

Université Ziane Achour Djelfa  
Faculté des sciences et Informatique  
Département de Chimie

Module : Matériaux adsorbants  
Master 2 (Chimie Analytique)  
Enseignante : Dehbi. Meriem

## Chapitre I : Phénomènes d'adsorption

### I.1- Phénomènes d'adsorption :

#### I- 1- 1- Définition :

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surfaces les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé *adsorbant* et la substance qui s'adsorbe est l'*adsorbat* que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- L'adsorption *physique* ou physisorption ou encore adsorption de Van der Waals
- L'adsorption *chimique* ou chimisorption ou encore adsorption activée

L'adsorption **physique** est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi, en diminuant la

pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorber le gaz.

L'adsorption **chimique** résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- (b) soit une liaison covalente.

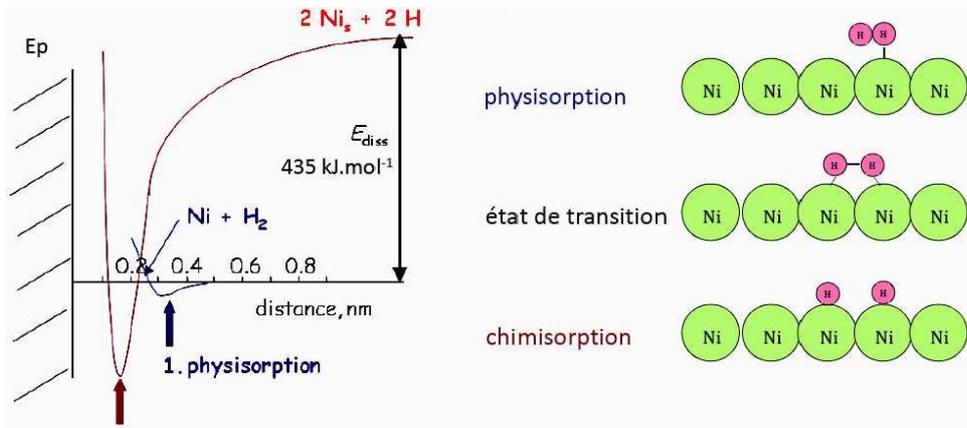
Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé :

- liquéfaction normale                       $\Delta H = - 1360 \text{ kcal/mol}$
- adsorption physique                         $\Delta H = - 2000 \text{ kcal/mol}$
- adsorption chimique                         $\Delta H = - 3500 \text{ kcal/mol}$

On distingue aussi l'*adsorption réversible* et l'*adsorption irréversible*. La première, contrairement à la seconde, aboutit à un équilibre qui peut être déplacé par modification de la température et de la concentration de la substance adsorbée. La plupart des adsorptions chimiques et toutes les adsorptions physiques sont réversibles.

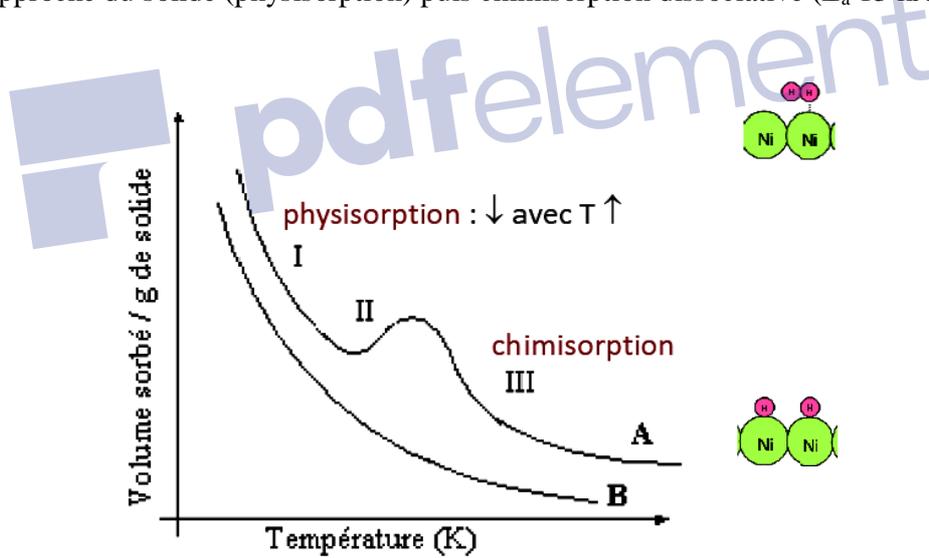
Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption



Chimisorption

Les deux courbes se croisent (même  $E_p$  en X) → une transition d'un système à l'autre possible.

→  $\text{H}_2$  se rapproche du solide (physisorption) puis chimisorption dissociative ( $E_a$   $13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )



Exemples d'isobares d'adsorption : A:  $\text{H}_2$  sur nickel; B:  $\text{NH}_3$  sur charbon de bois.

Physisorption	Chimisorption
<ul style="list-style-type: none"> <li>• interactions faibles (Van der Waals)</li> <li>• T basse</li> <li>• <math>\Delta H &lt; 40 \text{ kJ.mol}^{-1}</math></li> <li>• adsorption multicouches</li> <li>• <math>E_a</math> faible <math>\rightarrow</math> rapide</li> <li>• processus non spécifique</li> <li>• réversible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• interactions fortes (liaisons chimiques)</li> <li>• T élevée</li> <li>• <math>40 \text{ kJ.mol}^{-1} &lt; \Delta H &lt; 800 \text{ kJ.mol}^{-1}</math></li> <li>• adsorption monocouche</li> <li>• <math>E_a</math> élevée <math>\rightarrow</math> lente</li> <li>• processus spécifique</li> <li>• réversible à haute T seulement</li> </ul>

### I- 1- 2- Utilisations industrielles de l'adsorption :

#### 1- Séparations gazeuses :

La principale opération de ce type est la déshumidification d'odeurs de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

#### 2- Séparations liquides :

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

### I-1- 3- Principaux adsorbants industriels :

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de  $\text{CO}_2$  et des gaz industriels et le fractionnement

des hydrocarbures.

