

L'équation proposée :

$$\frac{x}{m} = \frac{bP}{1+bP}$$

avec :

P: pression d'équilibre

b: constante de LANGMUIR

x: quantité adsorbée, et m: masse d'adsorbant.

Démonstration thermodynamique :

LANGMUIR suppose qu'il y a un équilibre thermodynamique, entre l'adsorbant en phase gazeuse et l'adsorbant fixe sur la surface du solide.

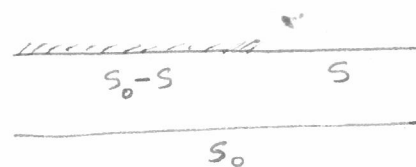
L'équation s'écrit :



Si on appelle  $\theta$ : la fraction de surface recouverte (fraction de sites occupés), alors:  $1-\theta$  représente la fraction de surface nue.

Si  $S_0$ : le nombre total de sites du solide.

S: le nombre de sites à l'équilibre.



Donc:  $\theta = \frac{S_0 - S}{S_0} \Rightarrow S_0 - S = S_0 \theta$ .

$$1 - \theta = 1 - \frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{S}{S_0} \Rightarrow S = S_0(1 - \theta)$$

et que la constante d'équilibre:

$$K = \frac{\ll G-S \gg}{[G] \ll S \gg}$$

La  $[G]$  est proportionnelle à la pression du gaz, (P), donc nous pouvons écrire que:

$$KP = \frac{S_0 \theta}{S_0(1 - \theta)}$$

-1-

## 2. Détermination de l'aire moléculaire

Pour déterminer la surface spécifique d'un solide,

Plusieurs formules ont été proposées.

S'il on suppose que les molécules adsorbées sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact,  $V_m$  est donné par l'équation suivante.

$$V_m = 2\sqrt{3} \cdot 10^{16} \left[ \frac{M}{4\sqrt{2} \rho_L P_L} \right]^{2/3}$$

$M$ : masse moléculaire du gaz.

$\rho_L$ : la densité de l'adsorbé adsorbé à l'état liquide et à la température de l'adsorption.

## 3. Les méthodes de détermination de $V_m$

### 3.1. Cas de l'isotherme de type I de LANGMUIR

L'équation de LANGMUIR :  $\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1+KP}$

En transformant l'équation

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{P}{V_m}$$

En portant graphiquement  $\frac{P}{V}$  en fonction de  $P$ , nous aurons une droite de pente  $\frac{1}{V_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m K}$ .

### 3.2. Transformée de l'équation B.E.T

on écrit l'équation B.E.T sous la forme:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

En traçant  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en fonction  $\frac{P}{P_0}$ , on obtient une droite

de pente  $\frac{(C-1)}{V_m C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$ , et qui donne de bons résultats en accord avec l'expérience dans le domaine  $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$

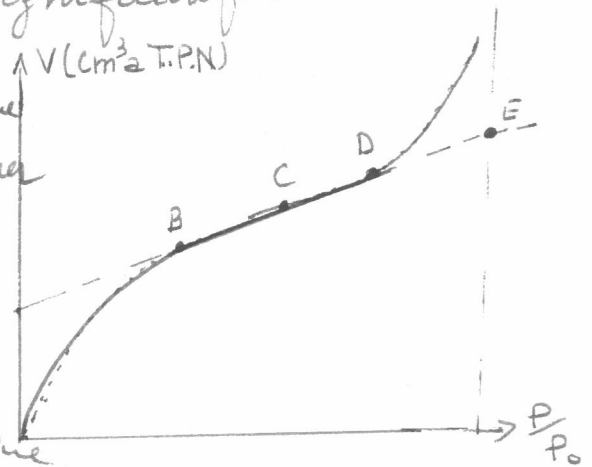
### 3.3. Méthode du point "B"

EMMETT et BRUNAUER, ont remarqués dans le cas de l'isotherme de type II et IV, il est possible d'avoir une valeur approchée, de  $V_m$ , on considérons les points significatifs.

Pour mesurer la surface spécifique on choisit le point B pour déterminer la valeur  $V_m$

on constate que le choix du point B donne l'écart le plus faible sur la valeur de l'aire spécifique,

et la courbe change de concavité, car B le point B donne une valeur proche de la vraie valeur.



