n\phi_{BB}/kT > \frac{4}{1-\theta_A} \quad 1 - \frac{4}{n\phi_{BB}/kT} > \theta_A \quad (\text{A.4})$$

On remarque que si l'on choisit des valeurs de $n\phi_{BB}/kT > 4$; c'est-à-dire si la condensation de l'espèce B est du premier ordre, toujours dans le modèle du champ moyen, il peut y avoir trois valeurs de θ_B solutions des équations du champ moyen. Le fait qu'il y ait ou non trois solutions dépend du terme $(n\theta_A \phi_{AB} - \frac{n}{2}\phi_{BB} + \Delta\mu_{2D,B})$. Dans le deuxième cas ($1 - 4kT/n\phi_{BB} > \theta_A$), trouver les valeurs de θ_B solutions de l'équation $f(\theta_B) - g(\theta_B) = 0$, revient à chercher dans un premier temps les valeurs de θ_B solution de l'équation :

$$f'(\theta_B) - g'(\theta_B) = \theta_B^2 + (\theta_A - 1)\theta_B + \frac{1 - \theta_A}{n\phi_{BB}/kT} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\text{ces deux valeurs sont : } \theta_{B1} = \frac{1 - \theta_A + [(\theta_A - 1)(\theta_A - 1 + 4kT/n\phi_{BB})]^{1/2}}{2} \quad (\text{A.6a})$$

$$\theta_{B2} = \frac{1 - \theta_A - [(\theta_A - 1)(\theta_A - 1 + 4kT/n\phi_{BB})]^{1/2}}{2} \quad (\text{A.6b})$$

On pose $h = f - g$: Si $h(\theta_{B1})$ et $h(\theta_{B2})$ sont de même signe, il n'y a qu'une solution à $h(\theta_B) = 0$.

Si $h(\theta_{B1}) = 0$ ou $h(\theta_{B2}) = 0$, il y a deux solutions.

Si $h(\theta_{B1})$ et $h(\theta_{B2})$ sont de signe différent, il y a 3 solutions.

Si on se place dans le cas où $\phi_{BB} > 4/3$, le fait qu'il y ait trois solutions dépend de θ_A de ϕ_{AB} et de $\Delta\mu_{2D,B}$. Quand $\theta_A = 0$, ϕ_{AB} n'intervient pas. Les valeurs limites de $\Delta\mu_{2D,B}$ entre lesquelles on trouve trois solutions de l'équation sont :

$$\Delta\mu_{2D,B}^{l_1} = \ln \frac{1 + \left(1 - \frac{4kT}{n\phi_{BB}}\right)^{1/2}}{1 - \left(1 - \frac{4kT}{n\phi_{BB}}\right)^{1/2}} - \frac{n\phi_{BB}}{2kT} \left(1 - \frac{4kT}{n\phi_{BB}}\right)^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta\mu_{2D,B}^{l_2} = -\Delta\mu_{2D,B}^{l_1} \quad (\text{A.8})$$

Nous avons déjà rencontré de telles valeurs, ce sont les maxima et minima de l'isotherme de F-F représentée dans l'espace $\Delta\mu = f(\theta)$.

La valeur de ces bornes a été déjà établie pour l'étude de la rugosité de surface par B. Mutaftschiev en 1965. Cet auteur a montré que ce $\Delta\mu^1$ est la limite au-delà de laquelle la face d'équilibre entre le cristal et la vapeur peut croître sans barrière énergétique. Dans notre cas, il est clair que, sur les trois solutions données par la résolution mathématique, la seule admissible sur le plan physique sera celle de θ_B le plus faible pour $\Delta\mu_{2D,B} < 0$ et de θ_B le plus fort si $\Delta\mu_{2D,B} \geq 0$. On a représenté sur les figures suivantes (I.8,9,10) les courbes $h(\theta_B)$ pour $\Delta\mu_{2D,B} = 0$ et des valeurs variables de ϕ_{AA} , ϕ_{BB} , ϕ_{AB} et θ_A .

