

I - Définition :

L'adsorption des gaz sur les solides est un phénomène de surface où les molécules de gaz se fixent sur la surface du solide ~~pour~~ pour équilibrer les forces des molécules de surface du solide qui se trouvent non équilibrées.

Dans ce cas le solide qui adsorbe est appelé un adsorbant et le gaz est appelé adsorbat.

Selon les interactions établies entre l'adsorbat (gaz) et l'adsorbant (solide). On distingue deux types d'adsorption.

* L'adsorption physique ou physisorption :

Dans ce cas les interactions entre les molécules du gaz et les molécules de surface du solide sont faibles (physiques), elles sont de type Van Der Waals.

* L'adsorption chimique ou chimisorption :

Dans ce cas les interactions entre le gaz et le solide sont fortes de type chimique tel que la mise en commun d' e^- .

Le phénomène inverse à l'adsorption est appelée désorption. L'adsorption des gaz se fait jusqu'à atteindre de l'équilibre.

La différence entre la physisorption et la chimisorption peut être donnée par d'autres caractéristiques résumées dans le tableau suivant :

Caractéristique	physisorption	chimisorption
Interactions Adsorbant/adsorbant	Faibles	Fortes
Chaleur d'adsorption	$\leq 10 \text{ kcal/mol}$	$> 10 \text{ kcal/mol}$
Température	Favorisée pour les faibles températures	Favorisée pour les fortes T
Spécificité	non spécifique	Spécifique
Individualité des molécules	Les molécules adsorbées gardent leur individualité	Les molécules adsorbées perdent leur individualité
Désorption	Facile à réaliser	Difficile

* Isothermes d'adsorption:

Dans le cas de l'adsorption des gaz sur les solides deux paramètres peuvent contrôler le phénomène qui sont la température et la pression. On peut étudier l'adsorption suivant la quantité adsorbée en fonction de la pression à température constante.

→ Déterminer l'isotherme d'adsorption

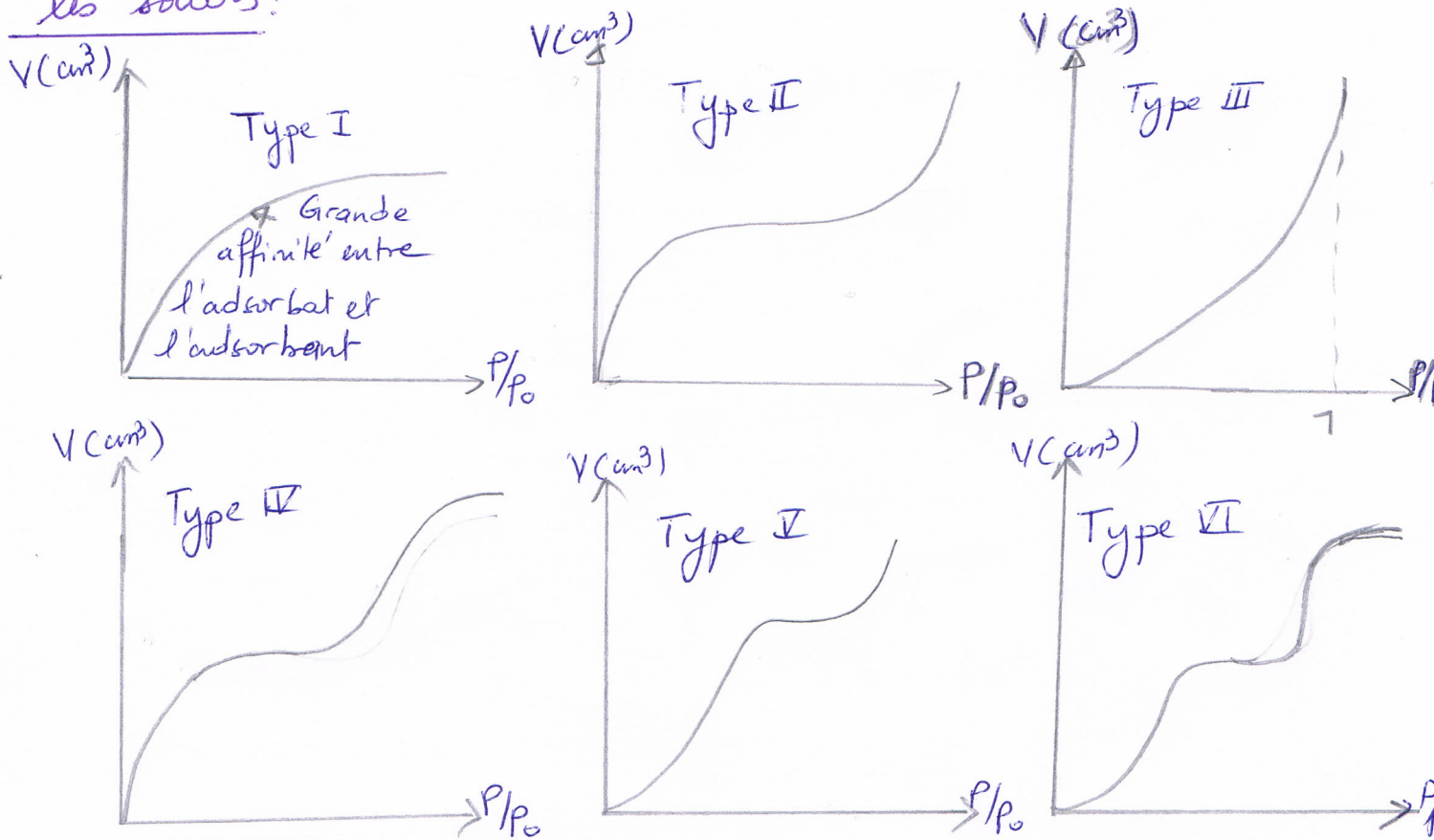
* En fonction de la température à pression constante