### 3.4. Méthode du point unique

Nous avons vu que la pente de la transformée de l'équation de B.E.T s'écrit:  $\frac{c-1}{V_m c}$  et d'ordonnée  $\frac{1}{V_m c}$  si la constante  $c$  est assez grande donc  $\frac{1}{V_m c} \rightarrow 0$

$$\text{et } \frac{c-1}{V_m c} \approx \frac{c}{V_m c} = \frac{1}{V_m}$$

Ceci s'obtient, si on choisit un gaz qui conduit à un coefficient  $c$  très grand et par conséquent  $P/P_0$  est petit (cas des gaz d'azote par exemple).

Alors la transformée de B.E.T s'écrit

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \approx \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0}$$

$$\boxed{\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}}$$

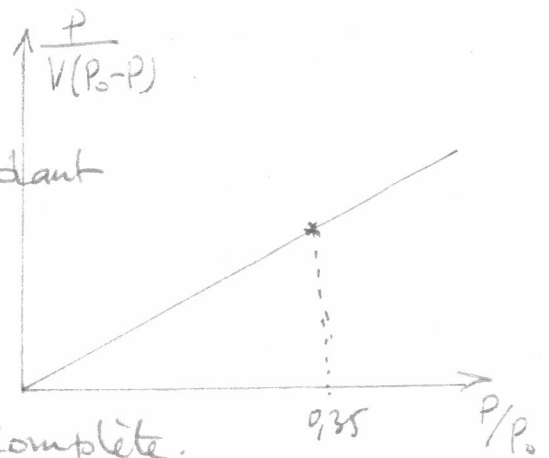
De plus  $V_m = V(1 - P/P_0)$

La surface totale mesurée par cette méthode du point unique s'obtient par :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 0,269 V (1 - P/P_0) V_m$$

En portant  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite qui passe l'origine, et un seul point est nécessaire pour mesurer  $V_m$ .

BRUNAUER a montré que dans le cas de l'azote, la valeur  $V_m$  correspondant à la valeur  $\frac{P}{P_0} = 0,35$  s'écarte de moins de 5% par de la valeur obtenue par la méthode de B.E.T complète.



### 3.5. Méthode relative de HARKINS et JURA

HARKINS et JURA admettent que la couche de gaz adsorbée sur un solide peut être assimilée à un film sur une surface liquide, elle doit donc répondre à l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln P} \quad \text{--- (1)}$$

où  $\Gamma$  : représente le nombre de moles adsorbé à une pression  $P$  par unité de surface (concentration superficielle),  
et  $\gamma$  : Tension superficielle de la couche adsorbée.

$$\text{De plus : } \Gamma = \frac{X}{MS} \quad \text{--- (2)}$$

$X$  : masse de gaz adsorbée.

$M$  : masse moléculaire du gaz.

$S$  : surface.

on suppose que la couche adsorbée se comporte comme un film solide condensé obéit souvent à une équation d'état du type

$$\Pi = b - k a_m \quad \text{--- (3)}$$

$$\text{et } a_m = \frac{1}{\Gamma c_p} \Rightarrow a_m = \frac{1}{\frac{X}{MS} \cdot c_p}$$

alors :  $a_m = \frac{MS}{X c_p}$  (4) où  $b$  et  $k$  sont des constantes.

$\Pi = \gamma_0 - \gamma$  : équation de la pression superficielle.  $c_p$  : nombre d'AVOGADRO

$d\Pi = -d\gamma$ , en remplaçant  $-d\gamma$  dans l'équation (1), on obtient

$$d\Pi = RT\Gamma d \ln P \quad \text{--- (5), en remplaçant } \Gamma \text{ par sa valeur (2)}$$

$$d\Pi = RT \frac{X}{MS} \cdot d \ln P \quad \text{--- (6)}$$

$$\text{du (3) : } d\Pi = -k da_m \quad \text{--- (7)}$$

$$d\Pi = -k d\left(\frac{MS}{X c_p}\right) = + \frac{kMS}{c_p} \cdot \frac{dX}{X^2} \quad \text{--- (8)}$$

$$\text{du (6) } \Rightarrow d \ln P = \frac{MS}{RTX} \cdot d\Pi$$

$$\boxed{d \ln P = \frac{MS}{RTX} \cdot \frac{kMS}{c_p} \cdot \frac{dX}{X^2}}$$

$$d \ln P = \frac{k M^2 S^2}{RTUP} \cdot \frac{1}{x^3} dx \quad (9)$$

par intégration, on obtient

$$\int d \ln P = \frac{k M^2 S^2}{RTUP} \int \frac{dx}{x^3}$$

$$\Rightarrow \ln P = -\frac{k M^2 S^2}{2RTUP} \cdot \frac{1}{x^2} + \text{cste} \quad (10)$$

