

**EUR 2012.f**

LIBRARY COPY

**COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE — EURATOM**

**MESURE DES FAIBLES SURFACES  
PAR LA MÉTHODE D'ADSORPTION B.E.T.**

par

**P. CHÈNEBAULT (C.E.A.)  
A. SCHÜRENKÄMPER (EURATOM)**

**1965**



**Accord de Coopération EURATOM/U.S.A.**

**Rapport EURAEC N° 1177 établi par le C.E.A. —  
Commissariat à l'Énergie Atomique  
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, France**

**Contrat Euratom N° 031-60-10 RDF**

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM) en application du programme commun défini par l'Accord de coopération, signé le 8 novembre 1958, entre le gouvernement des Etats-Unis d'Amérique et la Communauté Européenne de l'Energie Atomique.

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, le gouvernement des Etats-Unis, la United States Atomic Energy Commission, leurs contractants, ou toutes personnes agissant en leur nom:

- 1° — Ne garantissent pas explicitement ou implicitement l'exactitude, le caractère complet ou l'utilité des informations contenues dans le présent document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconques divulgués dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privatifs.
- 2° — N'assument aucune responsabilité quant à l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou de procédés quelconques divulgués dans le présent document, ni quant aux dommages résultant de ladite utilisation.

Ce rapport est vendu au prix de 50 francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, Chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement à :

- la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - Bruxelles - compte N° 964.558,
- la BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY - New York - compte N° 22.186,
- la LLOYDS BANK (Europe) Ltd. - 10 Moorgate, London E.C. 2,

en mentionnant la référence: « EUR 2012.f · MESURE DES FAIBLES SURFACES PAR LA METHODE D'ADSORPTION B.E.T. »

Achévé d'imprimer par Snoeck-Ducaju & Fils, Gand.  
Bruxelles, mars 1965.

Manuscrit reçu le 1<sup>er</sup> septembre 1964.

**EUR 2012.f**

**COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE — EURATOM**

**MESURE DES FAIBLES SURFACES  
PAR LA MÉTHODE D'ADSORPTION B.E.T.**

par

**P. CHÈNEBAULT (C.E.A.)  
A. SCHÜRENKÄMPER (EURATOM)**

**1965**



**Accord de Coopération EURATOM/U.S.A.**

**Rapport EURAEC N° 1177 établi par le C.E.A. —  
Commissariat à l'Énergie Atomique  
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, France  
Contrat Euratom N° 031-60-10 RDF**

## TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION . . . . .	3
1 — PRINCIPE DE MESURE . . . . .	4
2 — CHOIX DES CONDITIONS DE MESURE . . . . .	4
2.1 — Mesure de la pression . . . . .	5
2.2 — Choix de l'adsorbat . . . . .	5
3 — DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'ADSORPTION . . . . .	6
4 — DESCRIPTION DES MESURES . . . . .	6
4.1 — Préparation de l'adsorbat . . . . .	6
4.2 — Introduction d'un piège à mercure . . . . .	7
4.3 — Mesure du volume adsorbé . . . . .	7
5 — RESULTATS . . . . .	7
5.1 — Isothermes d'adsorption-valeur de $p_0$ . . . . .	7
5.2 — Adsorption sur les ampoules et le verre . . . . .	8
5.3 — Adsorption de xénon sur des échantillons de bioxyde d'uranium . . . . .	8
5.4 — Calculs de surface . . . . .	8
6 — DISCUSSION DES RESULTATS . . . . .	9
6.1 — Précision et sensibilité des mesures . . . . .	9
6.2 — Résultats . . . . .	9
CONCLUSIONS . . . . .	10
ANNEXE I . . . . .	11
ANNEXE II . . . . .	13
Tableau I — Isothermes d'adsorption . . . . .	14
Tableau II — Tension de vapeur du xénon à la température de l'azote liquide . . . . .	14
Tableau III — Adsorption du xénon sur le verre . . . . .	15
Tableau IV — Adsorption du xénon sur le bioxyde d'uranium . . . . .	15
Tableau V — Résultats des mesures de surface sur le verre et l' $\text{UO}_2$ . . . . .	16
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	16

## MESURE DES FAIBLES SURFACES PAR LA METHODE D'ADSORPTION B.E.T.

### INTRODUCTION

Un des problèmes technologiques les plus sérieux posés par l'utilisation de l'oxyde d'uranium fritté comme combustible nucléaire est le comportement des gaz rares, Kryptons et Xémons, formés par fission [1] [2].

Un des mécanismes régissant la migration de ces gaz dans l' $\text{UO}_2$  est la diffusion. Or seul le coefficient apparent de diffusion  $D'$  est accessible à l'expérience, il est relié au coefficient de diffusion  $D$  par l'équation:

$$D' = \frac{1}{9} \left( \frac{S}{V} \right)^2 D \quad (1)$$

où  $S$  est la surface réelle de l'échantillon. La dispersion des résultats obtenus au cours d'expériences de diffusion identiques est telle qu'il est nécessaire d'évaluer la surface de chacun des micro-échantillons utilisés. Leur surface géométrique étant environ  $0,25 \text{ cm}^2$ , il faut disposer d'une méthode permettant de mesurer des surfaces de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Une telle méthode est décrite ci-après.

## 1 — PRINCIPE DE MESURE

La technique utilisée est celle de l'adsorption isotherme d'un gaz ou d'une vapeur. Brunauer, Emmet et Teller [3] ont déterminé l'équation des isothermes d'adsorption. Cette équation:

$$\frac{p}{Va(p_0-p)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

relie le volume adsorbé  $Va$  à la pression d'équilibre  $p$ .

—  $p_0$  : est la tension de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption.

—  $Vm$  : le volume nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant par une couche mono-moléculaire.

—  $C$  : une constante égale à:  $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$

où  $E_1$  : est la chaleur d'absorption de la 1<sup>re</sup> couche:

$E_L$  : est la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat;

$R$  : la constante des gaz parfaits;

$T$  : la température absolue;

$a$  et  $b$  : des constantes.

L'équation (2) représente en général assez bien l'isotherme d'adsorption pour des valeurs de  $p/p_0$  comprises entre 0,05 et 0,35; elle est sous une forme linéaire qui permet une évaluation facile de  $Vm$  et de  $C$ .

La surface de l'adsorbant est calculée à partir de  $Vm$  si l'on connaît la section d'encombrement  $\sigma$  de la molécule à l'état adsorbé.

## 2 — CHOIX DES CONDITIONS DE MESURE

Pour des adsorptions de krypton ou d'azote sur le bioxyde d'uranium la constante  $C$  est en général  $\geq 40$ . L'équation (2) indique donc que les volumes adsorbés  $Va$  sont du même ordre de grandeur que  $Vm$ .

De plus, les sections d'encombrement  $\sigma$  pour différentes molécules à l'état adsorbé ont des valeurs voisines [4] de celle de l'azote:

$$\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2 \text{ à } 77^\circ \text{ K}$$

La valeur de  $Vm$  correspondant à une adsorption d'azote sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  sera de  $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ T.P.N.}$  La variation concomitante de pression dans un appareil d'un volume voisin de  $20 \text{ cm}^3$  (valeur raisonnable) sera donc:  $\Delta p = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg.}$

Pour que cette variation de pression soit facilement mesurable, il faut que la pression initiale soit de l'ordre de  $2 \Delta p$  soit  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg.}$  D'autre part, la condition de validité de l'équation (2):

$$0,05 \leq \frac{p}{p_0} \leq 0,35 \text{ doit être respectée,}$$

ceci impose d'utiliser un adsorbat ayant à la température de l'adsorption une tension de vapeur de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  mmHg.

Ces considérations montrent que l'on peut mesurer des volumes adsorbés sur des surfaces de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$  à condition de posséder :

— un moyen de détecter avec fidélité et sensibilité des variations de pression de l'ordre de  $10^{-4}$  mmHg;

— un adsorbat dont la tension de vapeur à la température de l'adsorption soit voisine de  $10^{-3}$  mmHg.

## 2.1 — Mesure de la pression

Les pressions sont repérées à l'aide de l'activité  $\gamma$  d'un isotope radioactif, du gaz ou de la vapeur, choisi comme adsorbat. Le nombre de photons  $\gamma$  émis par seconde étant proportionnel au nombre de molécules présentes est, à une température donnée, directement proportionnel à leur pression. Si les propriétés radioactives de l'adsorbat sont convenables (période pas trop courte, activité spécifique assez élevée) des mesures de pression avec une précision relative de 1 % sont possibles sans difficulté dans le domaine  $10^{-4}$  mmHg.