- Les oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - n \text{H}_2\text{O}$ ), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.
- Les silices (silica gel :  $\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$ ) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.
- Les tamis moléculaires, ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne  $\chi$
- Surface spécifique des pores  $\sigma$
- Capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Nature	Porosité interne (%)	Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
alumine activée	30-40	0,72-0,88	200-300
tamis moléculaire	45-55	0,65-0,70	60-700
charbon actif	55-75	0,16-0,48	600-1400
magnésie	75	0,4	200
silica gel	70	0,4	320

L'intensité des phénomènes d'adsorption peut être énorme : ils peuvent aboutir au dégazage complet (technique du vide) ou à la disparition totale d'un corps dissous d'une solution (la teinture). Cette intensité s'explique par l'importance du champ de force moléculaire à la surface du solide.

### Classification de la porosité

La classification de IUPAC définit trois types de porosité :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

### I-1- 4- Régénération ou "stripping"

L'adsorption physique est un phénomène réversible et l'opération de régénération est très importante dans l'industrie. Puisque l'adsorption est exothermique, le stripping est endothermique. Il peut être accompli de l'une des manières suivantes :

- en élevant la température du solide afin que la tension de vapeur du soluté adsorbé devienne supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse.
- en réalisant un vide au dessus du solide de sorte que la pression totale soit inférieure à la tension de vapeur de l'adsorbat. Il faudra cependant fournir suffisamment de chaleur pour éviter une baisse de température due à l'endothermicité.
- en faisant circuler une vapeur inerte à travers l'adsorbant afin de maintenir la pression partielle de l'adsorbat inférieure à la pression d'équilibre de l'adsorbat sur le solide. On peut utiliser à cet effet une vapeur surchauffée dont la condensation partielle fournira les calories nécessaires à condition que les phases liquides présentes soient immiscibles.
- en traitant le solide avec une autre vapeur qui en s'adsorbant préférentiellement déplace le soluté préalablement adsorbé (c'est le phénomène d'élution).

### I-1- 5- Lois générale de l'adsorption physique :

On peut dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente

avec le point d'ébullition de l'adsorbat).

- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température.
- un gaz ou une vapeur adsorbé (e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

## I-2- Equilibres d'adsorption

### I- 2- 1- Modes de présentation :

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- les isothermes où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.
- les isobares qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

### I- 2- 2- Les isothermes :

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz

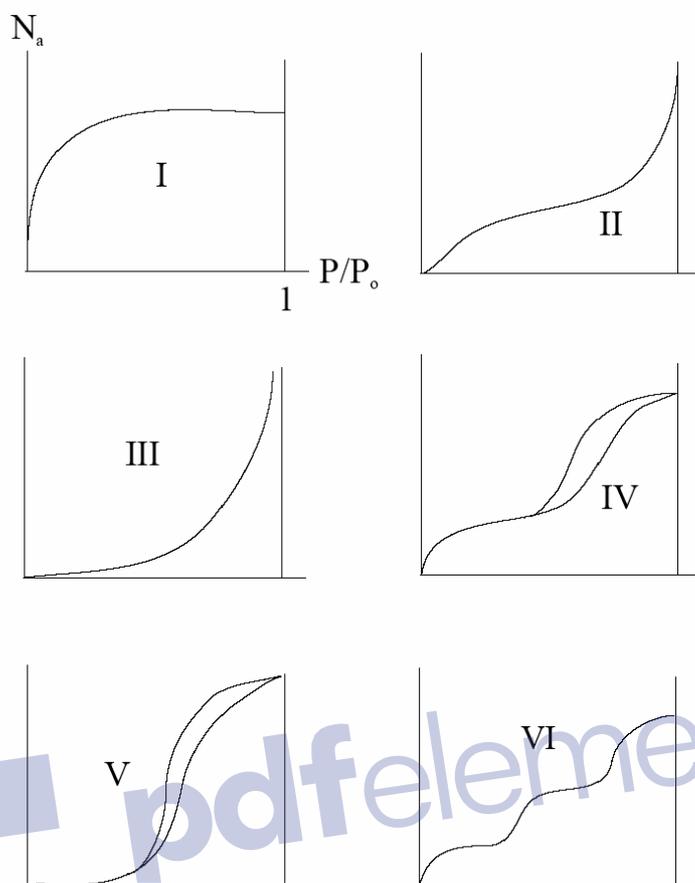
retenue par un échantillon donné dépend de la température  $T$ , de la pression  $p$  de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.



*Classification des isothermes selon Brunauer*

$P$  : pression à l'équilibre;

$P_0$  : pression de vapeur saturante;

$N_a$  : quantité de produit sorbé par unité de masse de matériau sorbant.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

Les isothermes de **type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption de gaz sur les charbons microporeux et les zéolithes, aussi sur des surfaces de mica et de tungstène. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.

Les isothermes de **type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de macropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores.

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important.

Les isothermes de **type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de **type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

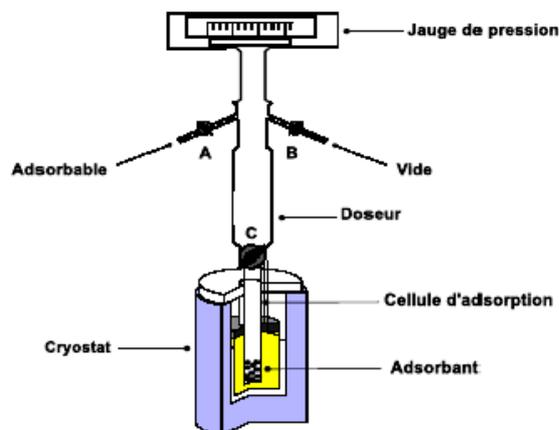
Les isothermes de **type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

### I- 3- Méthode de mesure

Dans cette section nous décrivons le principe de mesure des isothermes d'adsorption par la méthode volumétrique. Dans cette méthode, les mesures sont réalisées au moyen d'un dispositif manométrique fonctionnant en système discontinu, par adjonction séquentielle de  $N_2$ . Cette méthode consiste à déterminer une quantité de gaz adsorbé par l'échantillon, en se basant sur le principe de la conservation du nombre de moles, lors d'une détente du gaz sur le matériau

adsorbant. Le schéma ci-dessous illustre ce principe.