Conditions aux limites:

$$x \rightarrow 1 \text{ qd } P \rightarrow P_0 \text{ et } \ln \rightarrow \log_{10}$$

$$\text{Donc: } \log_{10} \frac{P}{P_0} = \frac{D}{x^2} + C \quad (9) \quad \left\{ \begin{array}{l} C \text{ et } D \text{ sont des cste} \end{array} \right.$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2,3 \cdot k M^2 S^2}{2RTUP} \cdot \frac{1}{x^2} + \text{cste}$$

$$D = -\frac{2,3 \cdot k M^2 S^2}{2RTUP}$$

En portant  $\ln \frac{P}{P_0} = f\left(\frac{1}{x^2}\right)$ , on obtient une droite de pente  $D$  et d'ordonnée à l'origine  $C$ .

L'équation (10) permet de calculer l'aire spécifique du solide

$$S \text{ (m}^2/\text{g)} = -\alpha \sqrt{D}$$

$\alpha$  : est une constante caractéristique

de l'adsorbant, elle est obtenue par étalonnage avec un solide d'aire spécifique connue.

Le tableau suivant montre la valeur  $\alpha$  de quelques adsorbats, lorsque  $S$  est exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$  et  $x$  en  $\text{cm}^3/\text{g}$  à T.P.N

Adsorbant	T °C	$\alpha$
Azote	-195,8	4,06
Eau	25	3,83
n-butane	0	13,6
n-Heptane	25	16,9

$$kP = \frac{x_0 \theta}{x_0(1-\theta)} \Rightarrow$$

$$kP - kP\theta - \theta = 0$$

$$kP - \theta(1+kP) = 0$$

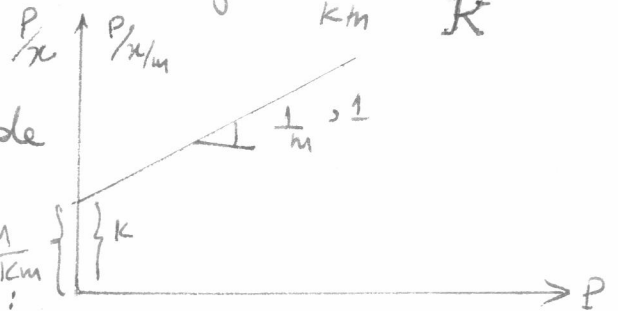
$$\theta(1+kP) = kP \Rightarrow \boxed{\theta = \frac{kP}{1+kP} = \frac{x}{m}}$$

C'est l'une des formes de l'équation de LANGMUIR.  
De l'équation  $\frac{x}{m} = \frac{kP}{1+kP} \Rightarrow P = \frac{x}{m} \cdot \frac{1+kP}{k} = \left(\frac{1}{k} + P\right) \cdot \frac{x}{m}$

$$\Rightarrow \frac{P}{x/m} = \frac{1}{k} + P \Rightarrow \boxed{\frac{P}{x} = \frac{1}{km} + \frac{P}{m}}$$

La représentation graphique de  $\frac{P}{x} = f(P)$ , on obtient une droite, de pente  $\frac{1}{m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{km} = \frac{1}{K}$

L'équation de LANGMUIR n'est valable que dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, on remarque :



a) aux basses pressions, l'équation de LANGMUIR se réduit

$$\hat{a} : \frac{x}{m} = kP$$

b) aux pressions élevées:

$$\frac{x}{m} = \frac{kP}{kP+1} = \frac{kP}{kP(1+\frac{1}{kP})} = \text{constante.}$$

$$\text{Donc : } \frac{x}{m} = \text{constante.} \Rightarrow \boxed{x = m}$$

c) aux pressions intermédiaires :

