

#### **4.1. Définition de l'adsorption :**

L'**adsorption** est un phénomène de surface où il y a fixation ou bien accumulation des molécules de substance (gaz ou liquide) à la surface d'un solide.

Le solide est appelé **adsorbant** et la substance qui s'adsorbe est l'**adsorbat**.

La **désorption** est le phénomène inverse de l'adsorption, elle consiste à libérer les molécules de la substance retenues par adsorption à la surface d'un solide.

#### **4.2. Types d'adsorption :**

Il convient également de distinguer l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption selon la nature de l'interaction adsorbant/adsorbat.

**\*Adsorption chimique :** Elle s'effectue avec une formation d'une **liaison chimique** (covalente ou ionique) entre les molécules de l'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption chimique est de 20 à 50 kcal.mol<sup>-1</sup>. Elle est spécifique et non réversible.

**\*Adsorption physique :** Le processus intervient les forces intermoléculaires physiques de type **Van Der Waals**. La chaleur d'adsorption physique est inférieure à 1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Elle est non-spécifique et réversible.

#### **4.3. Forces de Van der Waals**

Les forces de van der Waals sont dues à l'interaction entre dipôles permanents des molécules ou des dipôles induits par interactions à courtes distances et peuvent être décomposées en trois termes différents.

##### **a) Force de Keesom**

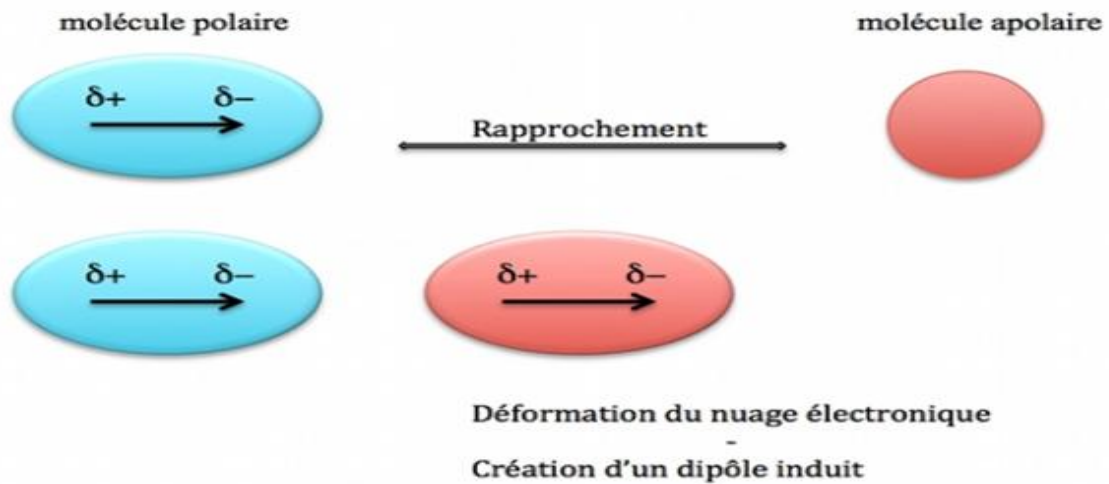
Elle résulte de l'interaction entre dipôles électriques permanents et n'a donc lieu qu'entre molécules polaires.



**Figure 1. Force de Keesom : dipole permanent/ permanent**

##### **b) Force de Debye**

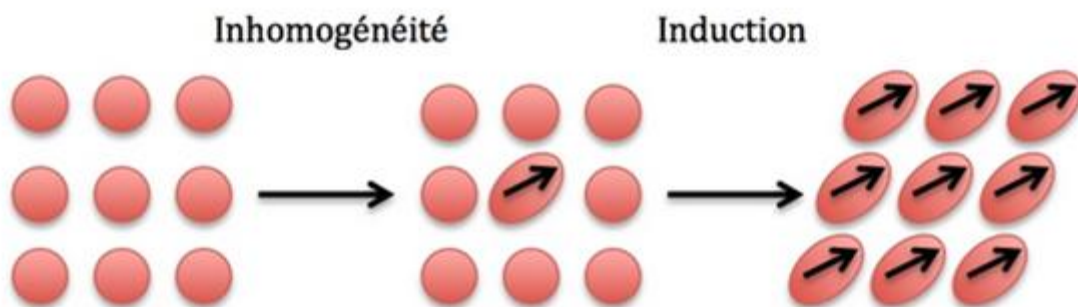
Elle provient de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Cette interaction peut avoir lieu entre une molécule polaire et une autre qui peut être polaire ou apolaire. Tout atome ou molécule est polarisable c'est-à-dire que son nuage électronique se déforme suite à la présence d'un champ électrique. Ce champ électrique est créé par le dipôle permanent de la molécule polaire qui induit un dipôle au niveau de l'autre molécule.