Il est à noter que l'on mesure avec cette méthode la pression partielle d'un isotope radioactif ou, en négligeant les effets isotopiques lors d'une adsorption, la pression partielle de l'adsorbat.

## 2.2 — Choix de l'adsorbat

Des mesures d'adsorption à  $24^\circ \text{C}$  ont été effectuées avec la vapeur de mercure, et la vapeur de bromonaphtalène.

Le mercure et le bromonaphtalène ont été activés dans un flux neutronique; les adsorptions ont été respectivement suivies par l'intermédiaire des isotopes Hg 203 et Br 82.

Avec le mercure, les taux d'adsorption sur des surfaces de verre ou d' $\text{UO}_2$  trouvés pour des pressions inférieures à  $2 \cdot 10^{-3}$  mmHg représentaient environ 1 % de la quantité nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire. La vapeur de mercure ne peut être retenue comme adsorbat.

Les essais avec le bromonaphtalène ont semblé montrer une réaction chimique avec les échantillons d' $\text{UO}_2$ . Le bromonaphtalène se décomposant partiellement sous irradiation neutronique, il est probable que le Brome libre, formé selon ce processus, réagit chimiquement; le brome n'a donc pas été retenu comme adsorbat.

Par contre, des adsorptions réalisées à  $77,5^\circ \text{K}$  avec un mélange de xénon naturel et de xénon 133 ont montré que ce gaz s'adsorbe selon des isothermes de type II de Brunauer. La technique et les résultats se rapportant aux essais réalisés avec le xénon sont exposés ci-après.

### 3 — DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'ADSORPTION

La figure 1 montre l'appareil de mesure de surface; il comprend:

- un groupe de vide permettant d'atteindre une pression de  $5.10^{-6}$  mmHg;
- un système d'introduction du xénon naturel et du xénon 133;
- une jauge MacLeod;
- un système de comptage gamma;
- une rampe d'adsorption (volume  $V_1$ ) avec l'ampoule de mesure (volume  $V_2$ );
- un piège à mercure et un piège à xénon.

Le piège à xénon contient quelques grains de charbon actif, susceptibles d'adsorber à la température de l'azote liquide la quantité totale du xénon qui se trouve dans la partie « mesure » de l'appareil. A l'aide de ce piège, il est possible d'introduire ou de retrancher, à volonté, de la rampe d'adsorption, une certaine quantité de xénon.

La figure 1 montre également une vue détaillée de l'ampoule de mesure. Sa forme a été choisie d'une manière telle que la surface sur laquelle se fait l'adsorption n'est pas sensible aux variations du niveau de l'azote liquide. Une régulation assure ce niveau à  $\pm 2$  mm.

### 4 — DESCRIPTION DES MESURES

#### 4.1 — Préparation de l'adsorbat

Une ampoule en quartz munie d'un crochet fragile (voir figure 1) contenant un copeau d'uranium pesant environ 50 mg est scellée sous vide secondaire.

L'uranium irradié 120 heures dans un flux neutronique de  $5.10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup> est fondu, après quelques jours de « refroidissement », à l'aide d'un courant haute fréquence en couplant directement sur l'échantillon. La fusion libère les gaz rares de fission; le seul isotope actif en quantité importante est alors le xénon 133.

L'ampoule est placée dans l'appareil de mesure où un marteau magnétique permettra de briser le crochet et de mélanger le xénon 133 au xénon naturel. L'activité du xénon 133 est suffisante pour que le mélange puisse être utilisé durant les deuxième et troisième semaines qui suivent l'irradiation.

L'appareil étant soigneusement dégazé, le xénon naturel (xénon de pureté 99,94 % provenant de la Société Air Liquide) est introduit sous une pression voisine de  $5.10^{-3}$  mmHg, mesurée à la jauge de MacLeod.

L'ampoule est alors brisée, les gaz qu'elle contient sont en quantité si faible que la pression mesurée avec la jauge de MacLeod ne varie pas. Cette pression est comparée avec le nombre d'impulsions par seconde enregistré par le système de comptage; la comparaison constitue un étalonnage de la pression en fonction de l'activité.

Le volume de l'appareil est d'environ  $700 \text{ cm}^3$ , ce qui, à une pression de  $5.10^{-3} \text{ mmHg}$ , correspond à  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ T.P.N.}$  de xénon susceptible de recouvrir d'une couche moléculaire une surface de l'ordre de  $250 \text{ cm}^2$ .

#### 4.2 — Introduction d'un piège à mercure

La tension de vapeur du mercure est de  $2.10^{-3} \text{ mmHg}$  à  $24^\circ \text{ C}$ . La pression partielle de la vapeur de mercure dans l'appareil est donc du même ordre de grandeur que la pression partielle de xénon. Lorsque l'ampoule de mesure se trouve à la température de l'azote liquide, il se produit une distillation du mercure se trouvant dans la jauge de MacLeod; le mercure se condense sur les parois de l'ampoule de mesure et modifie considérablement les taux d'adsorption du xénon. Un piège refroidi à  $-80^\circ \text{ C}$  est donc interposé entre la jauge de MacLeod et la rampe d'absorption pour condenser la vapeur de mercure se trouvant dans cette dernière. Lors du refroidissement du piège, la chaîne de comptage enregistre immédiatement une augmentation de l'ordre de 5 à 15 % de la quantité de xénon se trouvant dans la partie de l'appareil où il n'y a pas de source de mercure. Cette augmentation est due au fait que la pression tendant à s'équilibrer de part et d'autre du piège, le xénon vient remplacer la vapeur de mercure condensée et que d'autre part, il y a un effet d'entraînement du xénon par la vapeur de mercure lors de la distillation de ce dernier de la source vers le piège [5].

#### 4.3 — Mesure du volume adsorbé

L'étalonnage pression - activité étant effectué et le piège à mercure placé à  $-80^\circ \text{ C}$ , une quantité  $V_I$  du mélange xénon naturel - xénon 133 est introduite dans la rampe d'adsorption.

L'ampoule est alors refroidie à la température de l'azote liquide; l'adsorption est suivie jusqu'à l'obtention d'un équilibre sur l'enregistreur continu d'activité. Cet équilibre correspond à une pression  $p$ .

Il est possible de calculer (voir Annexe I) la quantité  $V_F$  du gaz subsistant alors sous forme gazeuse, la différence entre  $V_I$  et  $V_F$  donne la quantité adsorbée  $V_a$  à la pression  $p$ .

En faisant plusieurs introductions successives on obtient une série d'équilibres qui permettent de déterminer l'isotherme d'adsorption du xénon sur le verre de l'ampoule.

De la même façon il est possible de tracer l'isotherme d'adsorption du xénon sur l'ampoule plus l'échantillon et par différence entre les deux courbes isothermes, de déterminer l'adsorption sur l'échantillon seul. Avant de tracer les isothermes, il faut tenir compte du phénomène de transpiration thermique (voir Annexe II).

### 5 — RESULTATS

#### 5.1 — Isothermes d'adsorption-valeur de $p_0$

Les isothermes d'adsorption sur le verre et sur un échantillon de bioxyde d'uranium fritté ont été déterminées en portant les volumes adsorbés  $V_a$  en fonction des pressions d'équilibre du xénon  $p^*$  corrigées du fait de la transpiration thermique.

Le tableau I groupe les résultats.

Les figures 2 et 3 montrent les courbes correspondantes. Ces courbes isothermes ne présentent pas d'hystérésis.

Cependant avec l'échantillon d' $\text{UO}_2$  de densité 9,92 (densité théorique 10,96) la porosité ouverte étant importante, (de l'ordre de 5 % du volume), les équilibres sont très longs à atteindre; il est alors très délicat de distinguer entre un faux équilibre et un phénomène d'hystérésis.

Les valeurs obtenues pour  $p_0$  (tension de vapeur du xénon à la température de l'azote liquide) diffèrent quelque peu sur les courbes des figures 2 et 3, ceci peut provenir d'une variation de la température de l'azote liquide.