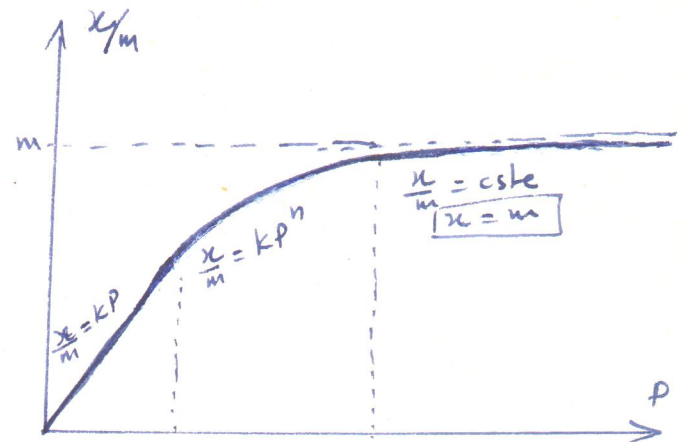
$$\frac{x}{m} = \frac{kP}{1+kP}$$

Puisque aux faibles pressions  $\frac{x}{m} = kP \Rightarrow x = mkP$ , alors que  $x$  varie proportionnelle à  $P$ , donc,  $x$  varie comme  $P^1$ , et qu'aux fortes pressions,  $x$  est indépendante de  $P$  (car  $x = m$ ), c'est-à-dire qu'elle varie comme  $P^0$ , donc, on peut admettre qu'aux pressions intermédiaires  $x$  varie comme  $P^{\frac{1}{n}}$  ( $n > 1$ ) ou  $x$  varie comme  $P^n$  avec ( $0 < n < 1$ ).

Donc:  $\frac{x}{m} = kP^n$  avec  $0 < n < 1$  c'est l'équation de Freundlich

$\frac{x}{m} = \frac{kP}{1+kP}$ : si on porte  $\frac{x}{m} = f(P)$ , on obtient la courbe suivante.

D'après le graphe, on constate que l'équation de FREUNDLICH n'est qu'un cas particulier de l'équation de LANGMUIR.



Isotherme de LANGMUIR selon le domaine de pression.



# Isothermes d'adsorption en multicouches

## 1- Introduction

L'isotherme de type I est relatif à une adsorption monomoléculaire, par contre les isothermes de type II à V sont relatifs à une adsorption par multicouches, ces multicouches peuvent se former dès le départ (isotherme II et V).

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer l'adsorption par multicouches, Parmi les théories,

La théorie de BRUNAUER, EMMETT, TELLER (B.E.T)

## 2. Théorie de B.E.T (1938)

Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs (monocouche, bicouche, multicouche).

La multicouche sera d'autant plus épaisse que l'affinité adsorbant - adsorbé est plus importante.

En 1938 (B.E.T) développèrent la théorie de LANGMUIR pour permettre son application dans le cas d'adsorption par multicouches. Une des hypothèses supplémentaires fut la possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs.

L'équation obtenue dite de BET, est comme suit.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C P}{(P_0 - P) [1 + (C-1) P/P_0]}$$

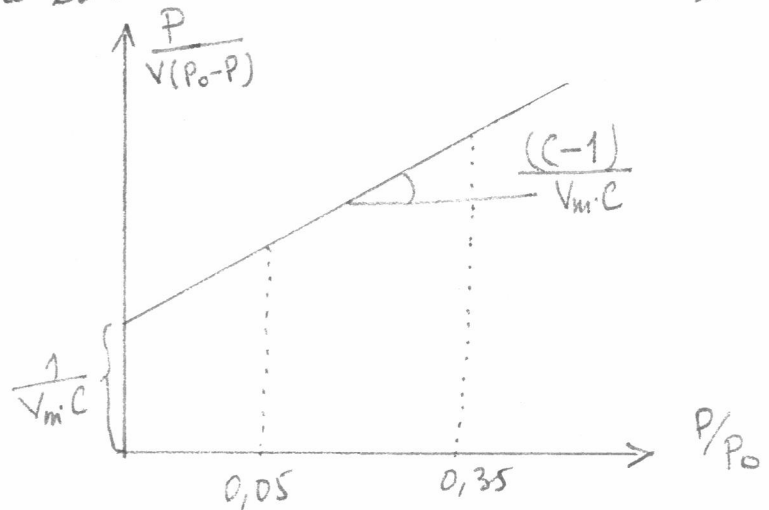
où  $V$  est le volume (à TPN) de gaz adsorbé à la pression  $P$  sur le solide donné,  $V_m$  le volume (à TPN) pour former une couche monomoléculaire complètement saturé,  $P_0$  la pression saturante de l'adsorbé liquide, et  $C$  une constante.