Mesure des isothermes par la méthode volumétrique

En manométrie, très souvent, les analyses sont effectuées à la température de  $77\text{ K}$ , c'est la température de l'azote liquide qui est le gaz le plus utilisé comme adsorbable. Il faut alors tenir compte, dans ce cas précis, des gradients de température pouvant exister le long de la cellule : la température de la partie supérieure de la cellule est très souvent plus élevée que celle de la partie inférieure. On étalonne, ainsi, la cellule vide soumise aux mêmes gradients de température en fonction de la pression. Le principe de la mesure de la quantité du gaz adsorbée par le solide est basé sur le calcul de la différence de pression avant ( $P_i$ ) et après ( $P_f$ ). Le nombre de moles est calculé par l'équation des gaz parfaits :  $P V = n R T$ . Le gaz subit alors une détente dans la cellule de volume  $V_2$ . Après l'équilibre, une partie du gaz est adsorbée ( $n_{ad}$ ) par l'échantillon et le nombre de moles restant dans la phase gazeuse est calculé sur la base de la pression dans le système et le volume, soit :

$$n_{ad} = \sum_i^N (n_i(i) - n_f(i)) = \frac{1}{RT} \times \sum_i^N (V_1 P_i(i) - (V_1 + V_2) P_f(i)) \quad (1)$$

Avec,  $n_i$  est le nombre de moles initial (avant la détente) et  $n_f$  représente le nombre de moles final (après la détente).  $V_1$  étant le volume du doseur,  $V_2$  est le volume libre de la cellule d'adsorption et  $N$  est le nombre de mesures réalisées. L'aire occupée par une molécule de  $N_2$  est  $16,20 \text{ \AA}^2$ . L'angle de contact de l'azote liquide est  $0^\circ$  et sa tension superficielle vaut :  $8,85 \text{ erg/cm}^2$ . Bien entendu avant de commencer les mesures, il faut procéder au nettoyage de la surface adsorbante afin d'éliminer toutes les impuretés adsorbées.

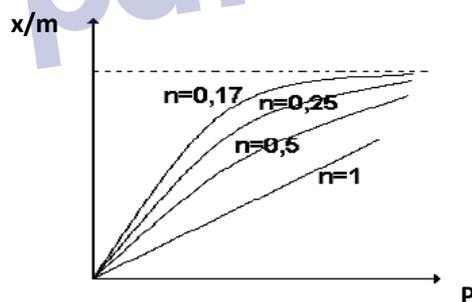
**I- 4- Théories de l'adsorption :****I- 4- 1- Théorie de FREUNDLICH**

Un cas très fréquent d'une telle adsorption se rencontre avec les solides cristallins qui adsorbent les ions, avec le charbon activé qui adsorbe les non-électrolytes. La théorie de tels systèmes est moins facile et le plus souvent les traitements expérimentaux ont imposé leur traitement mathématique. En général, ces cas sont représentés par l'isotherme de FREUNDLICH :

Ces isothermes de type I peuvent être représentées par une équation empirique de type :

$$\frac{x}{N} = k P^n \quad (2)$$

Où  $x$  est la quantité de gaz (en milligrammes ou en moles à température et pression normale), adsorbée sur  $m$  grammes de solide,  $P$  la pression à l'équilibre,  $k$  et  $n$  constantes expérimentales positives, fonctions de la température et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. La constante  $n$  est toujours positif et inférieure à 1, selon les couples adsorbant-adsorbat considérés dans la figure ci-dessous.



Théoriquement, en portant  $\log x/m$  en fonction de  $\log P$ , on devrait obtenir une droite de pente  $n$  et d'ordonnée  $\log k$  :

$$\log \frac{x}{N} = \log k + n \log P \quad (3)$$

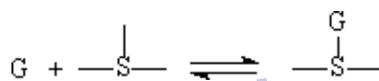
Cependant, cette équation représente assez bien la chimisorption en de nombreux solides. Le charbon et la chabasite (zéolite :  $\text{CaCl}_2, \text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont parmi les solides, qui donnent une adsorption physique donnant une couche monomoléculaire.

**I-4- 2- Théorie de LANGMUIR – Adsorption moléculaire d’un corps pur:**

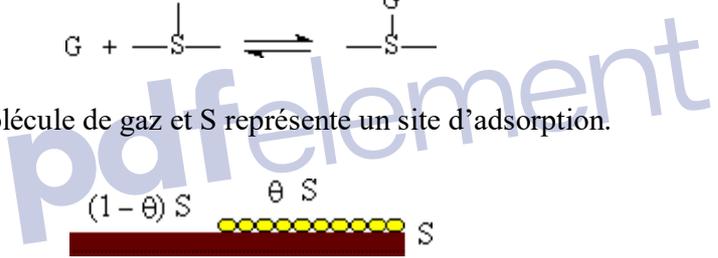
La première théorie fondamentale de l’adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle repose sur un certain nombre d’hypothèses:

- la surface du solide est uniforme, tous les sites sont identiques ;
- la chaleur d’adsorption est la même pour tous les sites. Elle est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide ;
- chaque site ne peut fixer qu’une seule molécule, donc l’adsorption est localisée et s’effectue suivant une monocouche ;
- il n’y a pas d’interaction entre les molécules adsorbées.

- il y a équilibre entre les molécules des deux phases, tel que :



La lettre G représente une molécule de gaz et S représente un site d’adsorption.



*Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d’une surface.*

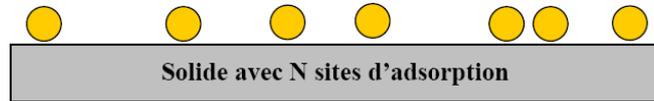
Soient S la surface du solide et  $\theta$  la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d’adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu’il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

$$\text{vitesse d’adsorption} = \text{vitesse de désorption}$$

$$k_a P (1 - \theta) S = k_d \theta S \quad (4)$$

$k_a$  et  $k_d$  représentent respectivement les constantes de vitesse d’adsorption et de désorption.

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être sorbées}}$$



*Modèle d'adsorption en monocouche*

Comme dans le cas des constantes de vitesse de réaction, ils comprennent le facteur température.

L'équation précédente se réarrange :

$$k_a P - k_a P \theta = k_d \theta \quad (5)$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad (6)$$

$$\theta = \frac{b P}{1 + b P} = \frac{V}{V_N} \quad (7)$$

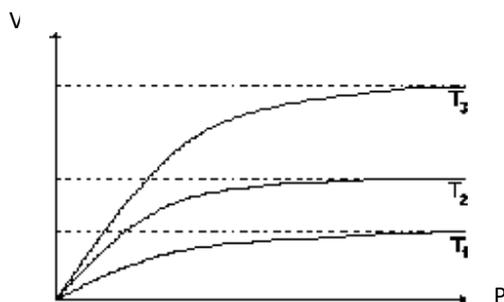
où  $b = \frac{k_a}{k_d}$ , d'une même nature qu'une constante d'équilibre, est le coefficient

d'adsorption propre à la nature du soluté et à la surface adsorbante et qui dépend de la température.

$V_m$  : volume correspondant au recouvrement par une couche monomoléculaire de soluté sur toute la surface accessible du solide.

L'équation de LANGMUIR représente convenablement les isothermes de type I.

La figure ci-dessus montre quelques isothermes obéissant à la loi de *Langmuir* : quand (P) augmente et tend vers l'infini, (V) tend vers une limite.



Plusieurs isothermes d'un même couple adsorbant-adsorbé. On a  $T_1 > T_2 > T_3$

**Remarque :**

On peut noter qu'à très basses pressions partielles (P très faible),  $bP$  est très inférieur à 1, l'équation (7) s'écrit :

$$g = \frac{V}{V_N} = b P \quad (8)$$

$$V = V_N b P \quad (9)$$

L'isotherme est ainsi linéaire et on trouve la loi d' HENRY ; on peut de même penser à une analogue avec l'équation empirique de FREUNDLICH, avec  $k = V_m b$  et  $n = 1$ .

Aux hautes pressions (P très grande), ou pour un gaz fortement adsorbé,  $bP$  est très supérieur à 1 ; l'équation (7) s'écrit :

$$V \approx V_m = k P^0 \quad (10)$$

La quantité adsorbée devient indépendante de la pression partielle.

D'où l'allure pratiquement horizontale de l'isotherme, aux pressions élevées ; c'est là aussi une relation de type FREUNDLICH avec  $k = V_m$  et  $n = 0$ .

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_N} + \frac{1}{b V_N P} \quad (11)$$

$1/V = f(1/P)$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_N}$  et de pente  $\frac{1}{b V_N}$ , ce qui permet de

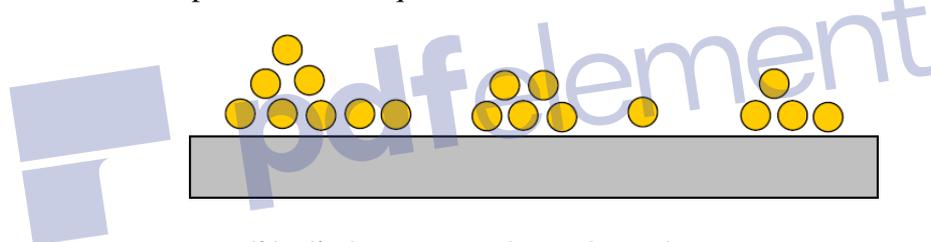
déterminer les constantes  $b$  et  $V_m$ .

#### I-4- 3- Théorie de Brunauer, Emmet, Teller (BET) :

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches, en considérant les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,
- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,
- A la saturation on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.



*Modèle d'adsorption multicouches selon BET*

Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :

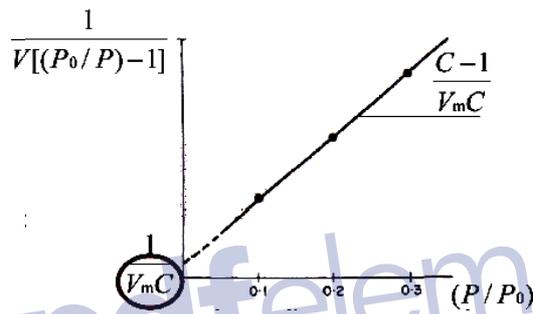
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (12)$$

$P$  est la pression à l'équilibre,  $P_0$  la pression de saturation,  $V$  représente la quantité de gaz adsorbée (par exemple en unité de volume),  $V_m$  la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide,  $C$  est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante (équation 13) :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (13)$$

$E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction.  $C$  est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide : si elle est élevée  $E_1 \gg E_L$  et  $C$  est élevé (par exemple voisin de 100) tandis que si l'affinité est faible  $E_1 \approx E_L$  et  $C$  peut ne valoir que quelques unités.

L'équation (12) est en général valable dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$  où l'on obtient une droite en traçant  $P / (V (P_0 - P)) = f (P/P_0)$ . La surface spécifique et le paramètre  $C$  peuvent alors se déduire des isothermes d'adsorption, et en extrayant la valeur de la pente et l'ordonnée à l'origine.