La valeur de  $p_0$  a été déterminée en effectuant une série de mesures dont les résultats sont consignés dans le tableau II. Ils ont été obtenus soit avec les ampoules de mesure (diamètre intérieur 3,2 à 3,3 mm), soit avec un tube de verre (longueur 20 cm et de diamètre intérieur 3,3 mm), ceci afin d'avoir toujours une correction de transpiration thermique du même ordre de grandeur.

La bonne concordance des résultats pour le tube et les ampoules indique qu'il est légitime d'appliquer la correction de transpiration thermique aux ampoules.

## 5.2 — Adsorption sur les ampoules et le verre

Le tableau III rassemble les résultats de quatre mesures différentes obtenues pour la même ampoule de verre et de deux mesures d'un échantillon de verre ayant une surface géométrique voisine de  $1 \text{ cm}^2$ .

Les courbes d'adsorption sont représentées figure 4.

## 5.3 — Adsorption de xénon sur des échantillons de bioxyde d'uranium

Pour chaque échantillon les volumes adsorbés par l' $\text{UO}_2$  sont déterminés en prenant la différence des quantités adsorbées par l'ampoule +  $\text{UO}_2$  et par l'ampoule seule. Le tableau IV et la figure 5 montrent les résultats.

## 5.4 — Calculs de surface

Suivant l'équation B.E.T. (2) les valeurs  $\frac{p^*}{Va(p_0 - p^*)}$  portées en fonction de  $\frac{p^*}{p_0}$  (tableaux III et IV) permettent d'obtenir les valeurs de  $Vm$  et de  $C$ . En prenant comme section d'encombrement de l'atome de xénon à la température de l'azote liquide  $\sigma = 25 \text{ \AA}^2$ , valeur moyenne proposée dans la littérature [6] la surface est donnée par la relation  $S = 6,7 \times 10^4 Vm$  (3) où  $S$  est exprimé en  $\text{cm}^2$  et  $Vm$  en  $\text{cm}^3 \text{ T.P.N.}$

Les figures 6, 7 et 8 représentent les lignes droites B.E.T. obtenues avec les valeurs des tableaux III et IV. Le tableau V groupe les valeurs de  $C$ , de  $Vm$  et des surfaces déduites de ces lignes droites.

## 6 — DISCUSSION DES RESULTATS

### 6.1 — Précision et sensibilité des mesures

L'erreur systématique due à l'étalonnage de la jauge de MacLeod étant mise à part, les pressions de xénon mesurées à l'aide de l'activité sont connues à  $\pm 1\%$ . Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  étalonnés avec du mercure sont également connus à  $\pm 1\%$ .

Ces erreurs introduisent suivant les équations 4, 5 et 6 (voir Annexe I) une erreur d'environ 7% sur la valeur du premier volume adsorbé. Afin d'estimer les erreurs introduites sur les volumes adsorbés durant les adsorptions successives, il a été procédé à la fin de chaque mesure de surface à un bilan des quantités de xénon mises en œuvre.

Le dernier équilibre de la mesure indique qu'une quantité de xénon  $V_a^i$  est adsorbée alors qu'une quantité  $V_F^i$  est sous forme gazeuse dans la rampe d'adsorption.

Lorsque l'ampoule et l'échantillon sont revenus à la température ambiante et donc que le xénon est entièrement désorbé, la quantité de xénon  $V_F^j$  se trouvant dans le volume  $(V_1 + V_2)$  est mesurée. Dans chacune des expériences citées dans ce rapport, il a été constaté que les quantités  $V_F^j$  et  $(V_a^i + V_F^i)$  étaient égales à  $\pm 3\%$ .

Comme  $V_a^i$  et  $V_F^i$  sont du même ordre de grandeur, ce résultat indique que l'erreur commise sur les volumes adsorbés n'augmente pas du fait des adsorptions successives.

Le calcul des surfaces d'échantillon est effectué à partir des courbes d'adsorption. Ces courbes sont obtenues par différence entre deux courbes moyennes, les résultats ne sont pas suffisamment nombreux pour permettre une étude statistique de l'erreur commise lors du tracé des courbes. En outre, différents phénomènes peuvent introduire une certaine dispersion des résultats:

— Au cours d'une mesure, la surface de l'ampoule peut varier (fixation d'une poussière dans la zone d'adsorption, par exemple).

— Les conditions expérimentales de température et de pression sont telles que les échanges thermiques sont faibles et que la température réelle des échantillons n'est pas très bien connue [7].

— La température de l'azote liquide varie dans le temps, ce qui implique une variation de la valeur de  $p_0$ .

Cependant la figure 4 et la figure 5 indiquent que l'on obtient des courbes d'adsorption nettement distinctes pour l'ampoule et pour l'ampoule + un échantillon de 0,5 à 1 cm<sup>2</sup>. De plus, les valeurs expérimentales permettent de tracer des droites B.E.T. (figures 6, 7 et 8) pour lesquelles les points sont bien alignés.

### 6.2 — Résultats

Les valeurs obtenues pour l'ampoule et l'échantillon de verre indiquent que la surface B.E.T. obtenue est pratiquement égale à la surface géométrique. Bien que peu nombreux, les résultats obtenus avec le bioxyde d'uranium fritté permettent de constater:

— que la surface de petits échantillons est nettement plus importante pour les faibles densités. Ceci doit être relié à la porosité ouverte importante des  $\text{UO}_2$  frittés de densité inférieure à 91 % de la densité théorique;

— que les valeurs obtenues pour  $C$  semblent nettement plus importantes pour les faibles densités, ce qui semblerait indiquer que la chaleur d'adsorption du xénon pour la première couche est plus élevée lorsque les densités sont faibles. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par T. Smith [8] pour l'adsorption du krypton sur l' $\text{UO}_2$ . Cet auteur indique:

$$C = 376 \pm 62 \text{ pour un } \text{UO}_2 \text{ en poudre}$$

et  $C = 57,6 \pm 11,2$  pour un  $\text{UO}_2$  fritté de densité 10,25.

## CONCLUSIONS

La mesure de surfaces de l'ordre de quelques  $\text{cm}^2$  s'avère possible en utilisant comme adsorbat un mélange xénon naturel - xénon 133.

La tension de vapeur du xénon à la température de l'azote liquide est, compte tenu d'une certaine correction de transpiration thermique, égale à  $2,15 \cdot 10^{-3}$  mmHg. La surface mesurée pour le verre est égale à la surface géométrique des échantillons.

Pour des échantillons de bioxyde d'uranium frittés de densités différentes, la surface est d'autant plus élevée que la densité est plus faible.

Cette méthode permet en outre de mesurer des surfaces d'échantillons ayant une activité  $\gamma$  élevée ( $\text{UO}_2$  irradié, par exemple).

## ANNEXE I

### Mesure du volume adsorbé

Dans la rampe d'adsorption (de volume  $V_1$ ) du xénon est introduit à une pression  $p_1$ . Le volume  $V_1$  est alors mis en communication avec l'ampoule de mesure (de volume  $V_2$ ) refroidie à la température de l'azote liquide.

Le xénon s'adsorbe jusqu'à la pression d'équilibre  $p_2$ . Cet équilibre est vérifié par l'enregistrement en continu de l'activité  $\gamma$  du xénon 133.

La quantité de xénon adsorbé  $V_a$  est égale à la différence entre la quantité  $V_I$  de xénon introduit à la pression  $p_1$  et la quantité  $V_F$  de xénon restant sous forme gazeuse à la pression d'équilibre  $p_2$ .

Dans les formules suivantes les quantités de gaz sont exprimées en  $\text{cm}^3$  T.P.N.:

$$V_a = V_I - V_F \quad (4)$$

avec,

$$V_I = V_1 \frac{273}{T} \frac{p_1}{760} \quad (5)$$

$$V_F = (V_1 + V_2) \frac{273}{T} \frac{p_2}{760} \quad (6)$$

où  $T$  est la température ambiante à laquelle l'essai est effectué. Dans la formule (6) il n'est pas tenu compte du fait qu'une partie de l'ampoule est refroidie à  $77^\circ \text{K}$ , ce volume étant inférieur à 0,5 % du volume  $(V_1 + V_2)$ .

La valeur de la pression existant dans ce petit volume devrait d'ailleurs être corrigée du fait de la « transpiration thermique » phénomène par lequel la pression réelle au-dessus de l'échantillon diffère de la pression mesurée, selon la géométrie de l'appareil de mesure.