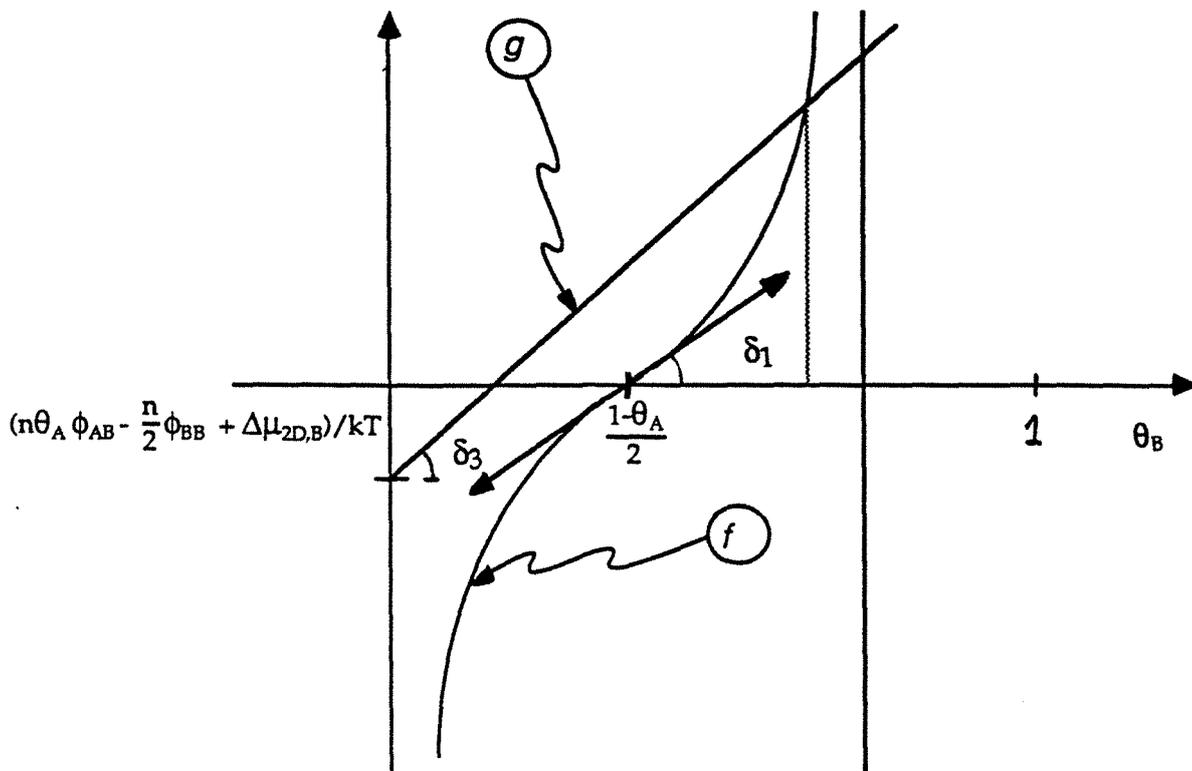


Figure I.6 : Résolution des équations du champ-moyen, schématisation des étapes intermédiaires (voir le texte).

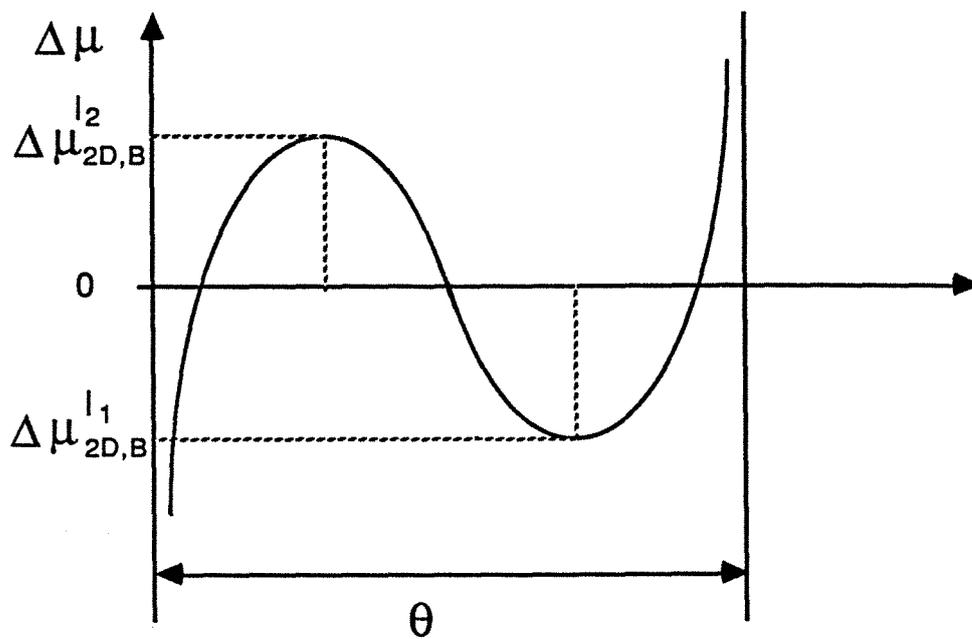


Figure I.7 : Résolution des équations du champ-moyen. Cas où il y a trois racines.