**I-5- Mesure de la surface spécifique des adsorbants**

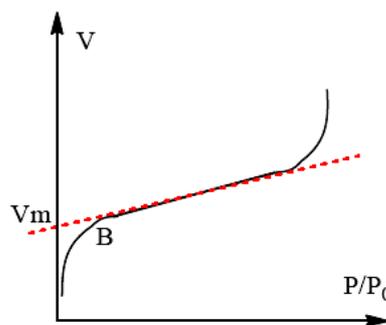
Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols, les solides finement divisés... et autres) ainsi que la capacité de rétention de l'eau. Elle est généralement exprimée en m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique renseigne essentiellement sur :

- ✓ La capacité d'adsorption des solides. Plus la valeur de la surface spécifique est élevée plus l'adsorbant est efficace.
- ✓ Des irrégularités de surface en particulier dues aux pores et autres imperfections.

Ces irrégularités donnent une surface réelle toujours supérieure à la surface idéale sans imperfections. L'application du modèle BET est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique.

Une deuxième méthode permet de déterminer la surface spécifique, il s'agit de la méthode dite du point **B**. en exploitant le graphe de l'isotherme de type II. Ce dernier présente un point d'inflexion appelé **B** par convention. En ce point la courbe quitte son allure de type Langmuir et il y a inversion de la courbure.



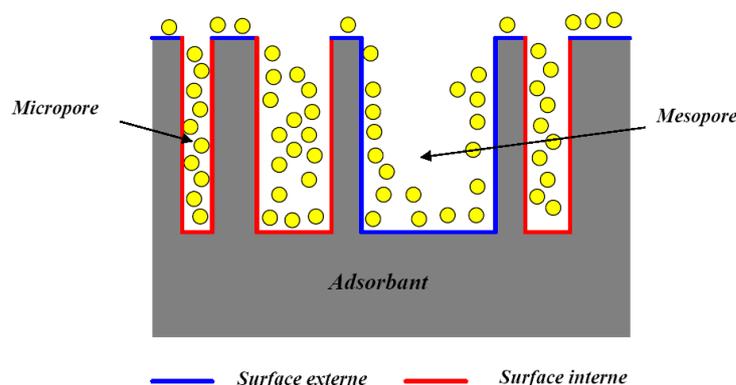
Application de la méthode du point B sur une isotherme de type II

Cette méthode se base sur la supposition qu'en ce point la couche est monomoléculaire et qu'au delà, on trouve des multicouches.

Connaissant  $V_m$  qui correspond au point **B** et l'aire spécifique  $a_m$ , on peut aisément en déduire l'aire du catalyseur. Cependant cette méthode reste très approximative.

L'estimation de la surface spécifique est donc conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe  $S_e$  qui comprend les parois des mesopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200  $m^2/g$  environ.



Représentation schématique de la surface interne et externe  
d'un charbon actif

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certains caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface  $< 10 m^2g^{-1}$ ) ou élevée (surface  $> 100 m^2g^{-1}$ ).

Pour déterminer la surface spécifique, il est donc nécessaire de définir la capacité de la monocouche,  $V_m$  ; cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) qui serait nécessaire pour couvrir le solide d'une monocouche complète lors de l'adsorption.

Lorsque la quantité  $V_m$  est adsorbée, cela signifie qu'il y a assez de molécules adsorbées serrées les unes contre les autres, pour saturer totalement la surface du solide. La capacité de la monocouche  $V_m$  est exprimée le plus souvent en  $\text{cm}^3$  de gaz par gramme de solide, ce volume est ramené dans les conditions normales de pression et de température ( $\text{cm}^3$  à T.P.N.).

Si l'on désigne par  $a_m$  la surface occupée par une molécule de gaz en  $\text{Å}^2$ , le nombre de molécules de gaz adsorbé par gramme de solide, pour former une monocouche complète s'écrit :

$$N = \frac{V_N}{22400} 6,023 \cdot 10^{23} \quad (14)$$

La surface spécifique  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), s'écrit (en tenant compte que  $1 \text{ Å}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$ ) :

$$S = \frac{V_N}{22400} 6,023 \cdot 10^{23} a_N 10^{-20} \quad (15)$$

**Remarque :** On peut, connaissant la quantité adsorbée  $X_m$  exprimée en masse de gaz nécessaire pour avoir une monocouche, atteindre aussi la valeur de la surface spécifique  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), en écrivant :

$$S = \frac{X_N}{M} 6,023 \cdot 10^{23} a_N 10^{-20} \quad (16)$$

où  $M$  est la masse moléculaire de l'adsorbat,  $a_m$  l'aire moléculaire.  $S$  aura la même unité que  $a_m$ .

### Détermination de l'aire moléculaire $a_m$

Pour appliquer les méthodes d'adsorption et déterminer la surface spécifique d'un solide, il est donc important de connaître l'aire de la molécule  $a_m$ . Plusieurs formules ont été proposées ; elles sont basées sur un certain nombre d'hypothèses tels que l'arrangement en surface, le comportement de l'adsorbat à l'état adsorbé, (ce qui rend en fait cette aire moléculaire), le volume molaire...

Si on suppose, pour simplifier, que les molécules de l'adsorbat sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact, on peut en déduire une valeur de  $a_m$  selon l'équation (17).

$$a_N = f \left( \frac{M}{N_A q_L} \right)^{2/3} \quad (17)$$

Où  $f$  : facteur de remplissage qui correspond à un arrangement hexagonal  $f = 1,091$ .

$M$  : masse molaire de l'adsorbat.

$N_A$  : nombre d'Avogadro.

$q_L$  : masse volumique de l'adsorbat adsorbé, à l'état liquide et à la température de l'adsorption.

Pour l'azote on prend à 77 K,  $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  par molécule.