Pour obtenir une deuxième valeur  $V'_a$  une nouvelle quantité de gaz est introduite dans le volume  $V_1$  à une pression  $p_3$ . La quantité  $V'_I$  totale de xénon gazeux présente dans le volume  $(V_1 + V_2)$  est alors,

$$V'_I = V_1 \frac{273}{T} \frac{p_3}{760} + V_2 \frac{273}{T} \frac{p_2}{760} \quad (7)$$

les volumes  $V_1$  et  $V_2$  sont alors mis en communication le xénon s'adsorbe jusqu'à la pression d'équilibre  $p_4$  la quantité de xénon restant sous forme gazeuse est  $V'_F$

$$V'_F = (V_1 + V_2) \frac{273}{T} \frac{p_4}{760} \quad (8)$$

la quantité de xénon adsorbé à la suite de cette deuxième introduction est :

$$\delta V_a = V'_I - V'_F \quad (9)$$

la quantité totale adsorbée à la pression  $p_4$  est donc :

$$V'_a = V_a + \delta V_a$$

Les volumes adsorbés étant mesurés il est possible de tracer la courbe d'adsorption :

$$V_a = f(p^*) \quad (10)$$

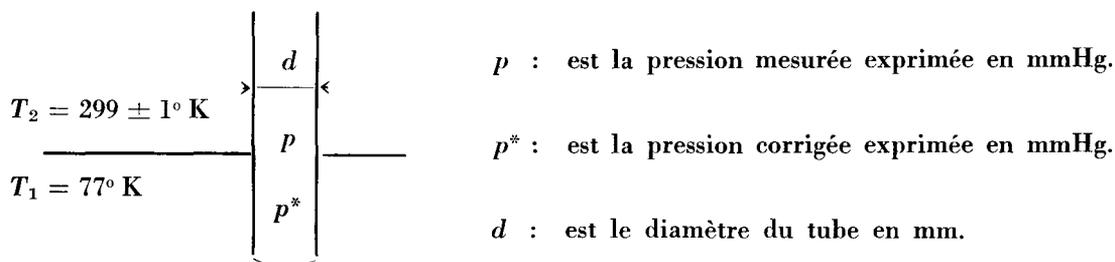
où  $p^*$  est la pression d'équilibre corrigée du fait de la transpiration thermique.

## ANNEXE II

### Correction de transpiration thermique

Pour déduire la pression  $p^*$ , à laquelle a effectivement lieu l'adsorption, des valeurs des pressions d'équilibre  $p$  mesurées à l'aide du système de comptage, les valeurs de  $R = \frac{p^*}{p} = f(p, d)$  de la table de H.H. Podgurski et F.N. Davis [5] ont été utilisées.

Ces valeurs sont indiquées dans le tableau suivant.



$T_1 = 77^\circ K$	$T_2 = 299 \pm 1^\circ K$
$R$	$p \cdot d$
1	0,5
0,950	0,181
0,900	0,117
0,800	0,0495
0,700	0,0210
0,650	0,0136
0,625	0,0103
0,600	0,0074
0,575	0,0045
0,550	0,00215

Tableau I

ISOTHERMES D'ADSORPTION — XENON SUR VERRE, XENON SUR UO<sub>2</sub>

Tube verre $\varnothing$ 8,6 mm		Ampoule $\varnothing$ 3,3 mm		UO <sub>2</sub> $d = 9,92$ (2)	
$p^*$	$V_a$ (TPN)	$p^*$	$V_a$ (TPN)	$p^*$	$V_a$ (TPN)
2,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	5,21.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	2,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	4,6 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	3,49.10 <sup>-4</sup> mmHg	34,18.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
3,52.10 <sup>-4</sup> mmHg	5,37.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	5,24.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,66.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	3,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	31,29.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
5,23.10 <sup>-4</sup> mmHg	5,66.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	5,82.10 <sup>-4</sup> mmHg	7,36.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	11,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	50,72.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
6,52.10 <sup>-4</sup> mmHg	5,95.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	10,64.10 <sup>-4</sup> mmHg	10,48.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	15,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	56,67.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
10,64.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,44.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	10,65.10 <sup>-4</sup> mmHg	10,58.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,4 .10 <sup>-4</sup> mmHg	68 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
17,91.10 <sup>-4</sup> mmHg	7,17.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	13,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	11,71.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	21,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	90,75.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	15,17.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	16,15.10 <sup>-4</sup> mmHg	13,1 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14 .10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	54,12.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	19,67.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	21,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	22,86.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	10,25.10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	46,6 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	24,17.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	21,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	34,8 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	6,76.10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	38,94.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	28,67.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	20,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	14,5 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	3,93.10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	33,14.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	33,17.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	17,1 .10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	13,09.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>		
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	37,67.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	13,38.10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	11,83.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>		
.	.	11,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	10,85.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>		
.	.	7,56.10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	8,99.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>		
.	.	5 .10 <sup>-4</sup> mmHg(1)	7,42.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>		
22,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	82,67.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>				
Figure 2			Figure 3		

(1) Equilibres obtenus par désorption.

(2) Mesures faites dans l'ampoule  $\varnothing$  3,3 mm; les valeurs de  $V_a$  concernent l'échantillon seul.

Tableau II

TENSION DE VAPEUR DU XENON  
A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

$p_0$	Tube d'adsorption
2,29.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube $\varnothing$ 8,6 mm
2,13.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
1,89.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
2,13.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
2,17.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
2,26.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
2,15.10 <sup>-3</sup> mmHg	tube 20 cm - $\varnothing$ 3,3 mm
2,11.10 <sup>-3</sup> mmHg	ampoule $\varnothing$ 3,3 à 3,2 mm
2,15.10 <sup>-3</sup> mmHg	ampoule $\varnothing$ 3,3 à 3,2 mm
2,14.10 <sup>-3</sup> mmHg	ampoule $\varnothing$ 3,3 à 3,2 mm
2,13.10 <sup>-3</sup> mmHg	ampoule $\varnothing$ 3,3 à 3,2 mm
2,19.10 <sup>-3</sup> mmHg	ampoule $\varnothing$ 3,3 à 3,2 mm

Tableau III  
 ADSORPTION DU XENON SUR LE VERRE

	$p^*$	$V_a$ (TPN)	$p_0 - p^*$	$\frac{p^*}{V_a (p_0 - p^*)}$	$p^*/p_0$
<b>Ampoule</b>					
1 <sup>re</sup> mes.	7,65.10 <sup>-4</sup> mmHg	8,43.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	13,85.10 <sup>-4</sup> mmHg	6545	0,356
	4,85.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,83.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,65.10 <sup>-4</sup> mmHg	4255	0,225
	2,54.10 <sup>-4</sup> mmHg	5 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,96.10 <sup>-4</sup> mmHg	2675	0,118
	9,55.10 <sup>-4</sup> mmHg	9,72.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	11,95.10 <sup>-4</sup> mmHg	8215	0,444
2 <sup>e</sup> mes.	4,66.10 <sup>-4</sup> mmHg	7,04.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,84.10 <sup>-4</sup> mmHg	3920	0,2165
	2,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	5,1 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	19,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	2235	0,102
	7,78.10 <sup>-4</sup> mmHg	8,64.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	13,72.10 <sup>-4</sup> mmHg	6550	0,362
	3,82.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,34.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,68.10 <sup>-4</sup> mmHg	3410	0,178
3 <sup>e</sup> mes.	5,28.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,86.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,22.10 <sup>-4</sup> mmHg	4745	0,245
	2,61.10 <sup>-4</sup> mmHg	5,06.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,89.10 <sup>-4</sup> mmHg	2730	0,1214
	7,99.10 <sup>-4</sup> mmHg	8,33.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	13,51.10 <sup>-4</sup> mmHg	7095	0,373
4 <sup>e</sup> mes.	2,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	4,6 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	3190	0,128
	5,24.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,66.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,26.10 <sup>-4</sup> mmHg	4840	0,244
	5,82.10 <sup>-4</sup> mmHg	7,36.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	15,68.10 <sup>-4</sup> mmHg	5040	0,271
	5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	7,42.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	4080	0,233
<b>Ampoule + échantillon de verre</b>					
9,1 .10 <sup>-4</sup> mmHg	10,92.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	12,4 .10 <sup>-4</sup> mmHg	6705	0,423	
6,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	9,56.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,75.10 <sup>-4</sup> mmHg	4780	0,314	
3,38.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,86.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,12.10 <sup>-4</sup> mmHg	2710	0,1572	
3,66.10 <sup>-4</sup> mmHg	6,91.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,84.10 <sup>-4</sup> mmHg	2960	0,17	
5,26.10 <sup>-4</sup> mmHg	8,28.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,24.10 <sup>-4</sup> mmHg	3920	0,244	
3,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	6,89.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	2630	0,153	

