

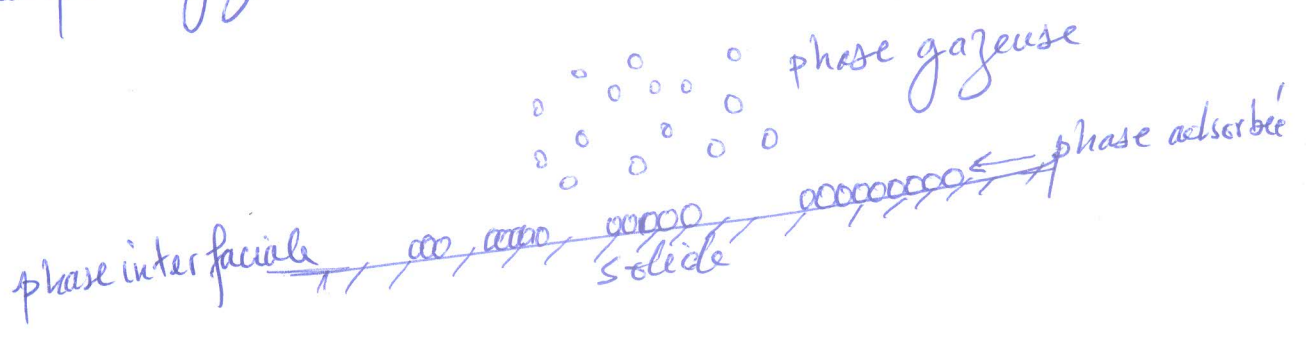
# Adsorption des phases pures par les solides

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme « surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant ou simplement « adsorbant ». Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « adsorbat ».

## Adsorption des gaz

### Introduction

L'adsorption d'un gaz par un adsorbant (solide), se manifeste par la chute de pression du gaz quand un volume donné de ce gaz est mis en présence de l'adsorbant. Les molécules gazeuses se trouvant au contact de la surface de l'adsorbant forment la phase adsorbée, la concentration des molécules adsorbées est nettement plus élevée que dans la phase gazeuse.



Le processus d'adsorption se produit tant qu'il ne s'établit pas un équilibre entre la surface du solide et la phase gazeuse. A cet équilibre le nombre de molécules gazeuses qui arrivent sur la surface par unité de temps (adsorption) devient égal au nombre de molécules qui quittent la surface du solide pendant le même temps (désorption).

Dans quelques cas, le processus d'adsorption se déroule très rapidement de sorte que pratiquement l'équilibre d'adsorption s'établit instantanément.

Dans d'autres cas, le processus d'adsorption se produit assez lentement, et il faut un long intervalle de temps pour atteindre l'équilibre entre la surface du solide et la phase gazeuse.

Dans ce dernier cas, on parle d'une cinétique d'adsorption et que la vitesse d'adsorption est sous la forme suivante :

$$\frac{dN}{dt} = \alpha N^* P, \text{ avec : } \alpha = \frac{\alpha S}{\sqrt{2\pi M K T}}$$

- N : le nombre de molécules adsorbées
- N\* : le nombre total des centres (sites) d'adsorption par unité de surface
- S : la surface effective d'une molécule adsorbée
- M : la masse de la molécule adsorbée
- P : pression du gaz
- $\alpha$  : la probabilité pour qu'une molécule gazeuse après avoir frappé un site y reste fixé.
- K : constante de BOLTZMANN