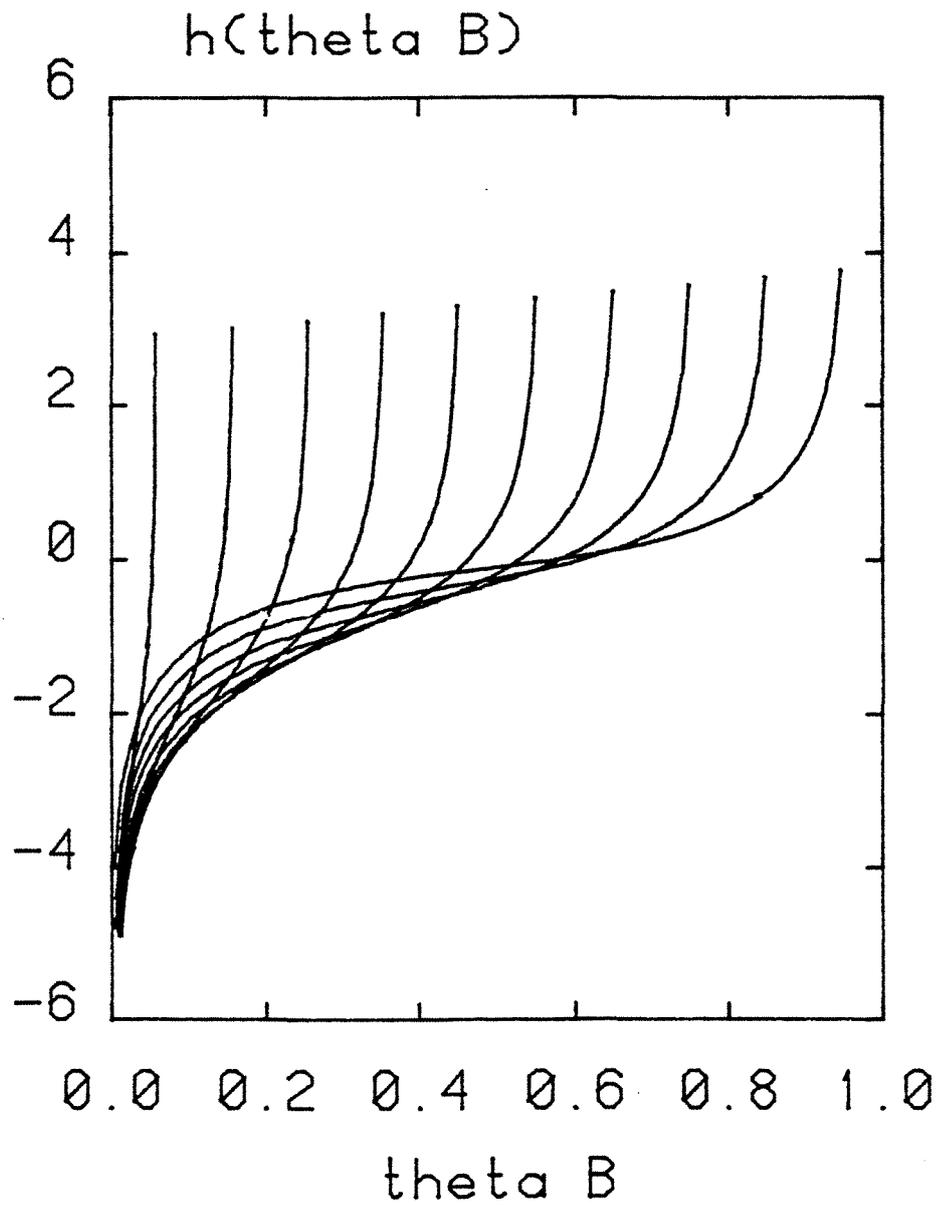


Figure 1.8 : Résolution des équations du champ-moyen. $h(\theta_B)$ pour des valeurs de θ_A variant de 0,05 à 0,95 avec un pas de 0,1. Pour ces courbes les paramètres énergétiques sont les suivants :

$$\phi_{AA} = 0,7 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 0,5 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,65 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu = 0 \text{ kT}$$