Tableau IV  
 ADSORPTION DU XENON SUR LE BIOXYDE D'URANIUM

Echantillon	$p^*$	$V_a$ (TPN)	$p_0 - p^*$	$\frac{p^*}{V_a (p_0 - p^*)}$	$\frac{p^*}{p_0}$
UO <sub>2</sub> - Cylindre $d = 10,2$ 70 mg $\varnothing 1,3$ mm $e = 6$ mm	6,74.10 <sup>-4</sup> mmHg	3,80.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,76.10 <sup>-4</sup> mmHg	12.000	0,317
	4,63.10 <sup>-4</sup> mmHg	3,15.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	16,87.10 <sup>-4</sup> mmHg	8.720	0,215
	8,86.10 <sup>-4</sup> mmHg	4,2 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	12,64.10 <sup>-4</sup> mmHg	16.700	0,412
	6,64.10 <sup>-4</sup> mmHg	3,75.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,86.10 <sup>-4</sup> mmHg	11.900	0,309
	3,79.10 <sup>-4</sup> mmHg	2,7 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,71.10 <sup>-4</sup> mmHg	7.930	0,1767
UO <sub>2</sub> - Parallélépipède $d = 10,5$ 167 mg $2 \times 2 \times 4$ mm	2,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	0,5 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	19 .10 <sup>-4</sup> mmHg	26.300	0,116
	4,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	0,65.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	38.500	0,2
	6,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	0,8 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,6 .10 <sup>-4</sup> mmHg	59.000	0,321
UO <sub>2</sub> - Eclat (obtenu par fracture) $d = 9,92$ 68 mg	3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	24,5 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	662	0,1395
	4,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	27,6 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	908	0,2
	6,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	31,5 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,6 .10 <sup>-4</sup> mmHg	1.500	0,321
UO <sub>2</sub> - Eclat (obtenu par fracture) $d = 10$ 25 mg	3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	1,8 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	18,5 .10 <sup>-4</sup> mmHg	9.010	0,1395
	4,3 .10 <sup>-4</sup> mmHg	2 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	17,2 .10 <sup>-4</sup> mmHg	12.500	0,2
	6,9 .10 <sup>-4</sup> mmHg	2,25.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	14,6 .10 <sup>-4</sup> mmHg	21.000	0,321

Tableau V

RESULTATS DES MESURES DE SURFACE SUR LE VERRE ET L'UO<sub>2</sub>

	C	Vm (TPN)	S cm <sup>2</sup>	Surf. géom.	S cm <sup>2</sup> /g	Surface
						Surf. géom.
Ampoule	24	5,95.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	4 cm <sup>2</sup>	~ 4,1 cm <sup>2</sup>		1
Ampoule + échantillon verre, environ 1 cm <sup>2</sup>	21,5	7,17.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	4,8 cm <sup>2</sup>	~ 5,1 cm <sup>2</sup>		1
UO <sub>2</sub> - Eclat d = 9,92 68 mg	100	2,16.10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup>	14,5 cm <sup>2</sup>	< 0,5 cm <sup>2</sup>	213	> 29
UO <sub>2</sub> - Eclat d = 10 25 mg	100	1,54.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	1,03 cm <sup>2</sup>	< 0,5 cm <sup>2</sup>	41	> 2,1
UO <sub>2</sub> - Cylindre d = 10,2 70 mg	13	3,08.10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	2,24 cm <sup>2</sup>	0,27 cm <sup>2</sup>	32	8,3
UO <sub>2</sub> - Parallélépipède d = 10,5 167 mg	22	0,6 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	0,4 cm <sup>2</sup>	0,4 cm <sup>2</sup>	2,4	1

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOOTH A.H. and RYMER G.T., *CRDC* 720 (août 1958).
- [2] COTTRELL W.B. et al., *ORNL* 2935 (septembre 1960).
- [3] BRUNAUER S., EMMET P.H. and TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, p. 309 (1938).
- [4] ARONSON S. et al., *WAPD. BT.* 19, pp. 83 à 91 (juin 1960).
- [5] PODGURSKI H.H. and DAVIS F.N., *J. Phys. Chem.* 65, p. 1343 (1961).
- [6] CANNON W.A., *Nature* 197, N° 4871, p. 1000 (1963).
- [7] MOREAU C., *Rapport CEA*, N° 1678 (1960).
- [8] SMITH T., *NAA-SR* 53, 19 (octobre 1960).

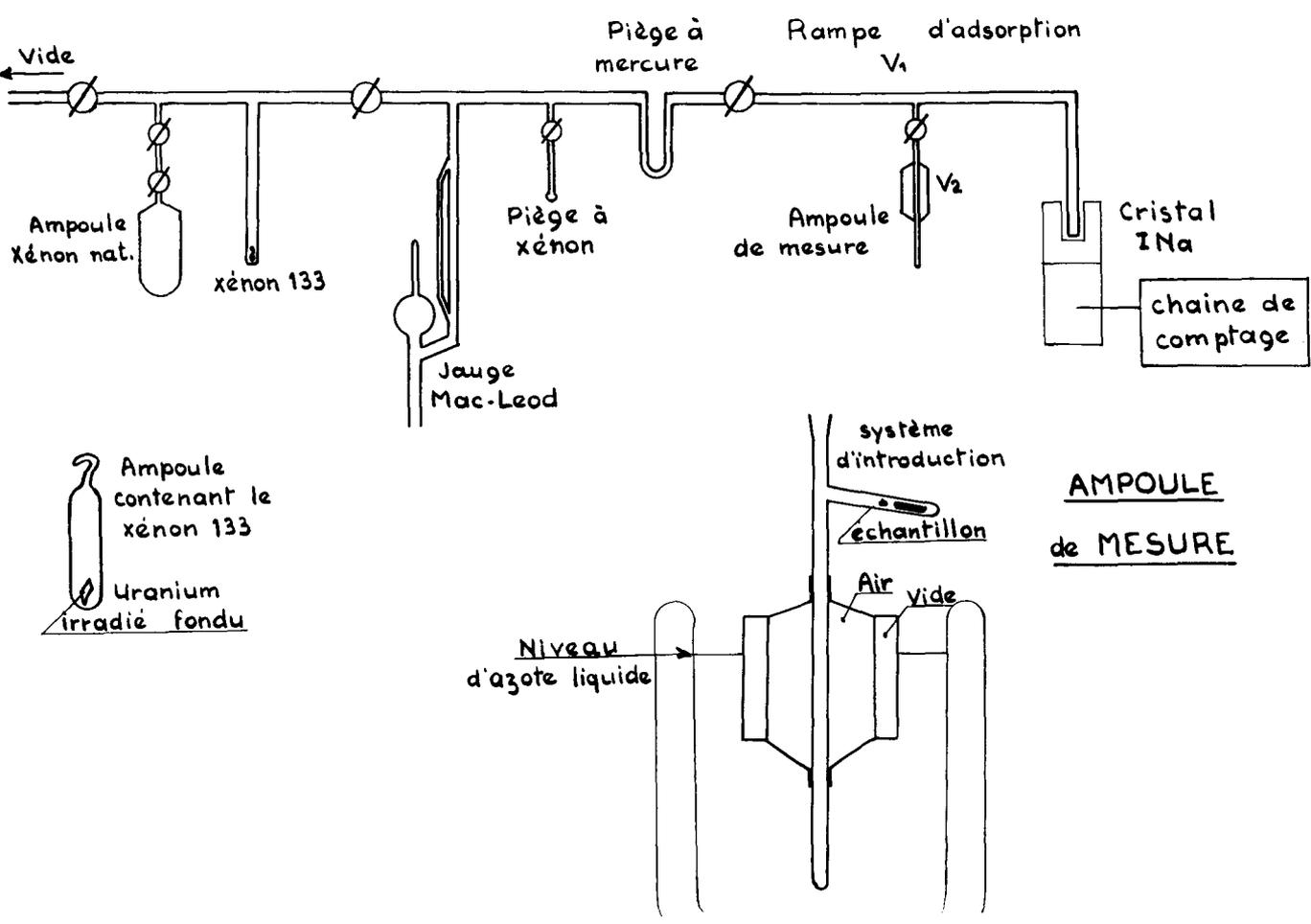


Figure 1  
Appareil de mesure de surfaces.