On distingue deux types d'adsorption

1. Adsorption physique (physisorption)

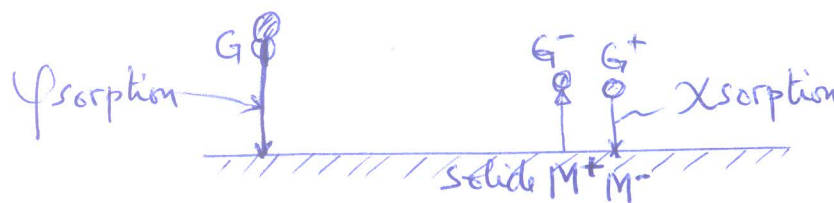
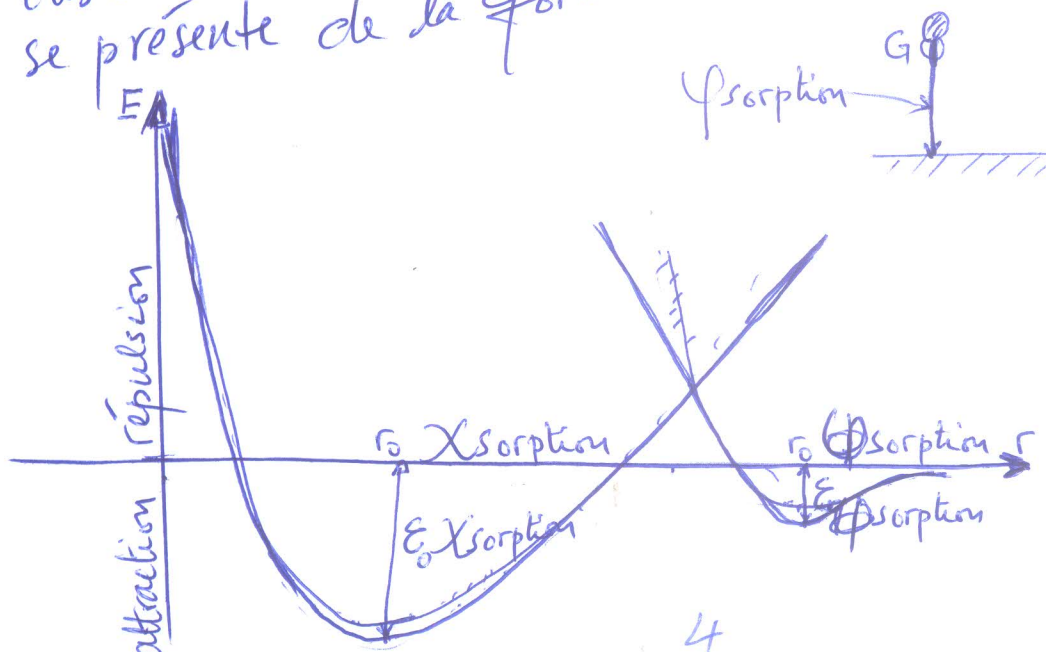
Le phénomène d'adsorption est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction qui font intervenir les forces de VAN DER WAALS ainsi que les liaisons hydrogène qui sont de nature physique.

2. Adsorption Chimique (Chimisorption)

Il existe des possibilités dans certains cas, d'interaction de nature chimique entre atomes superficiels du solide les molécules adsorbées. Dans ce cas, on parle d'une adsorption chimique (Chimisorption) ou adsorption activée. Pour ce type d'adsorption qui intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

L'énergie mise en jeu par l'établissement des liaisons chimiques (covalentes) sera plus élevée que l'énergie des liaisons physiques.

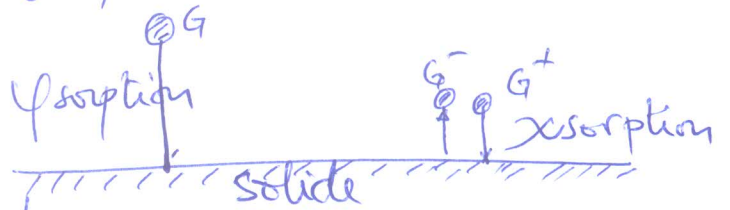
Graphiquement l'énergie du système  $E$  en fonction de la distance  $r$  entre la surface adsorbante et la particule adsorbée se présente de la forme suivante:  $E = E_{att} + E_{rep}$



$E_0: \Delta H_0$ : la chaleur d'adsorption (énergie de liaison)  
 $r_0$ : la distance d'équilibre

Chimisorption se caractérise par une distance d'équilibre  $r_{0x}$  plus faible de  $r_{0p}$  ( $r_{0x} < r_{0p}$ ) et que la valeur  $E_{0x}$  plus grande que  $E_{0p}$ . Autrement dit pendant l'adsorption chimique, la molécule est fortement liée à la surface du solide que dans le cas de l'adsorption physique,

L'énergie de liaison  $E_0$  est dans le cas d'adsorption physique est de l'ordre 0,01 à 0,1 eV, par contre, pour l'adsorption chimique atteint l'ordre de 1 eV.