### Figure 2. Force de Debye : dipole permanent/ induit

### c) Force de London

Elle traduit l'interaction entre deux dipôles induits. Une légère répartition inhomogène du nuage électronique dans une molécule va créer un dipôle induit qui va lui même entraîner la création d'un dipôle induit sur la molécule voisine. Cette interaction est prépondérante lorsqu'elle a lieu entre molécules apolaires.



**Figure 3. Force de London : dipole induit/ induit**

#### **4.4. Chaleur d'adsorption**

La chaleur d'adsorption est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique). Cette grandeur peut être calculée par la **formule de Clapeyron** :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{\Delta V.T} = \frac{\Delta H_{ads}}{(V_{gas} - V_{adsorbat}) T}$$

$V_{\text{gaz}}$  : volume du gaz en phase gazeuse

$V_{\text{adsorat}}$  : volume de gaz adsorbé

À l'équilibre :  $V_{\text{gaz}} \gg V_{\text{adsorbat}}$ , d'où :  $\Delta V = V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}} \approx V_{\text{gaz}}$

L'équation se réduit à :  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{V_{gaz} \cdot T}$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par :  $V_{gaz} = \frac{R.T}{P}$

On obtient :  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ads} \cdot P}{R \cdot T^2} \rightarrow \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{dT}{T^2}$

Avec :

$\Delta H_{ads}$  : chaleur d'adsorption.

R : constante des gaz parfaits.

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\int \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \int \frac{dT}{T^2} \Longrightarrow \ln P = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Si l'on trace le graphe  $\ln P = f(1/T)$  on obtient une droite de pente négative  $(\frac{-\Delta H_{ads}}{R})$ .

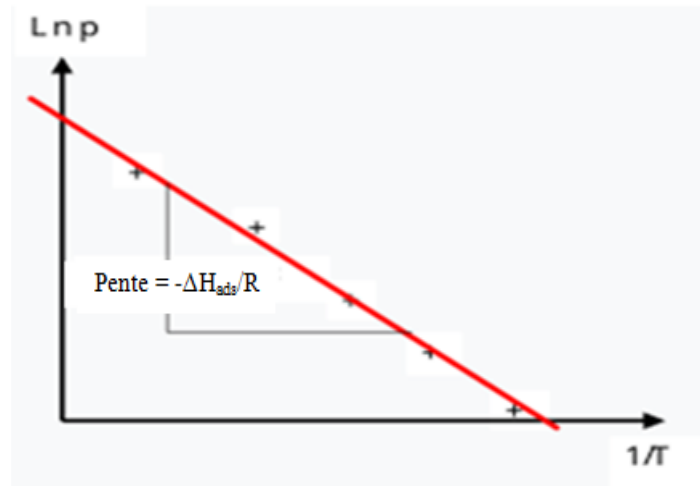


Figure 4. Détermination de la chaleur d'adsorption.

#### 4.5. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la **quantité adsorbée** en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ) (ou la pression d'équilibre ( $P$ )) à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types.

##### - Isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des adsorbants **microporeux**. Le diamètre moyen des pores de l'adsorbant est de même ordre de grandeur des dimensions d'une molécule d'adsorbat : les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque l'adsorbant adsorbe une seule couche d'adsorbat (adsorption chimique).

##### - Isotherme de type II

Cette isotherme montre une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée passant d'un remplissage monocouche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isothermes obtenu avec des adsorbants **non poreux** ou **macroporeux**.