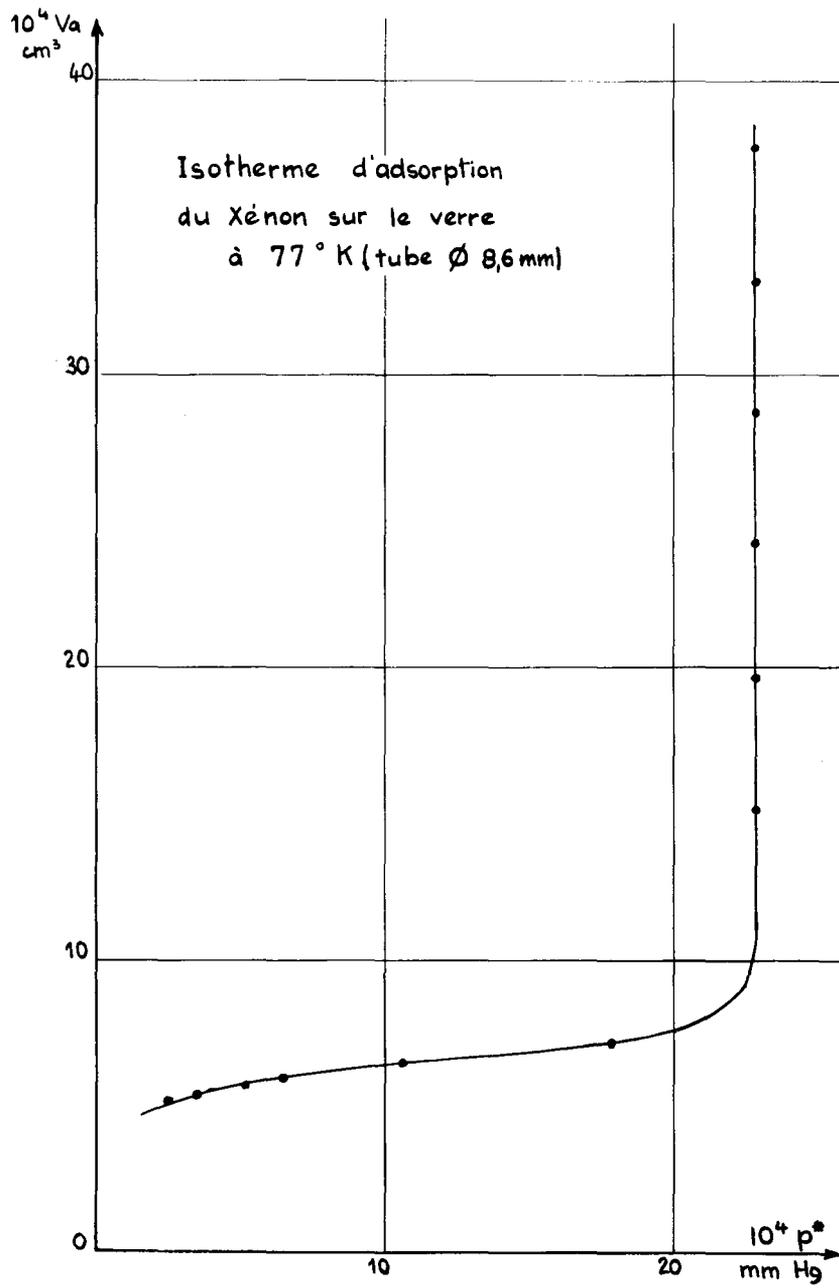


Figure 2

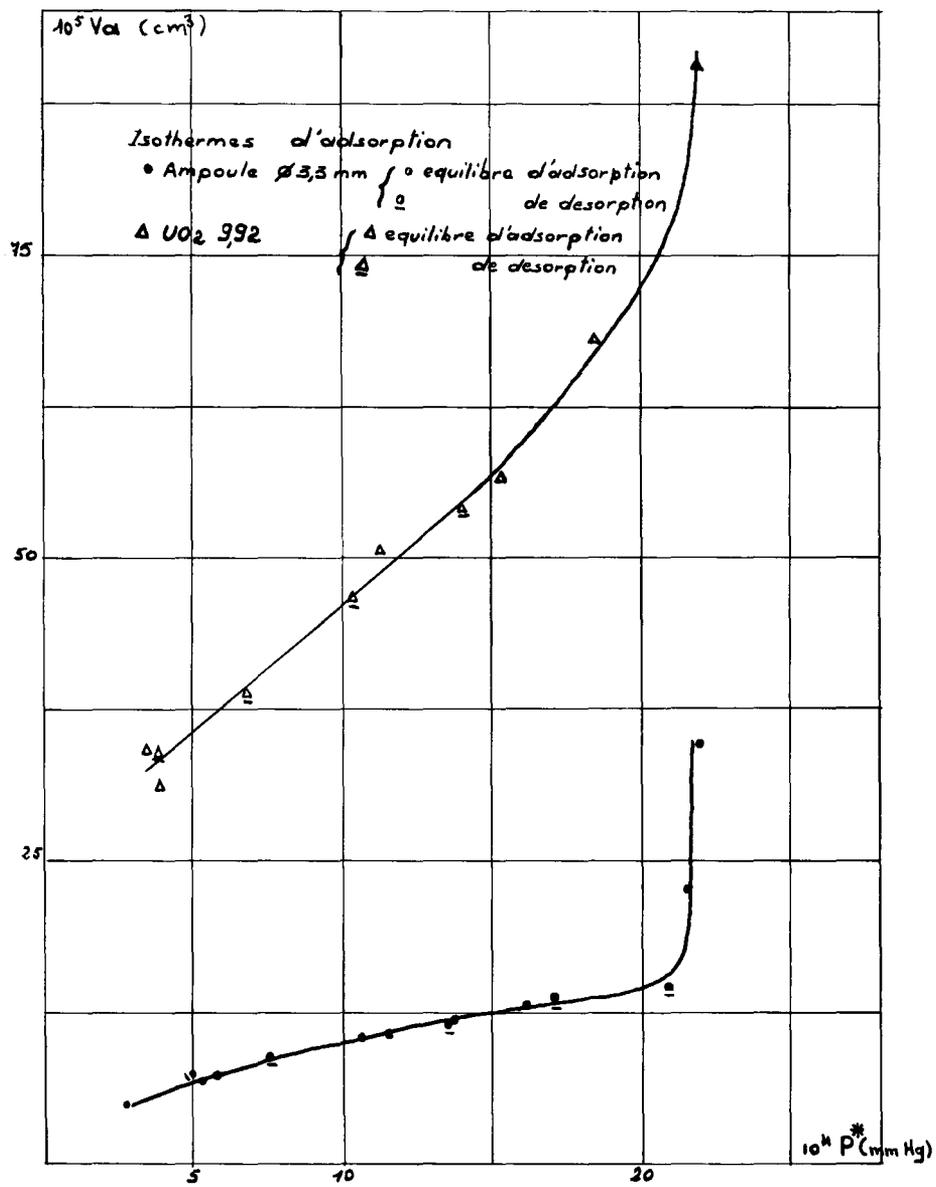


Figure 3

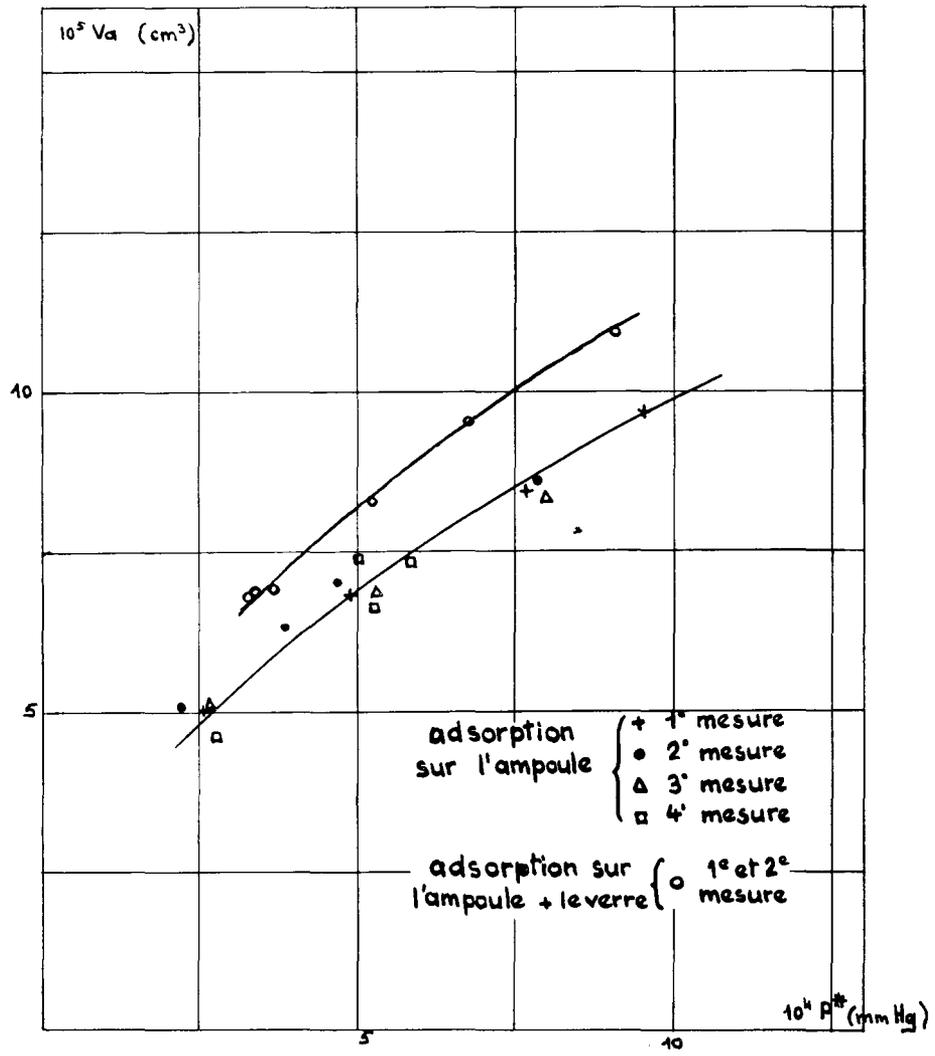


Figure 4

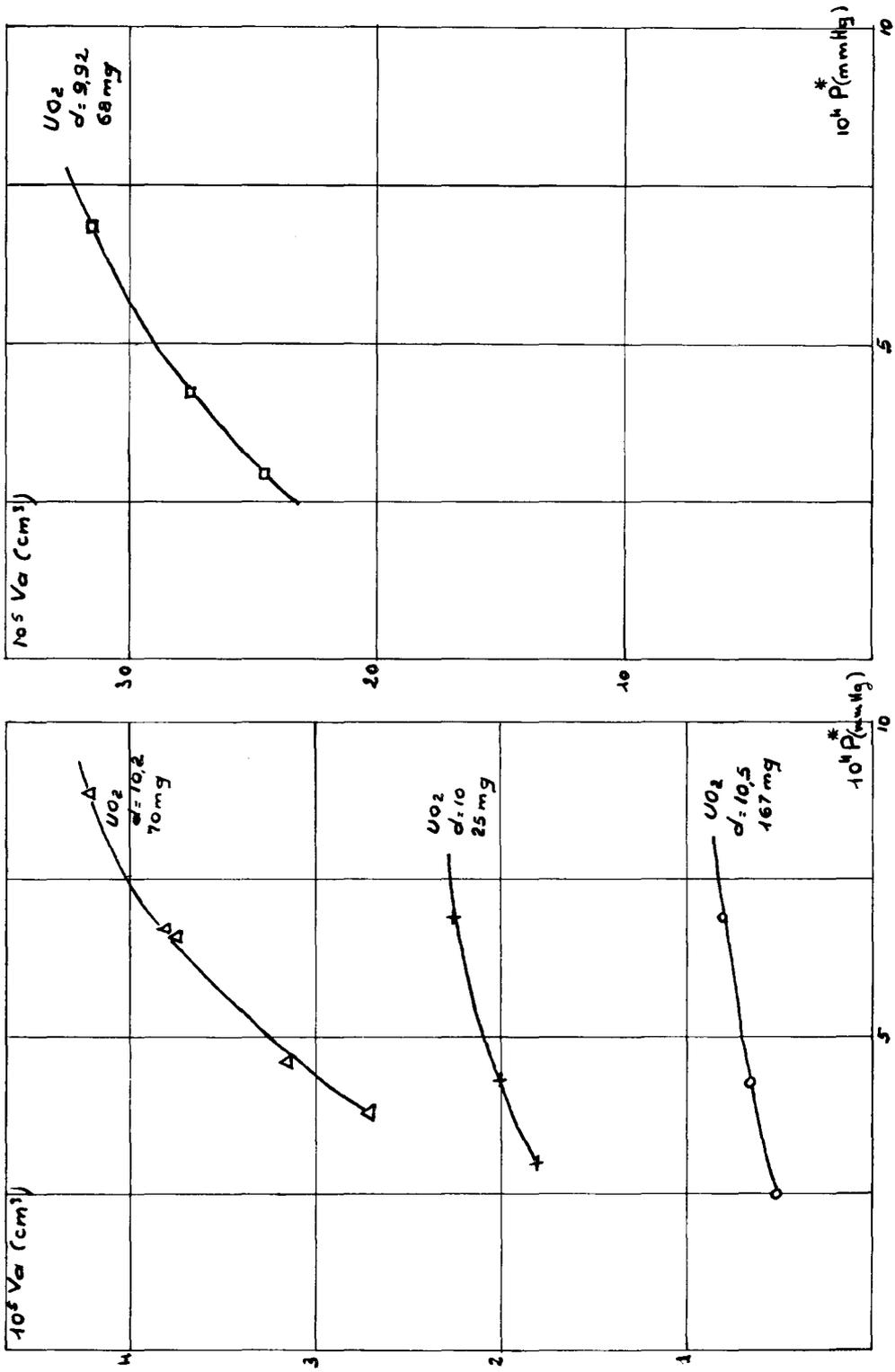