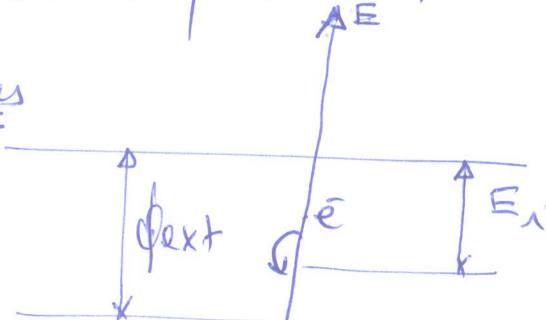


### Forces Chimiques entre une espèce gazeuse et une surface solide

Si l'atome de gaz possède des électrons célibataires, il y a une possibilité de liaison chimique entre le gaz et le solide métallique. Deux cas peuvent se présenter.

1<sup>er</sup> cas, le potentiel d'ionisation  $E_i$  du gaz est inférieur au potentiel d'extraction des électrons du métal ( $E_i < \phi_{ext}$ ). Les électrons auront tendance d'être transférés de l'atome vers le métal, d'où une liaison polarisée.

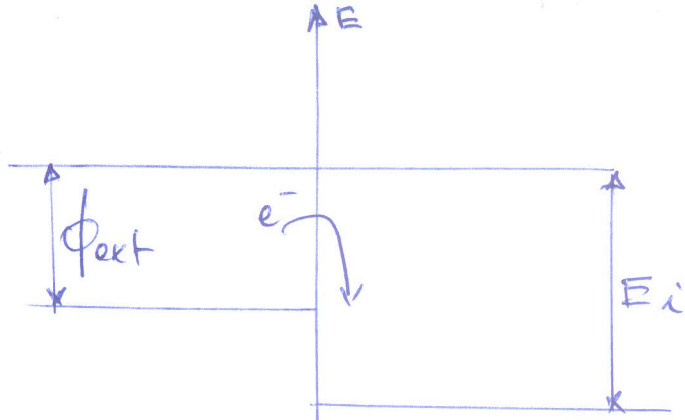
1<sup>er</sup> cas



2<sup>ème</sup> cas: l'affinité électronique de l'adsorbant est supérieure au potentiel d'extraction des électrons du métal ( $E_i > \phi_{ext}$ ) on obtient une liaison  $G^- M^+$



2<sup>e</sup> cas



le cas où il y'aurait une liaison purement covalente, serait celui où  $E_i = \Phi_{ext}$ .

Remarque : L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du système adsorbant et la taille moyenne des pores, ainsi que leur distribution.

### Etude des isothermes d'adsorption

Lors d'une adsorption, il est nécessaire de connaître le modèle d'adsorption pour pouvoir lui appliquer les relations thermodynamiques. Deux modèles seront proposés, à partir de ces modèles nous tracerons les isothermes d'adsorption pour les différents types d'adsorption.

### Résultats expérimentaux

Les isothermes d'adsorption doivent correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase gazeuse et (l'adsorbant) l'adsorbant fixé sur la surface du solide. Généralement, sont représentés dans un diagramme, la quantité adsorbée en fonction de la pression relative  $P/P_0$ .

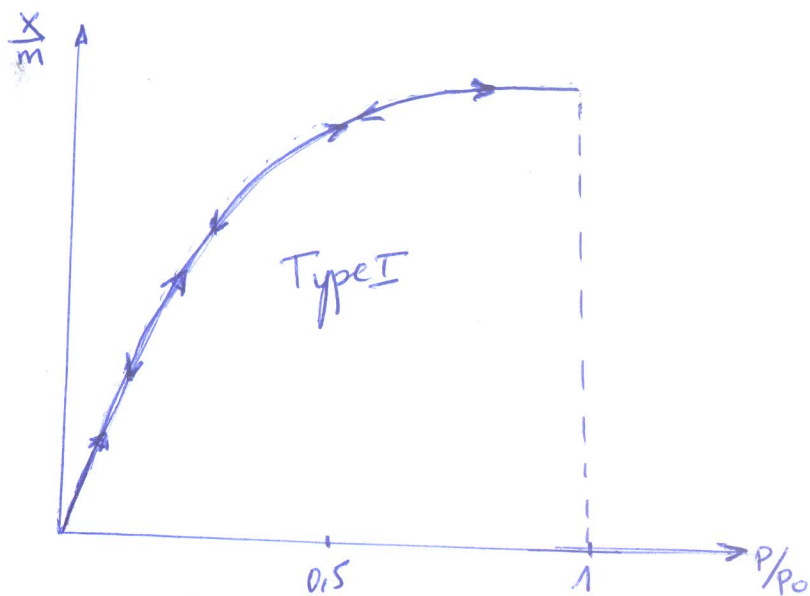
$P$ : la pression d'adsorption à l'équilibre

$P_0$ : la pression saturante de l'adsorbant.