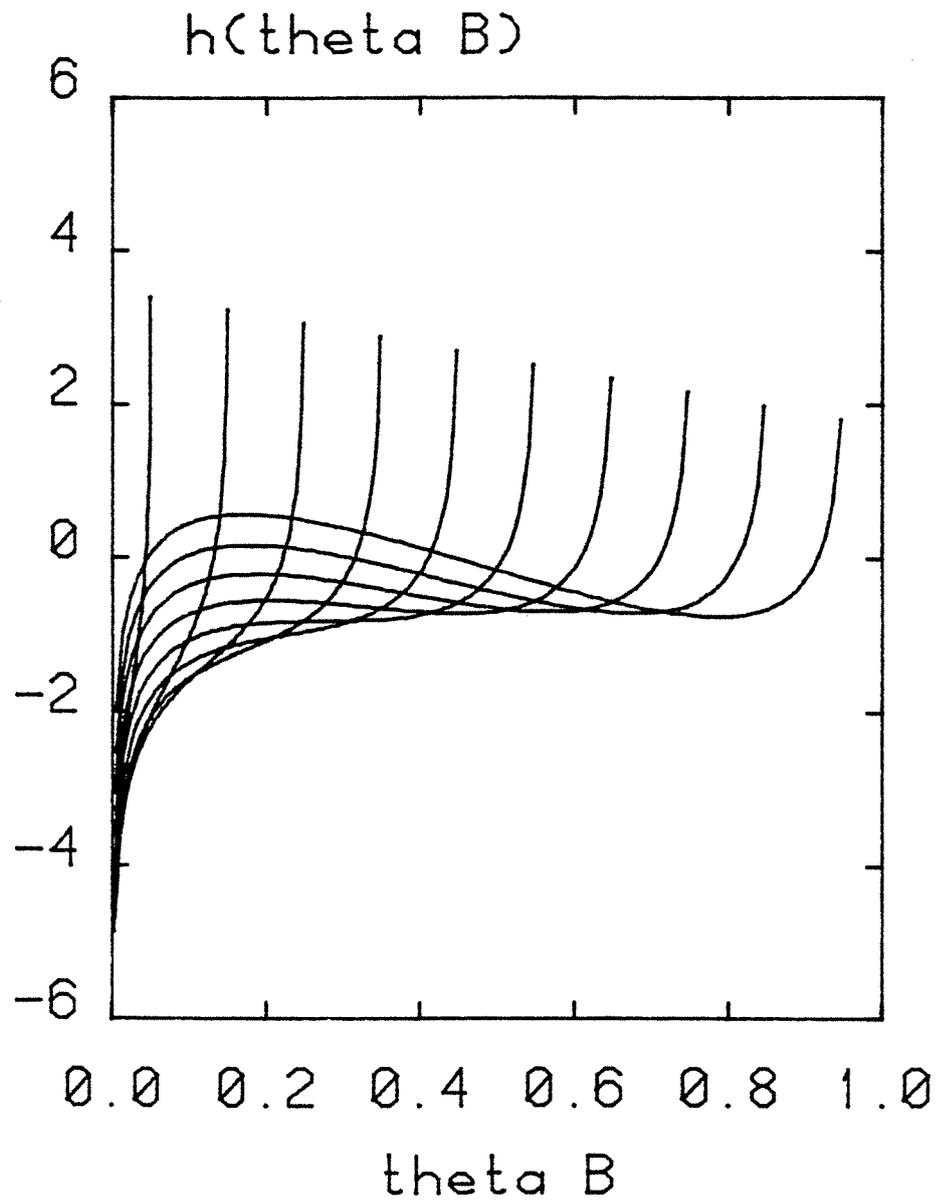


Figure 1.9 : Idem figure VII.8 avec :

$$\phi_{AA} = 0,7 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 1,2 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,9 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu = 0 \text{ kT}$$