##### - Isotherme de type III

Cette isotherme correspond à des adsorbants **non poreux** ou **macroporeux**. Elle indique la formation de multicouches avant même que la surface de l'adsorbant ne soit recouverte d'une

monocouche (Elle est caractérisée par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant). La surface de l'adsorbant est hétérogène et l'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.

#### - Isotherme de type IV

Cette isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions. Un palier de saturation est toutefois observé aux pressions élevées. Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants **mésoporeux**. Généralement l'adsorption n'y est pas réversible, et on observe une hystérésis entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption.

#### - Isotherme de type V

Cette isotherme est caractérisée par de faibles interactions adsorbant-adsorbat avec présence d'hystérésis. Elle est obtenue avec les adsorbants **mésoporeux**.

#### -Isotherme de type VI

Ce type d'isotherme en **escalier** est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes (un grand nombre de sites d'adsorption ont la même énergie).

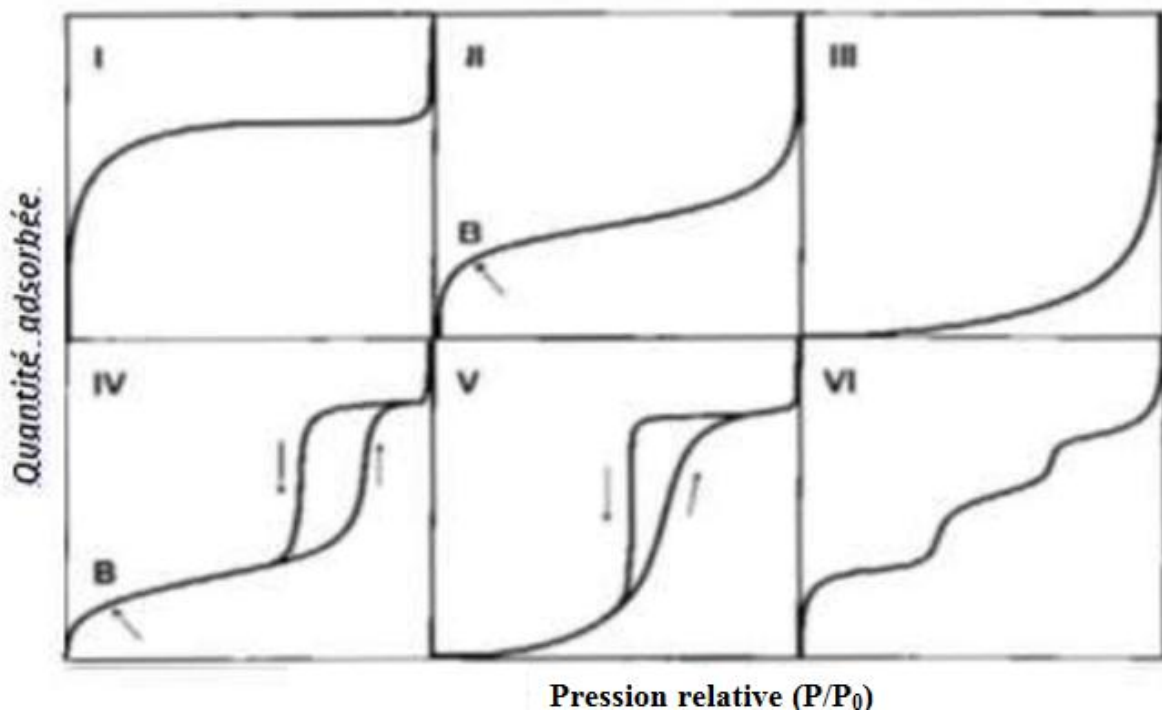


Figure 5. Différents types isothermes d'adsorption

#### 4.6. Modèles d'isothermes d'adsorption :

##### a) Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- La surface du solide est uniforme, tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées à la surface.

-L'adsorption se produit en monocouche.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie :

$$V = \frac{V_m \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$$

$V$  : Volume du gaz adsorbé par quantité d'adsorbant.

$V_m$ : Volume maximal adsorbable correspondant au recouvrement par une couche monomoléculaire d'adsorbant sur toute la surface accessible d'adsorbant.

$P$  : Pression du gaz.