Pour vérifier l'isotherme de BET, on écrit l'équation de BET sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0}$$

C'est une équation d'une droite

En portant  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en fonction de  $P/P_0$ , nous allons obtenir une droite de pente  $(C-1)$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$ .  
 On peut donc (calculer) <sup>déterminer</sup> graphiquement  $V_m$  (volume nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche monomoléculaire), et  $C$ .



Malgré le succès de la théorie de B.E.T, plusieurs hypothèses faites pour cette théorie qui ne sont pas tout à fait fondées.

- 1- La surface est énergétiquement homogène.
  - 2- Elle ne tient <sup>pas</sup> compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées.
  - 3- La chaleur d'adsorption est assimilée à la chaleur de liquéfaction.
  - 4- Elle admet l'existence simultanée de couches de diverses épaisseurs  $n$  compris une surface complètement nue.
- Ce qui est en désaccord avec le comportement normal des liquides et qui conduit à des tensions superficielles négatives.
- Les critiques ont montré les limites de ce modèle surtout quand le rapport  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , l'équation B.E.T s'applique assez bien.

### 3. Démonstration de l'équation de B.E.T

B.E.T ont élargit la théorie de LANGMUIR qui ne s'applique pas aux couches polymoléculaires. Désignons par  $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$  l'aire de la surface recouverte par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées sans interaction, puisque à l'équilibre,  $s_0$  doit rester constante, la vitesse de condensation (adsorption) sur la surface nue doit être égale à la vitesse d'évaporation (désorption) dans la première couche.

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \dots \dots \dots (1)$$

où  $a_1$  et  $b_1$  sont des constantes.

$P$  : pression d'équilibre de l'adsorbat

$E_1$  : la chaleur molaire d'adsorption de la 1<sup>ère</sup> couche.

À l'équilibre  $s_1$  doit être constante

$s_1$  : peut être modifiée de quatre manières différentes :

- \* Par condensation sur la surface nue.
- \* Par évaporation dans la 1<sup>ère</sup> couche.
- \* Par condensation sur la 1<sup>ère</sup> couche
- \* Par évaporation dans la seconde couche.

Donc, on peut écrire :

$$a_2 P s_1 + b_1 s_1 e^{-E_1/RT} = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} + a_1 P s_0 \dots (2)$$

de (1) et (2)  $\Rightarrow a_2 P s_1 + a_1 P s_0 = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} + a_1 P s_0$

$$\Rightarrow a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} \dots \dots \dots (3)$$

Alors la vitesse d'adsorption sur la première couche est égale à la vitesse de désorption dans la 2<sup>ème</sup> couche.

De même.  $a_3 P s_2 = b_3 s_3 e^{-E_3/RT}$

$$a_4 P s_3 = b_4 s_4 e^{-E_4/RT} \dots \dots (4)$$

$$\vdots$$

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{-E_i/RT}$$

et la surface totale :  $A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \dots \dots \dots (5)$

et le volume total :  $V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \dots \dots \dots (6)$



volume total:  $V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i$  ----- (6)

où  $V_0$ : volume de gaz adsorbé par  $1 \text{ cm}^2$  de surface d'adsorbant quand cette surface est complètement recouverte d'une couche monomoléculaire de gaz adsorbé.

Abs:  $\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i}$  ----- (7)

où  $V_m$ : volume de gaz adsorbé quand toute la surface de l'adsorbant (solide) est recouverte d'une couche monomoléculaire.

on pose:  $\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = U$

Exprimons:  $s_1, s_2, \dots, s_i$  en fonction de  $s_0$

on pose:  $Y = \frac{a_1}{b_1} \cdot e^{E_1/RT}$

et  $X = \frac{P}{U} \cdot e^{E_i/RT}$

$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \Rightarrow \frac{a_1 \cdot P \cdot e^{E_1/RT}}{b_1} = \frac{s_1}{s_0} \Rightarrow s_1 = Y s_0$

$\frac{s_1}{s_0} = Y \Rightarrow \boxed{s_1 = Y s_0}$

$a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{-E_2/RT} \Rightarrow \frac{a_2 \cdot P \cdot e^{E_2/RT}}{b_2} = \frac{s_2}{s_1} = \frac{P \cdot e^{E_2/RT}}{U} = \frac{P e^{E_2/RT}}{U} = X$