→ isotherme d'adsorption

Par le 1^{er} cas: isotherme d'adsorption on trace la courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression du gaz à l'équilibre expérimentalement, on a classé les isothermes en 5 types selon la classification de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

On ajoute un sixième type selon la classification de l'IUPAC (International Union of pure and Applied Chemistry).

* Les différents types d'isothermes d'adsorption des gaz sur les solides :

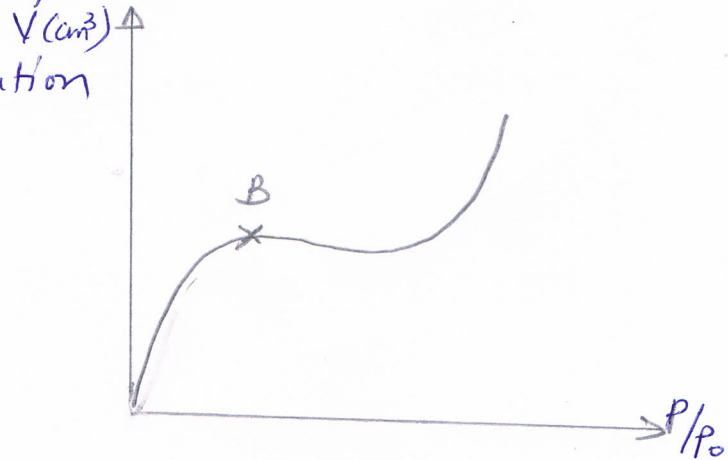


Selon la direction de la concavité de la courbe, on peut avoir une grande affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant (concavité vers le haut) l'affinité est ~~forte~~ forte, (concavité dirigée vers le bas), l'affinité est faible.

Type I: L'adsorption est en monocouche (une seule couche de gaz adsorbée), le solide dans ce cas est de faible porosité, ou c'est un solide microporeux $d < 25\text{\AA}$. La monocouche peut être adsorbée physiquement ou chimiquement.

Type II : C'est une adsorption en multicouche (plusieurs couches adsorbées) mais la première couche doit se former complètement, ensuite les autres couches pourront se former. Ce type d'isotherme est réalisé sur des solides non poreux ou dont $d > 500 \text{ \AA}$ (macro pores)

Le point B correspond à la formation de la 1^{ère} couche.



Type I, II, III et IV : Correspondent à des adsorption en multicouche (la formation des autres couches peut commencer même si la 1^{ère} couche n'est pas complètement formée).
 $25 < d < 500 \text{ \AA}$ (mésopores)

Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles, les autres ne le sont pas.

Réversible $\Rightarrow$ La désorption suit la même courbe

Irreversible $\Rightarrow$ " " ne suit pas " " "

Modèles mathématiques de l'adsorption :

Ce sont des équations mathématiques qui montrent comment varie la quantité adsorbée en fonction de la pression.

1. Modèle de Langmuir : Il décrit une isotherme où l'adsorption est en monocouche, il est donné par l'expression mathématique suivante :

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

ou :

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{aP}{1 + aP}$$

Pour la 1^{ère} formules

x : quantité adsorbée (g, mol, m³).

m : masse du solide utilisé (g).

a, b : constantes expérimentales qui ~~déterminent~~ dépendent de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que des interactions entre les deux.

P : Pression d'équilibre.

2^{ème} formule :

θ : taux de recouvrement

x : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à la pression P ($\frac{\text{mol}}{\text{g}}$, $\frac{\text{m}^3}{\text{g}}$ ou $\frac{\text{g}}{\text{g}}$).

x_m : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former entièrement la monocouche.

* Pour vérifier le modèle de Langmuir on trace :

$$\frac{1}{x/m} = f\left(\frac{1}{P}\right) \quad \text{1^{ère} formule.}$$

$$\frac{1}{x} = f\left(\frac{1}{P}\right) \quad \text{2^{ème} formule}$$

Si une adsorption suit le modèle de Langmuir :

- Adsorption en monocouche.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- La chaleur d'adsorption Q ne dépend pas de θ .