A une température constante (température extérieure), l'examen d'un grand nombre des résultats a permis de proposer huit types d'isotherme.

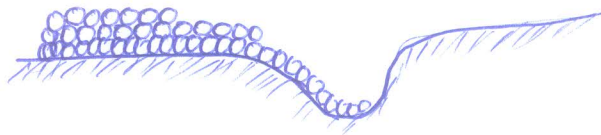
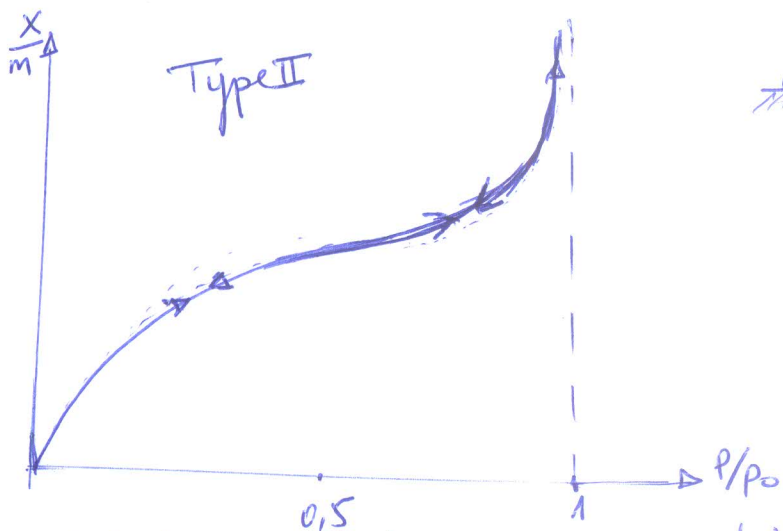
- L'isotherme de type I

$x$ : la quantité de gaz adsorbée  
(masse de l'adsorbé)  
 $m$ : masse de l'adsorbant



Il est relatif à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à  $25 \text{ \AA}$  ( $\phi_{\text{pore}} < 25 \text{ \AA}$ ).

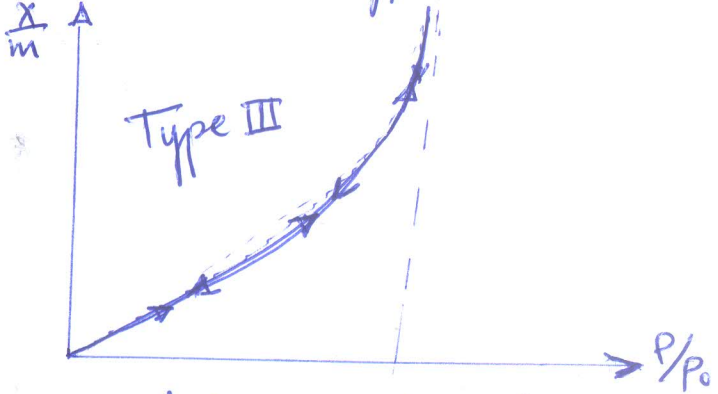
- L'isotherme de type II



Cette isotherme d'adsorption se produit sur des pores macroporeux ( $\phi > 500 \text{ \AA}$  environ). Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, et la polycouche pouvant alors se produire avec l'augmentation de pression relative (le nombre de couches pouvant être très important).