## I- 6- Chaleur d'adsorption

La chaleur d'adsorption, qui est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique), peut être mesurée par calorimétrie, ou déterminées indirectement, au moyen d'isothermes mesurées à différentes températures. Pour calculer cette grandeur on a souvent recours à la chaleur isostérique d'adsorption, notée  $Q_{ist}$ .

$$\left[ \frac{d \ln(P)}{dT} \right]_n = \frac{Q_{ict}}{R} \times \frac{1}{T^2} \quad (18)$$

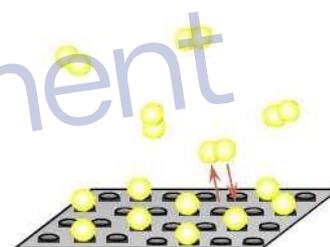
$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{Q_{ict}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (19)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q_{ict}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (20)$$

Avec  $Q_{ict} = - \Delta H_{ad}$ . Dans le cas général la chaleur d'adsorption est dépendante de la température. Néanmoins, dans un domaine de température pas trop étendu, on peut considérer que  $\Delta H_{ad}$  est une constante.

**I- 7- Modèle de Langmuir avec dissociation**

Les liens entre la molécule adsorbée et la surface peuvent être si forts qu'ils provoquent la dissociation de la molécule. Il est bien connu que si l'on met en présence de certains catalyseurs des mélanges d'hydrogène et de deutérium, on obtient la formation de deutérohydrogène H-D.



Si l'on veut représenter l'adsorption de l'hydrogène et s'il y a dissociation, il faut que chacun des deux atomes adsorbés occupe un site. Il en résulte l'équilibre suivant :



A l'équilibre,  $V_{adsorption} = V_{désorption}$

d'où  $\bar{k}_{K_2} P_{K_2} (1 - \theta_{K_2})^2 = k_{K_2} \theta_{K_2}^2 \quad (21)$

et :

$$\theta = \frac{\sqrt{b_{K_2} P_{K_2}}}{1 + \sqrt{b_{K_2} P_{K_2}}} = \frac{V}{V_N} \quad (22)$$

avec

$$b = \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2 P} \quad (23)$$

Avec la transformée correspondante qui permet de vérifier le modèle :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_N} + \frac{1}{V_N \sqrt{b}} \frac{1}{\sqrt{P}} \quad (24)$$

ici encore, pente et ordonnée à l'origine nous donnent les valeurs de b et  $V_m$ .

**I-8- Chimisorption de mélange de gaz dans le modèle de LANGMUIR - Adsorption compétitive**

Lorsque la phase gazeuse renferme plusieurs constituants chacun d'eux est moins adsorbé que lorsqu'il se trouvait seul ; les gaz se gênent mutuellement.

*1. Cas de deux gaz A et B :*

L'isotherme de l'adsorption de deux gaz sur la même surface a une importance considérable pour l'étude de la cinétique d'une réaction chimique entre deux substances. On supposera que les sites d'adsorption sont concurrentiels pour les deux gaz. C'est-à-dire qu'il n'existe pas d'affinité particulière du gaz A ou B pour les sites d'adsorption. Chaque gaz possède une vitesse d'adsorption et de désorption propre.

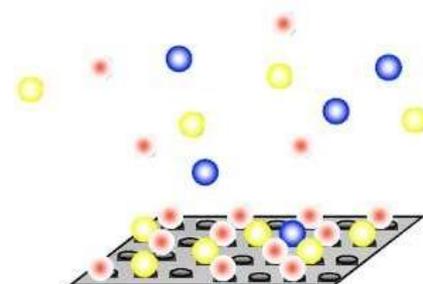
Pour le gaz A :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (23)$$

De même pour le gaz B :

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (24)$$

$$\theta = 1 - (\theta_A + \theta_B) \quad (25)$$



**2. Adsorption concurrente de plusieurs adsorbats**

Dans le cas général, quand le mélange est constitué de i gaz adsorbables en présence d'un solide avec des pressions partielles  $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ . Si on appelle  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$  les fractions de surface recouverte par ces mêmes constituants et  $(1 - \theta)$  la fraction de surface libre, on pourra écrire l'équilibre d'adsorption pour chaque constituant i :

$$b_i = \frac{\theta_i}{(1 - \theta) P_i} \quad (26)$$

ou encore : 
$$\theta_i = b_i P_i (1 - \theta) \quad (27)$$

or :  $\theta = \sum \theta_i$       soit :  $\theta = \sum b_i P_i (1 - \theta)$       (28)

et :  $\theta = \frac{\sum b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i}$       (29)

et :  $\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i}$       (30)

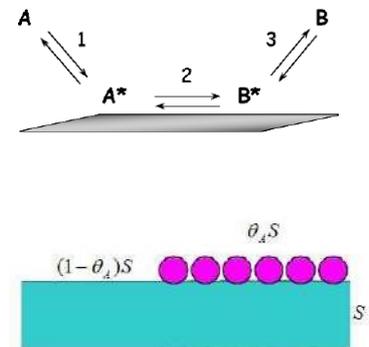
**I- 9- Cinétique chimique en catalyse hétérogène**

La cinétique chimique consiste à étudier l'évolution temporelle des réactions chimiques. Une réaction chimique évolue suivant une disparition des réactifs et l'apparition des produits en fonction du temps. Il est bien connu que pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, il faut augmenter la concentration initiale des réactifs, accroître l'énergie cinétique des molécules en élevant la température et l'utilisation d'un catalyseur qui a pour rôle d'abaisser l'énergie d'activation.

**I- 9- 1- Vitesses d'adsorption et de désorption**

Le modèle classique le plus couramment utilisé pour représenter les vitesses d'adsorption dans le domaine de la chimisorption est sans conteste celui de Langmuir ; il sert très souvent dans l'établissement des équations de catalyse hétérogène.

La vitesse globale d'adsorption est la différence entre vitesse d'adsorption et vitesse de désorption. Elle est nulle à l'équilibre.