$X = \frac{P e^{E_2/RT}}{U} = \frac{s_2}{s_1} \Rightarrow \boxed{s_2 = X s_1}$

alors:  $s_3 = X s_2 = X(X s_1) \Rightarrow s_3 = X^2 s_1$

et  $s_4 = X s_3 = X^3 s_1 \Rightarrow s_4 = X^3 s_1$

$s_i = X s_{i-1} = X(X s_{i-2}) = \dots = X^{i-1} s_1$

$\boxed{s_i = X^{i-1} s_1}$

$s_i = X^{i-1} s_1$  et  $s_1 = Y s_0$

Donc:  $\boxed{s_i = X^{i-1} \cdot Y \cdot s_0} \Rightarrow s_i = X^{i-1} \cdot Y s_0 \cdot X$

$\boxed{s_i = X^i \cdot \frac{Y}{X} \cdot s_0}$

- 7

Abs:  $S_i = X^i \frac{Y}{X} S_0$

on pose:  $C = \frac{Y}{X} \Rightarrow S_i = X^i \cdot C S_0$

En remplaçant dans l'équation (7), on obtient.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i X^i}{S_0 + S_0 C \sum_{i=1}^{\infty} X^i} \quad \dots (8)$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i X^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} X^i} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i X^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} X^i}$$

$\sum_{i=1}^{\infty} X^i$  est une progression géométrique dont la somme  $\frac{X}{1-X}$

$$\begin{aligned} \text{De plus: } \sum_{i=1}^{\infty} i X^i &= X \frac{d}{dX} \sum_{i=1}^{\infty} X^i = X \frac{d}{dX} \left( \frac{X}{1-X} \right) \\ &= X \left[ \frac{1-X+X}{(1-X)^2} \right] = \frac{X}{(1-X)^2} \end{aligned}$$

Donc l'équation (8) devient:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X}{(1-X)^2 \left[ 1 + \frac{C X}{1-X} \right]} = \frac{C X}{(1-X)^2 \left[ \frac{1-X+CX}{1-X} \right]}$$

$$\boxed{\frac{V}{V_m} = \frac{C X}{(1-X) [1-X+CX]}} \quad \dots (9)$$

Sur une surface libre, quand la pression du gaz ( $P$ ) est égale à ( $P_0$ ) la sim de vapeur  $C$  soit  $P = P_0$  et  $V = \infty$  alors  $x \rightarrow 1$

$\Rightarrow x = P/P_0$ , on remplace  $x$  par  $P/P_0$ , on obtient

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C P/P_0}{(1-P/P_0) [1-P/P_0 + C P/P_0]} = \frac{C P}{P_0 (P_0-P) [1+(C-1)P/P_0]}$$

Abs:  $\boxed{\frac{V}{V_m} = \frac{C P}{(P_0-P) [1+(C-1)P/P_0]}} \quad \dots (10)$

# Application de l'adsorption physique

## Méthode de mesures des aires

L'adsorption physique a pour application, la détermination des aires superficielle des solides poreux.

~~La mesure de l'aire superficielle des solides poreux se fait par la méthode de l'adsorption physique.~~

L'aire spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en  $m^2/g$

On définit la capacité de monocouche  $V_m$  d'un solide par rapport à un gaz comme étant la quantité de gaz qui serait nécessaire pour couvrir le solide d'une couche monomoléculaire complète à l'adsorption (adsorption physique), elle est exprimée en  $cm^3$  de gaz par gramme de solide ( $cm^3$  à T.P.N).

Soit  $q_m$  le nombre de molécules de gaz adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche complète.

et  $\sigma_m$  la surface occupée par une molécule de gaz en  $\text{Å}^2$ .

Donc l'aire spécifique s'écrit:

$$S = \Sigma (m^2/g) = q_m \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20}$$

$$q_m = \frac{V_m}{22400} \cdot N_A = \frac{V_m}{22400} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 0,269 V_m \cdot 10^{20}$$

$$\text{Alors: } \boxed{S_{(m^2/g)} = 0,269 V_m \cdot \sigma_m \text{ (à T.P.N)}} \quad \sigma_m \text{ (Å}^2\text{)}$$

Si on travail par gravimétrie

$x_m$ : quantité adsorbée exprimée en masse de gaz nécessaire pour avoir une monocouche complète.

$$\text{Alors: } S = \frac{x_m}{M} \cdot N_A \cdot \sigma_m \cdot 10^{-20}$$

$M$ : masse moléculaire de l'adsorbé

$N_A$ : unité d'AVOGADRO.