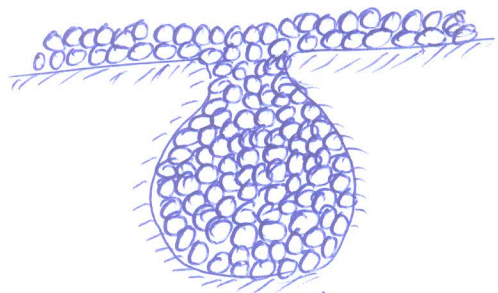
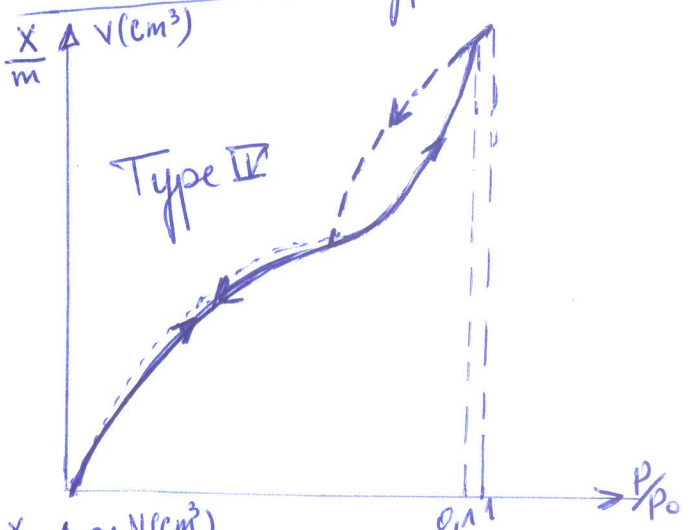
- L'isotherme de type III



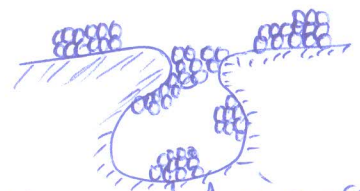
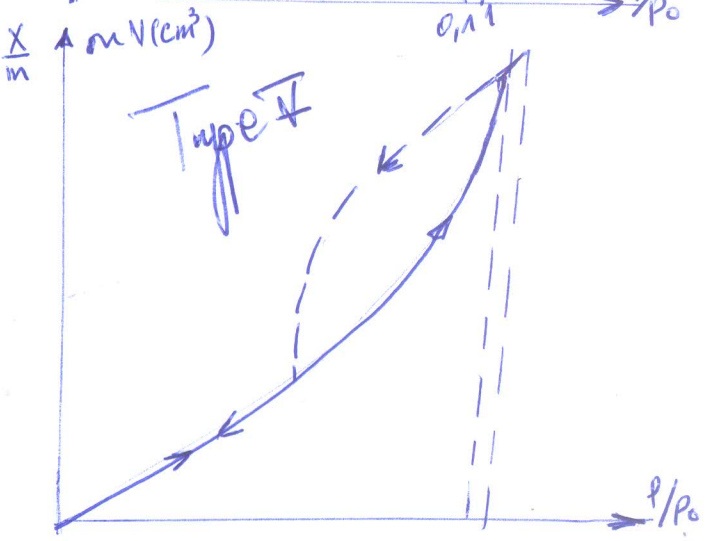
cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. C'est-à-dire que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses, (la surface du solide est énergiquement non homogène).

Généralement, les isothermes de types I, II et III sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

- Isothermes de types IV et V.



\* la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée

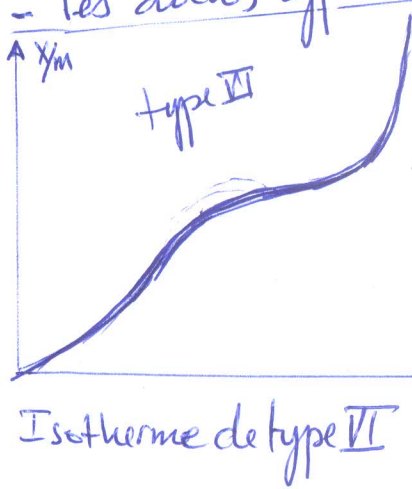


\* Cette isotherme est très rare  
\* la formation de la polycouche dès le début de l'adsorption

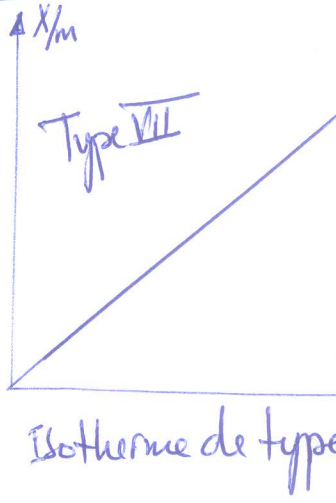
Les isothermes se produisent sur des solides ayant des pores avec des diamètres  $25 < \phi < 1000 \text{ \AA}$  avec des gaz facilement à liquéfier. Quand on augmente la pression, des couches polymoléculaires se forment, ce qui provoque une condensation du gaz dans les pores.