2. Modèle de Freundlich:

C'est un modèle statistique empirique, il est donné par la relation mathématique suivante:

$$\boxed{\frac{x}{m} = k \cdot P^n}$$

x : la quantité de gaz adsorbée sur le solide ($m^3, \text{mol}, \text{cm}^3$)

m : masse de l'adsorbant

P : Pression du gaz à l'équilibre

k et n : constantes expérimentales

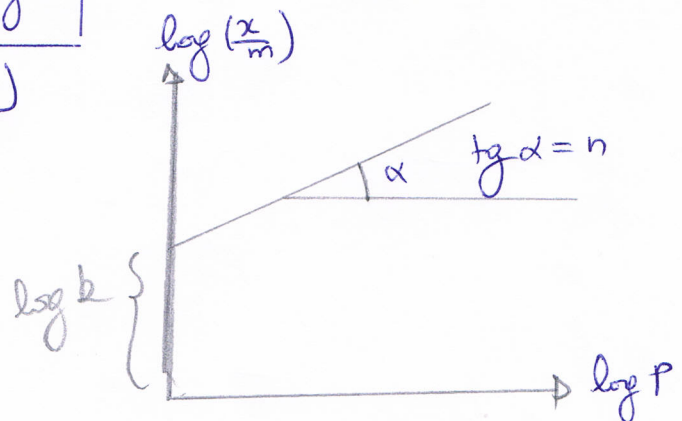
$$n < 1$$

Pour vérifier le modèle de Freundlich, on fait une linéarisation de l'équation principale:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(k P^n)$$

$$\boxed{\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + n \log P}$$

On trace $\log\left(\frac{x}{m}\right) = f(\log P)$



3. Modèle de BETs:

Il est applicable dans le cas d'une adsorption en multicouche.

Le mot BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'équation mathématique de ce modèle est donnée comme suit:

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

V : volume de gaz adsorbé

P : Pression du gaz à l'équilibre

P_0 : Pression saturante du gaz (caractéristique physique du gaz).

V_m : Volume ~~adsorbé~~ adsorbé nécessaire à formation totale de la monocouche.

C : constante de la quantité de chaleur dégagée pour l'adsorption de la monocouche

$$C = e^{(Q_1 - L)}$$

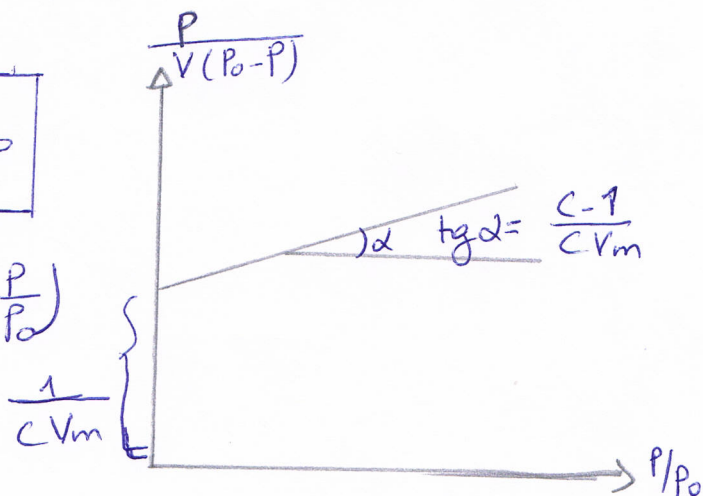
Q_1 : chaleur d'adsorption pour la 1^{ère} couche

L : chaleur latente de liquéfaction du gaz pour vérifier si l'isotherme d'adsorption ^{est} selon le modèle de BET.

L'équation du modèle de BET est linéarisée comme suit:

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

On trace: $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$



Remarque: L'équation de BET est vérifiée pour

$0,05 < P/P_0 < 0,35$ en général.

* Surface spécifique du solide:

Dans l'adsorption, la surface spécifique est la surface du solide accessible aux molécules d'un gaz

Elle est exprimée en $m^2/g \text{ solide}$.

Pour déterminer sa valeur, on utilise l'adsorption physique des gaz sur le solide. La méthode généralement utilisée est appelée méthode de BET.

Il faut que le gaz pénètre dans tous les pores pour pouvoir mesurer la surface totale.

Elle est calculée par la formule suivante:

$$S_p = \frac{x_m}{m} \cdot N \cdot a_m$$

Si la quantité adsorbée est en volume

V_m : Déterminé dans les conditions normales T, P ($0^\circ C, 1 \text{ atm}$).

V_m : volume nécessaire pour la formation de la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot g^{-1}$).

a_m : l'aire moléculaire du gaz utilisé (m^2)

x_m : quantité du gaz adsorbé nécessaire pour former la monocouche ($g/g \text{ solide}$).

m : masse molaire du gaz