A l'équilibre,  $V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}}$

$k_{A,E} P_A (1 - \theta_A) S = k_{-A,E} \theta_A S$       (31)

$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$       (32)

**Adsorption** (reaction 1):  $v_1 = v_{+1} - v_{-1} = k_1 P_A \theta_* - k_{-1} \theta_A$       (33)

**Désorption** (réaction 3) :  $v_3 = v_{+3} - v_{-3} = k_3 \theta_B - k_{-3} P_B \theta_*$       (34)

$k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_a}{RT}}$       (35)       $E_a$  et  $E_d$  : énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption

$k_{-i} = k_{-i,0} e^{-\frac{E_d}{RT}}$       (36)

$k_i = k_{i,0} e^{-\frac{\Delta H_{adc}}{RT}}$

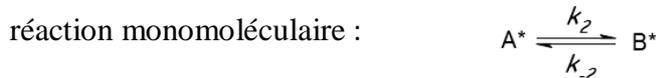
$$b_i = \quad (37)$$

La différence entre les énergies d'activation d'adsorption et de désorption représente la chaleur d'adsorption.

$$-\Delta H_{ads} = E_d - E_a \quad (38)$$

**I- 9- 2- Vitesse de réaction à la surface**

Réaction chimique à la surface (réaction 2) :



La vitesse de la réaction en surface s'écrit :

$$v_2 = v_{+2} - v_{-2} = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_B \quad (39)$$

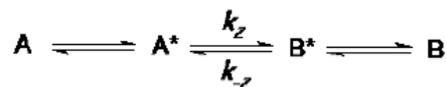


$$v_2 = k_2 \theta_A \theta_B - k_{-2} \theta_C (1 - \sum \theta_i) \quad (40)$$

A l'état stationnaire :  $v = v_1 = v_2 = v_3$

En général, les vitesses d'adsorption et de désorption sont rapides devant la réaction de surface. Donc, la réaction à la surface (2) est limitante :  $v = v_{+2} - v_{-2}$

**I- 9- 3- réaction monomoléculaire Gaz-solide: Modèle de Langmuir-Hinshelwood (1921)**

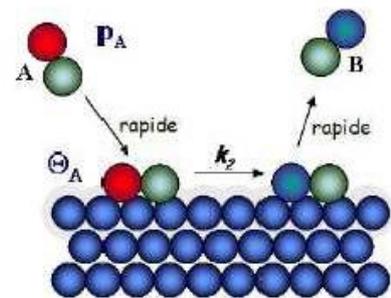


La réaction de A\* uniforme sur la surface produit B\* faiblement lié, se désorbe rapidement.

Étape limitante : réaction de surface

La vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur s'écrit :

$$v = - \frac{dP_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad [\text{pression}/(\text{temps. masse catalyseur})] \quad (41)$$



$k_2$  : constante de vitesse de réaction à la surface du catalyseur

$b_A$  : coefficient d'adsorption du gaz A à  $T_{réaction}$

S : surface réelle du catalyseur accessible à A

k : constante de vitesse de la réaction catalytique

**Cas limites**

**1<sup>er</sup> cas** : gaz faiblement adsorbé :  $P_A \ll P_{0A}$

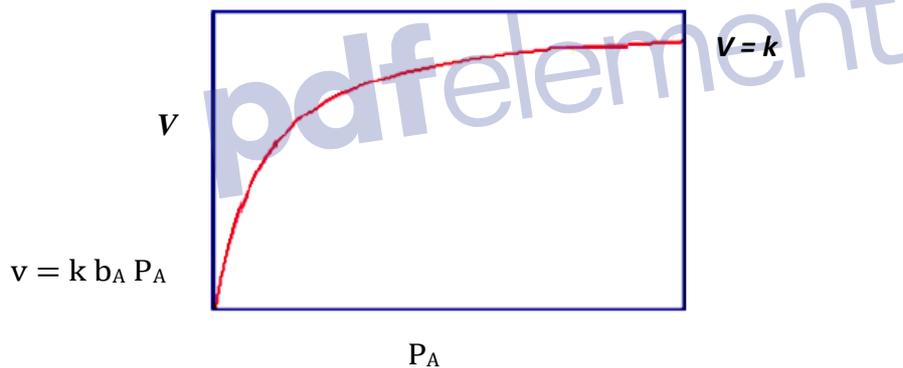
$b_A P_A \ll 1$  (pression faible)  $\theta_A = b_A P_A$  la vitesse s'écrit alors :  $v = k b_A P_A$

et on a une réaction d'ordre apparent 1 par rapport à A.

**2<sup>ème</sup> cas** : gaz fortement adsorbé :  $b_A P_A \gg 1$  (pression élevée)  $\theta_A = 1$  la vitesse s'écrit alors :

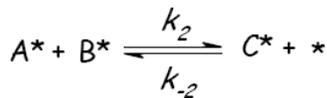
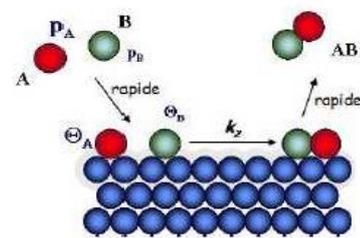
$v = k$  et on a une réaction d'ordre apparent égal à zéro : la surface du solide étant entièrement couverte, la pression n'a donc plus d'influence sur la vitesse.

**3<sup>ème</sup> cas** : gaz modérément adsorbé : la vitesse s'écrit alors :  $v = k P^n$  (Freundlich) et on a une réaction d'ordre n.