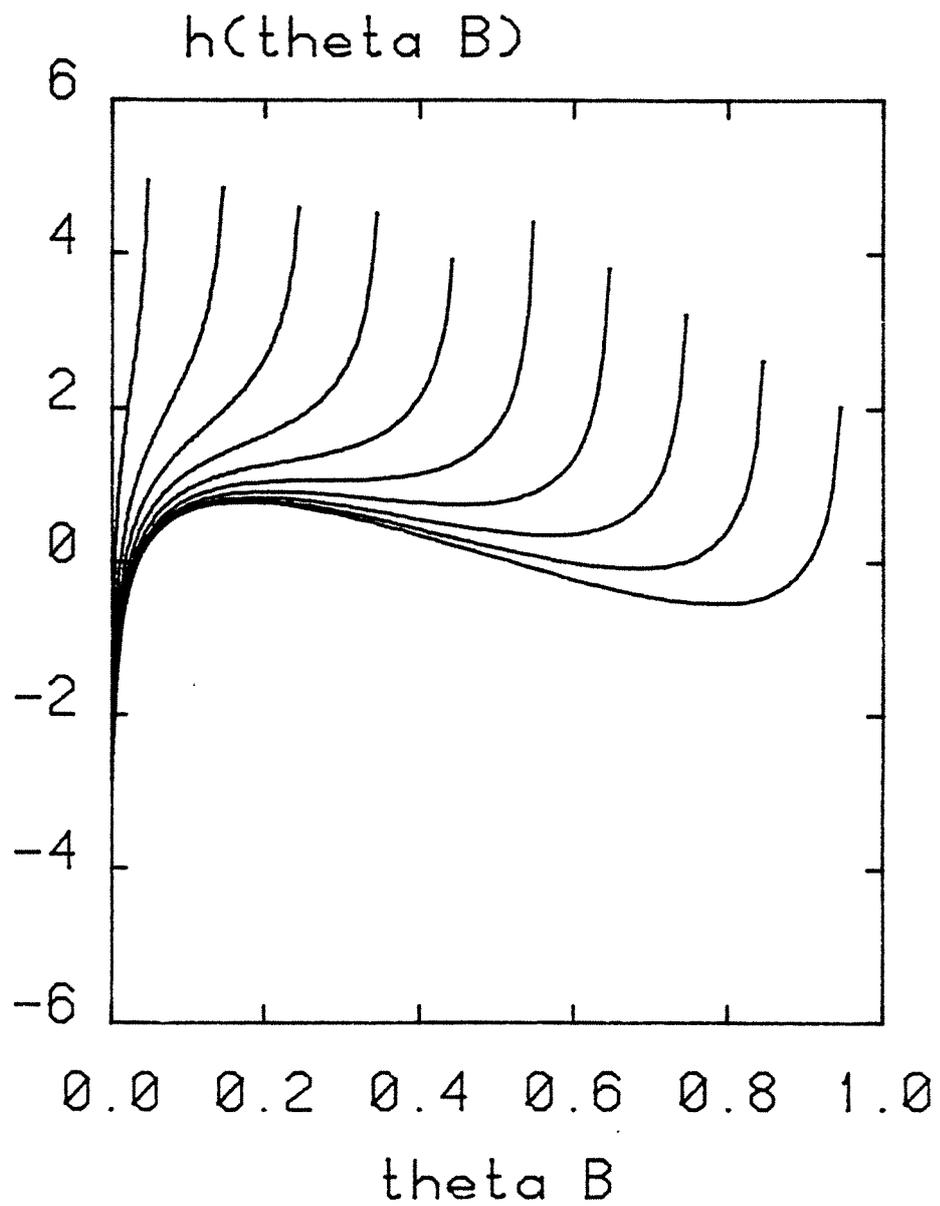


Figure v I.10 : Idem figure VII.8 avec :

$$\phi_{AA} = 0,7 \text{ kT}$$

$$\phi_{BB} = 1,2 \text{ kT}$$

$$\phi_{AB} = 0,2 \text{ kT}$$

$$\Delta\mu = 0 \text{ kT}$$

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur CASES, Directeur de Recherche CNRS, ENSG/INPL,

Monsieur COULOMB, Chargé de Recherche CNRS, Faculté des Sciences de Luminy.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HOMMERIL François

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude théorique et expérimentale de la co-adsorption sur surface homogène. Cas des systèmes (Kr, CH₄) adsorbés sur graphite exfolié et sur MgO à 77,35K"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GEOSCIENCES & MATIERES PREMIERES"

Fait à Vandoeuvre le, 7 Janvier 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,
M. GANTOIS