$b = \frac{K_{ads}}{K_{dés}}$  : Coefficient d'adsorption (c'est une constante d'équilibre qui indique l'affinité de l'adsorbant envers la surface d'adsorbant (capacité d'adsorption à la saturation)).

$k_{ads}$  et  $k_{dés}$  : Constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \cdot \frac{1}{P}$$

Le tracé de :  $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P}\right)$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m}$  et de pente  $\frac{1}{b \cdot V_m}$  ce qui permet de déterminer les constantes  $b$  et  $V_m$ .

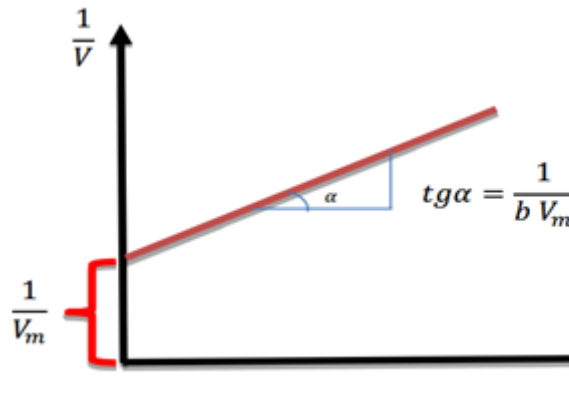


Figure 6. Représentation linéaire du modèle de LANGMUIR.

### **b) Modèle de Freundlich :**

En 1962, Freundlich a proposé un modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il peut être décrit par l'équation :

$$V = K_F \cdot P^{1/n}$$

Avec :

$V$  : Volume du gaz adsorbé par quantité d'adsorbant.

$P$  : Pression du gaz.

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Des valeurs de  $n > 1 \Rightarrow n \in [2 - 10] \Rightarrow$  On a une adsorption favorable.

Des valeurs de  $n < 1 \Rightarrow$  on a une faible adsorption.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique (forme linéaire), soit :

$$\ln V = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P$$

Ainsi, si l'on porte  $\ln V$  en fonction de  $\ln P$ , on doit obtenir une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

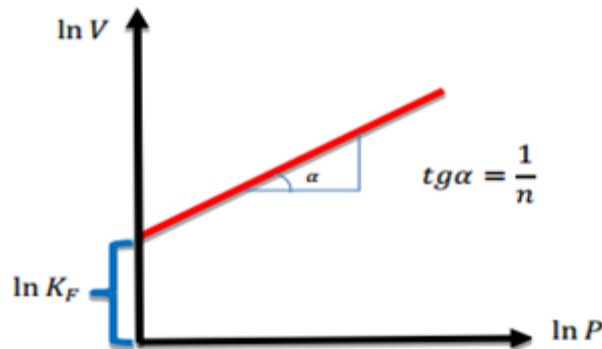


Figure 7. Représentation linéaire de l'isotherme de FREUNDLICH.

### c) Modèle de B. E. T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les hypothèses de cette isotherme reposent sur :

\* Formation de multicouches.

\* La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

\* Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.

L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[ 1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

Avec :

$P$  : Pression du gaz.

$P_0$  : Pression de vapeur saturante (pression de liquéfaction).

$P/P_0$  : Pression relative (Pression réduite).

$V$  : Volume du gaz adsorbé par quantité d'adsorbant.

$V_m$  : Volume maximal adsorbable

$C$  : Constante de BET (est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée).

L'équation de B.E.T peut s'écrire sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{v \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{v_m \cdot C} \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Cette équation est en général valable dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$  où l'on obtient une droite en traçant :  $\frac{1}{v \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = f(P/P_0)$  d'ordonnée à l'origine  $\left( \frac{1}{v_m C} \right)$  et de pente  $\left( \frac{C-1}{v_m C} \right)$  qui

permettent d'évaluer le volume  $V_m$  qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté et  $C$  est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = e^{\frac{\Delta H_{\text{Ads}} - \Delta H_{\text{Liq}}}{R \cdot T}}$$

$\Delta H_{ads}$  : est la chaleur d'adsorption de la première couche

$\Delta H_{Liq}$  : est la chaleur de liquéfaction (condensation).

$R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  représente la température de l'adsorption en *Kelvin*.