**I- 9- 4- Réaction bimoléculaire Gaz-solide : Modèle de Langmuir Hinshelwood**

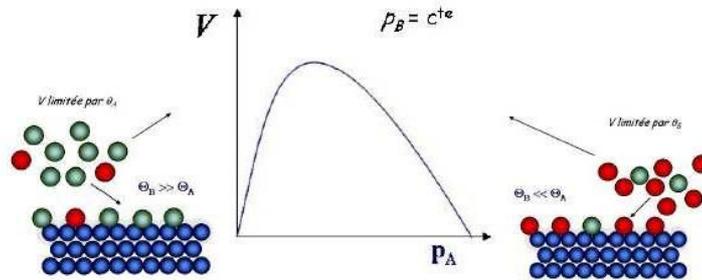
1<sup>ère</sup> possibilité : les deux gaz sont adsorbés, la vitesse est proportionnelle à chacune des portions de surface recouvertes par les gaz A et B (adsorption compétitive).



$$v = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (42)$$

Les gaz A et B sont fortement adsorbés :  $\theta_A + \theta_B = 1$

Cas limites



- Si le gaz A + fortement adsorbé que B :  $b_B P_B \ll b_A P_A$

$$v = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2} \quad (43)$$

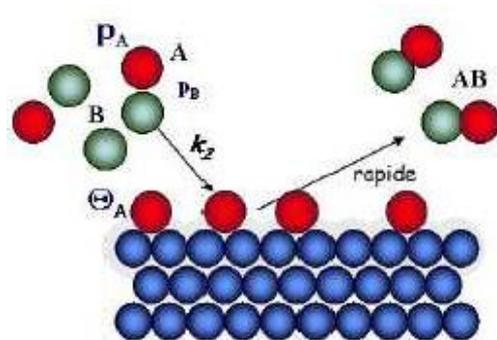
- et si  $b_A P_A \gg 1$  :

$$v = k \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \quad (44)$$

**I- 9- 5- Réaction bimoléculaire Gaz-solide : Modèle de Eley-Rideal (1943)**

Un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (adsorption non compétitive).

$$v = - \frac{dP_A}{dt} = k \theta_A P_B = k \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad (45)$$



Cas limites

- gaz A faiblement adsorbé

Si  $b_A P_A \ll 1$  :  $\theta_A = b_A P_A$

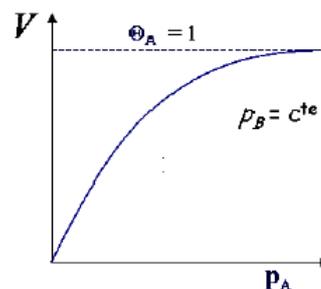
$$v = k b_A P_A P_B = k' P_A P_B$$

on a une réaction d'ordre apparent 2.

- gaz A fortement adsorbé

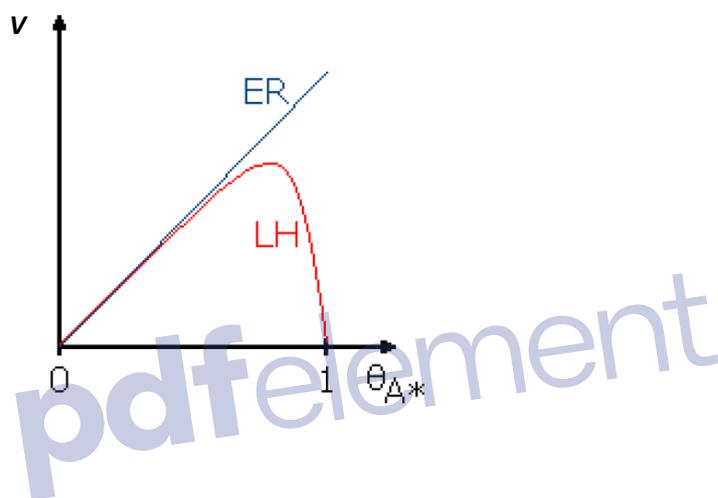
$\theta_A = 1$  et  $v = k P_B$

on a une réaction d'ordre apparent 0 en A et 1 en B.



**I- 9- 6- Langmuir-Hinshelwood vs Eley-Rideal**

On pourra distinguer les deux mécanismes quand la fraction recouverte par A,  $\theta_A$ , augmente, donc **aux fortes pressions de A.**



**I-10 - Exercices d'application**

**Exercice 1 :**

LANGMUIR indique les valeurs suivantes pour l'adsorption du méthane sur le mica à 90 K :

V/m (mm <sup>3</sup> /g)	85	80,4	75,9	71,6	67,9	64,2	61,2
P (bar)	13,4	11,1	9,6	8,55	7,4	6,68	5,85

Le volume du gaz adsorbé est toujours ramené dans les conditions normales de pression et de température.

-A partir de ces données, vérifier graphiquement la validité de l'isotherme de LANGMUIR pour le système donné.

**Exercice 2 :**

Le tableau suivant donne les résultats de l'adsorption du butane sur 1,876 g d'un intermédiaire solide à température et pression normales :

P (mmHg)	56,39	89,47	125,22	156,61	179,3	187,46
V (cm <sup>3</sup> )	17,09	20,62	23,74	26,09	27,78	28,3

- Calculer l'aire spécifique de l'intermédiaire solide par le méthode de B.E.T.

On donne :  $P_0 = 774,4$  mmHg à T.P.N

L'aire occupée par une molécule de butane est de  $44,6 \text{ \AA}^2$ .

**Exercice 3:**

Le tableau suivant donne la pression du gaz en fonction de la température pendant un processus d'adsorption sur la surface d'un corps solide. Sachant que la quantité adsorbée est la même tous les cas et vaut 32 ml par gramme de solide, calculer la chaleur isostérique d'adsorption.

T (°C)	0	5	10	15	20
P (mmHg)	10	14	19	26	35

**BIBLIOGRAPHIE**

1. S. Kouras, Chimie des surfaces et catalyse cours et exercices, (2018); 81p.
2. N. Buddy hewakandamby, A first course in fluid mechanics for engineers, bookboon.com, (2012).
3. C. E. Chitour, Physico chimie des surfaces, 2<sup>ème</sup> édition augmentée, Office des publications universitaires, Alger, (2004).
4. V. V. KIREV, Cours de chimie physique, édition de Moscou, (1975).
5. A. W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, New York, (1997).
6. P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, (1997).
7. S. Brunauer, The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press (1944).
8. International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Appl. Chem., **57**, 603, (1985).
9. B. Gilot, R. Guiraud, Cinétique et catalyse hétérogènes, Ellipses Edition Marketing S.A. (2004).
10. S. Kennouche, Cours de physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène (2016).