Le phénomène d'hystérésis est observé pour les parties supérieures des isothermes IV et V (aux pressions élevées  $0,4 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,9$ ) dont la courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption qui est dû au phénomène de condensation du gaz dans les capillaires du solides.

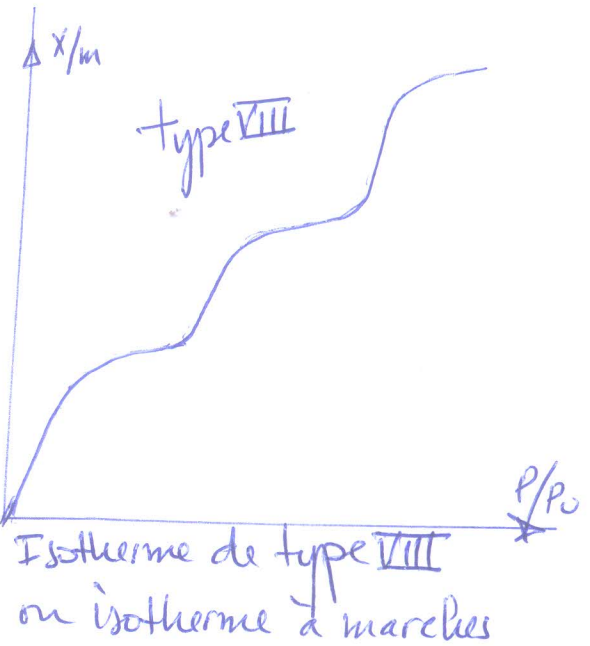
- les autres types d'isothermes



Isotherme de type II



Isotherme de type III



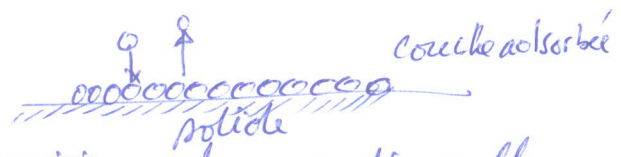
Isotherme de type VIII  
ou isotherme à marches



## Isotherme de type I

L'adsorption des molécules de gaz à la surface d'un solide provoque la formation, soit d'une couche monomoléculaire, soit d'une couche polymoléculaire, ces couches peuvent se déplacer (couches mobiles) ou être stationnaire (couches localisées).

La probabilité pour qu'une molécule d'une monocouche passe d'un site à un autre site voisin, est proportionnelle à  $e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ , où  $\Delta E$  est l'énergie d'absorption,  $k = \frac{R}{T}$ .



\* si  $kT \gg \Delta E$ , nous avons une couche adsorbée mobile, car les molécules se déplacent facilement sous l'effet de la température.

\* si  $kT \ll \Delta E$ , alors l'adsorption est localisée et le déplacement des molécules est pratiquement nul.

Adsorption délocalisée en monocouches mobiles

Adsorption sans interaction entre molécules adsorbées

Modèle de HILL-EVERETT

De l'équation de Gibbs, on sait que :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}, \text{ or, } P = CRT \Rightarrow dP = RT dc$$

et  $\gamma_0 - \gamma = \pi = \phi \Rightarrow d\phi = d\pi = -d\gamma$

$$\Rightarrow d\phi = -d\gamma = RT \Gamma \frac{dc}{c}$$

$$d\phi = RT \Gamma \frac{dP}{P} \Rightarrow d\phi = RT \Gamma d \ln P \dots (1)$$

Et par analogie avec les gaz parfait.

$$\phi A = nRT, \text{ pour } n \text{ moles}$$

$$\phi = \frac{1}{A} RT, \text{ pour } 1 \text{ mole} \Rightarrow \phi = P_1 RT$$

$$\text{donc: } d\phi = RT dP \dots (2)$$

$$\text{de (1) et (2)} \Rightarrow RT \Gamma d \ln P = RT dP \Rightarrow d \ln P = \frac{d\Gamma}{\Gamma}$$

$$\Rightarrow d \ln \Gamma = d \ln P \Rightarrow \boxed{\Gamma = k_1 P} \text{ c'est l'isotherme d'HENRY}$$