Figure 5

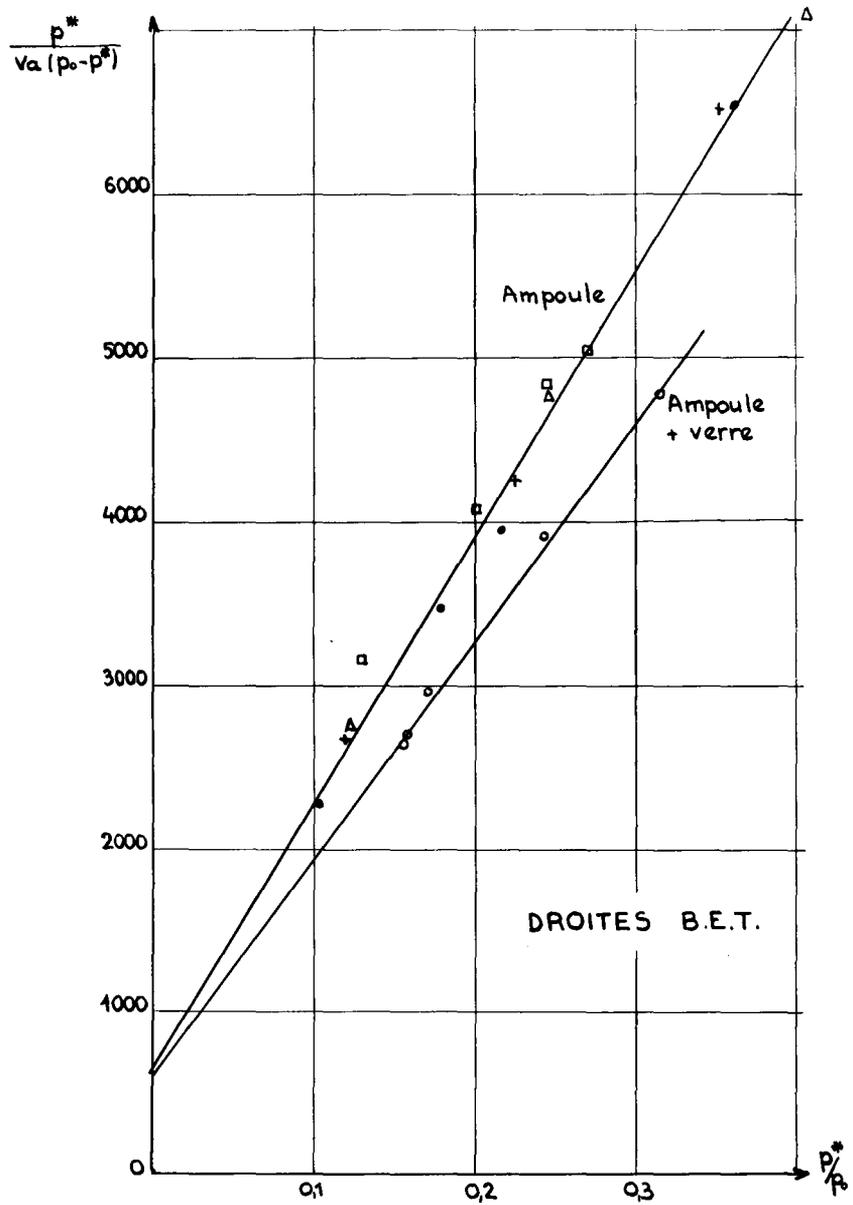


Figure 6

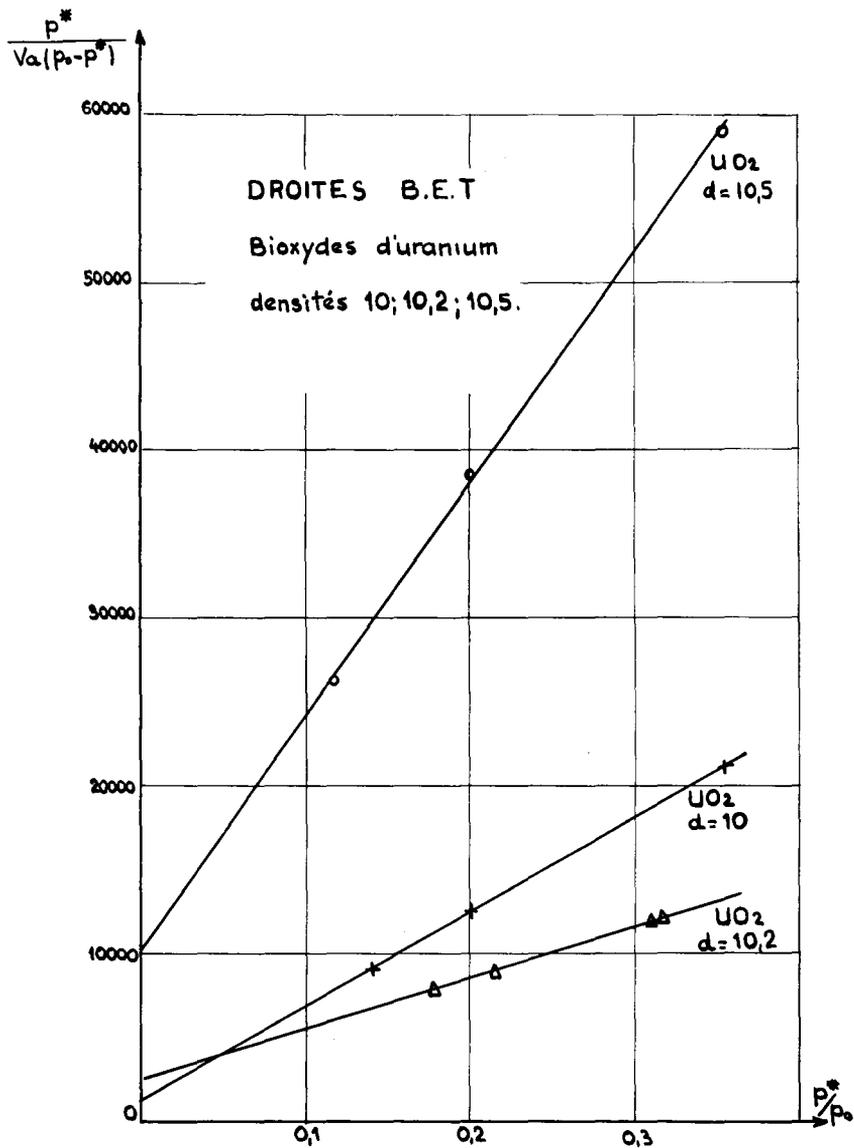


Figure 7

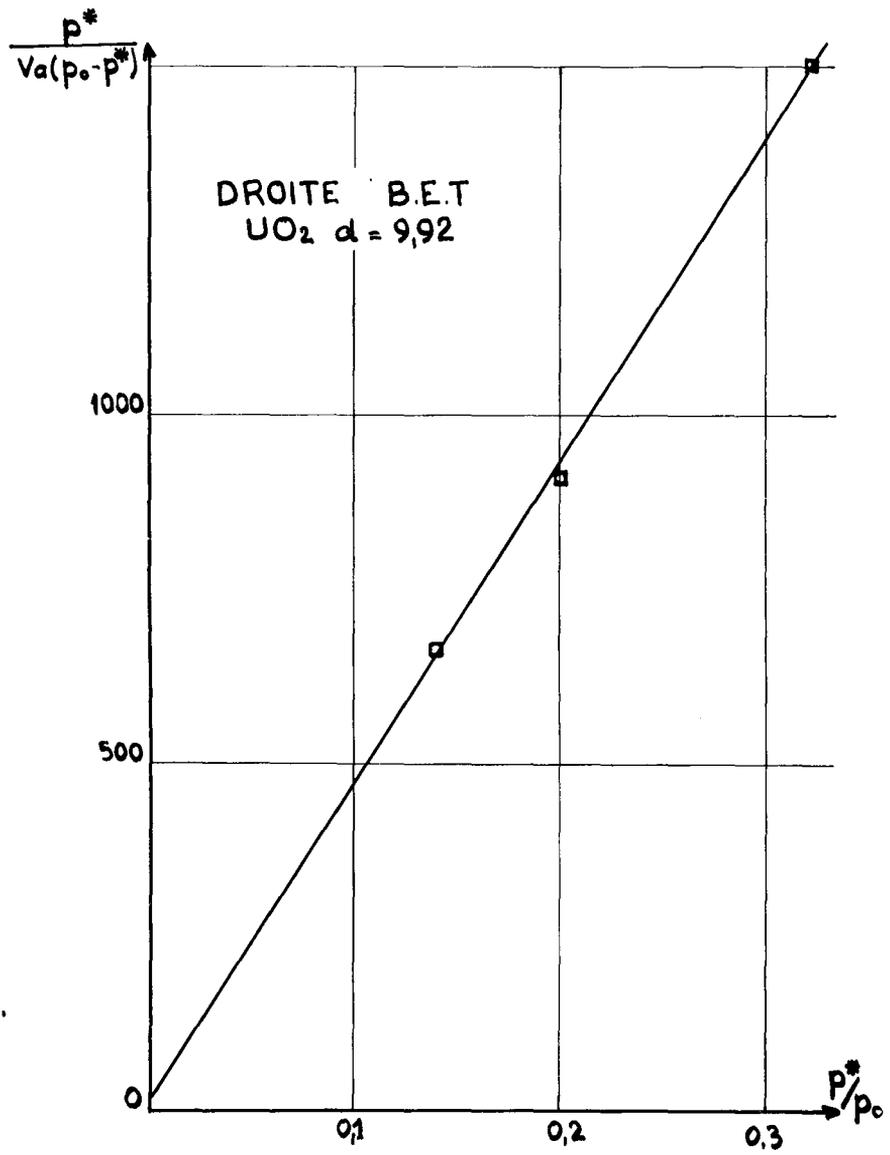
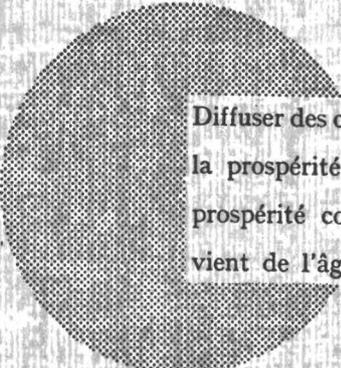


Figure 8



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

**EURATOM - C.I.D.**  
**51-53, rue Belliard**  
**Bruxelles (Belgique)**