# Adsorption avec interaction entre les molécules adsorbées

## - Isotherme de VOLMER

les interactions des molécules obéissent à l'équation de VAN-DER WAALS à deux dimensions

$$\left(\phi + \frac{\alpha}{a^2}\right)(a - a_\infty) = RT, \text{ pour } n = 1 \text{ mole}$$

$a$ : surface couverte par mole

$a_\infty$ : cosurface

$\alpha$ : constante de VAN-DER WAALS

$a = a_\infty$ : quand la surface est complètement saturée, on pose:  $\Gamma = \frac{1}{a}$  et  $\Gamma_\infty = \frac{1}{a_\infty}$

de l'équation précédente:

$$\phi = \frac{RT}{(a - a_\infty)} - \frac{\alpha}{a^2} = \frac{RT \cdot \Gamma}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}} - \alpha \Gamma^2$$

En différenciant, on obtient

$$d\phi = \frac{RT(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})d\Gamma + RT\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}d\Gamma - 2\alpha\Gamma d\Gamma}{(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})^2}$$

$$d\phi = \frac{RT(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})d\Gamma + RT\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}d\Gamma}{(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})^2} - 2\alpha\Gamma d\Gamma$$

$$\text{or: } d\phi = RT\Gamma d\ln P = RT\Gamma d \ln P$$

$$\text{Ainsi, } d\phi = RT\Gamma d \ln P = RT\Gamma \cdot d \ln P = \frac{RT \cdot d\Gamma}{(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})^2} - 2\alpha\Gamma \cdot d\Gamma$$

$$d \ln P = \frac{d\Gamma}{(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty})^2 \cdot \Gamma} - \frac{2\alpha \cdot d\Gamma}{RT}$$

on pose  $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$  et en intégrant l'expression, on obtient:

$$d\Gamma = \Gamma_\infty \cdot d\theta \text{ et } \Gamma_\infty = \Gamma_\infty \theta$$

$$\Rightarrow d \ln P = \frac{d\theta}{(1 - \theta)^2 \theta} - \frac{2\alpha \Gamma_\infty d\theta}{RT} \Rightarrow \ln P = \frac{\theta}{1 - \theta} + \ln(1 - \theta) + \ln \theta - \frac{2\alpha \Gamma_\infty \theta}{RT} + k$$

$$d \ln P = \frac{\theta}{1 - \theta} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2\alpha \Gamma_\infty \theta}{RT} + k$$

$$\text{Si } \alpha = 0 \Rightarrow \ln P = \frac{\theta}{1 - \theta} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + k$$



Donc, si  $\alpha = 0 \Rightarrow$

$$\ln P = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} + k \text{ (cte)}$$

Alors :  $\boxed{P = k \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)}$  c'est l'expression de l'isotherme de Volmer

avec  $k$ , constante et  $\theta$ , fraction de surface recouverte

## Isotherme d'adsorption en monocouche localisées

Adsorption sans interaction entre les molécules adsorbées

### Equation empirique de FREUNDLICH

Les isothermes de types I peuvent être représentés par une équation empirique (équation de Freundlich) de type :

$$\frac{x}{m} = K P^n$$

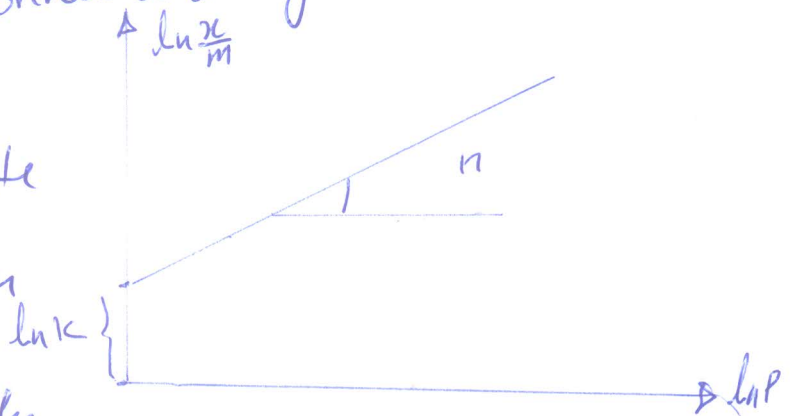
où :  $x$  : est la quantité du gaz adsorbée (en: mg ou ml à TPN) sur  $m$  gramme de solide (adsorbant).

$P$  : la pression d'adsorption à l'équilibre  
 $K$  et  $n$  : constantes expérimentales  $> 0$ , ( $n$  dépend de la température et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant  $0,3 \leq n \leq 0,5$ ).

Si on porte  $\ln \frac{x}{m}$  en fonction de  $\ln P$ , on devrait obtenir une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ , car

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + n \ln P$$

L'équation de Freundlich représente la physisorption et la chimisorption sur les solides



RIDEAL, supposera que la couche monomoléculaire obéit à une relation semblable à celle établie ~~et~~ pour les films gazeux : on a :  $\Pi a = RT$

Pour une couche de gaz adsorbée sur un solide, on peut écrire  $\Pi a = \gamma RT$  avec  $a$  représente l'aire molaire de l'adsorbat et  $\gamma$  une constante qui tient compte de l'interaction entre les molécules adsorbées, elle est fonction de la constante  $a$  de VAN-DER WAALS



Pour  $V < 1$ , il y'aura une attraction et la pression de surface  $\pi$  sera inférieure à celle prévue par la formule idéale  $d\pi = -\frac{VRT}{a^2} da$ .  
 Soit l'adsorption d'un gaz sur un solide se comporte comme un cas particulier d'adsorption positif, donc:

$$\Gamma = \frac{1}{a} = -\frac{P}{RT} \frac{d\gamma}{dP}$$

et  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  pression de surface

avec  $\gamma_0$ : tension superficielle du solide et  $\gamma$  est la tension superficielle de la surface contaminée par une couche de gaz adsorbé.

Donc:  $d\pi = -d\gamma$

$$\Rightarrow \frac{1}{a} = \frac{P}{RT} \frac{d\pi}{dP} = \frac{P}{RT} \cdot \left( \frac{-VRT}{a^2} \right) \frac{da}{dP}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a} = -\frac{PV}{a^2} \frac{da}{dP} \Rightarrow \frac{1}{V} \frac{dP}{P} = -\frac{da}{a} = \frac{dV}{V}$$

où  $V$  représente le volume du gaz adsorbé, quantité inversement proportionnelle à l'aire molaire  $a$  (surface occupée par une mole de gaz).

Pour une surface totale constante et après intégration, on obtient:

$$\ln V = \frac{1}{V} \ln P + \text{cte} \Rightarrow V = C \cdot P^{\frac{1}{V}}$$

$V = C \cdot P^{\frac{1}{V}}$  où  $C$  est une constante, cette relation est de la même forme que celle de FREUNDLICH.

pour  $\frac{1}{V} = n$ ;  $n < 1$  indique qu'il existe une répulsion entre les molécules adsorbées.

si  $n > 1 \Rightarrow V < 1 \Rightarrow$  il y'aura une attraction des molécules adsorbées.

## Théorie de LANGMUIR

La théorie de l'adsorption proposée par LANGMUIR, est reposée sur les hypothèses suivantes :

1- L'adsorption se produit sur des centres (sites) d'adsorption déterminés, et chaque centre peut fixer une seule molécule de gaz, ainsi que la surface recouverte est caractérisée par une chaleur d'adsorption  $q$  déterminée, car cette surface ne contient qu'une seule sorte de centres d'adsorption. Cette surface est dite énergétiquement uniforme.

(Les sites sont identiques, et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

2- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, autrement dit, la solidité du lien d'une molécule avec un centre n'est conditionnée que par la nature de la molécule et de la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres suivants.

WOLKEINSTEIN, introduit deux autres hypothèses.

3- Le nombre de sites d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température, et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

4- Chaque centre d'adsorption peut se lier à chaque molécule d'une seule façon, de sorte que l'énergie de liaison présente une valeur caractéristique, d'un centre donné pour une molécule donnée pendant le temps d'existence d'une molécule en état adsorbée.

Le caractère et la solidité de son lien avec le centre d'adsorption ne change pas.