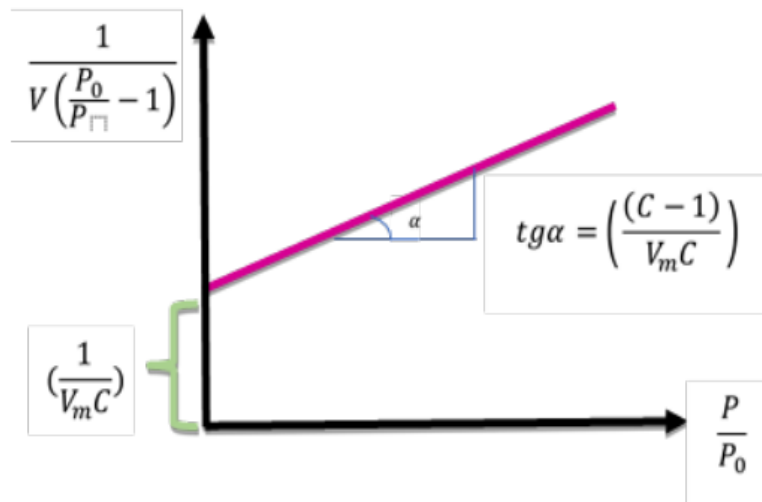


Figure 8. Représentation linéaire de l'isotherme de B.E.T.

#### d) Modèle de Temkin :

TEMKIN suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Temkin peut être décrite par l'équation suivante :

$$\theta = A \cdot \ln(B \cdot P) = A \cdot \ln B + A \cdot \ln P$$

Où :

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$A$  et  $B$  : sont des constantes d'ajustement.

$P$  : est la pression du gaz.

#### \* Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est la fraction de la surface de l'adsorbant recouverte par l'adsorbat.

$$\theta = N_{ads}/N_m$$

$N_{ads}$  : nombre de molécules adsorbées

$N_m$  : nombre maximal de molécules pouvant être adsorbées

#### 4.7. Evaluation de la surface spécifique :

Par définition, la **surface spécifique** appelée aussi « **Aire massique** » représente la surface totale par unité de masse et on l'exprime généralement en **m<sup>2</sup>/g**.

La surface spécifique est obtenue par l'équation :

$$S = \frac{V_m}{V_M} \cdot \sigma \cdot N_A \cdot 10^{-20}$$

Où :

$V_m$  : volume d'une monocouche de gaz adsorbé (cm<sup>3</sup>/g).

$V_M$  : volume molaire des gaz parfaits dans les conditions normales de température et de pression ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). ( $V_M = 22,4 \text{ L/mol} = 22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

$\sigma$  : surface d'une molécule de gaz ( $\text{\AA}^2$ ). ( $1 \text{ \AA}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$ )

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$$S = \frac{N_A \cdot 10^{-20}}{V_M} \cdot V_m \cdot \sigma \longrightarrow S = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-20}}{22400} \cdot V_m \cdot \sigma$$

On obtient :

$$S = 0.269 \cdot V_m \cdot \sigma \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

#### 4.8. Détermination du rayon des pores

**Kelvin** montre qu'il y a condensation (liquéfaction) de l'adsorbat à une pression **P** inférieure à la pression de liquéfaction (pression de vapeur saturante) **P<sub>0</sub>**. Les pressions **P** et **P<sub>0</sub>** sont reliées par la relation :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_{l,mol}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r}$$

Avec :

$\gamma$  : est la tension superficielle du liquide

$V_{l,mol}$  : est le volume molaire du liquide ( $V_{l,mol} = M/\rho_l$ ).

**r** : est le rayon des pores

**R** : est la constante des gaz parfaits

**T** : est la température en Kelvin

Le rayon des pores peut être aussi évalué par des mesures de porosimétrie au Mercure en utilisant la **loi de Jurin**, soit :

$$r = + \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{P}$$

Avec :

**r** : est le rayon des pores

$\gamma$  : est la tension superficielle du liquide (Mercure)

$\theta$  : est l'angle de contact du Mercure (proche de  $140^\circ$ )

**P** : est la pression exercée

La porosité est classifiée en trois catégories qui sont selon l'IUPAC :

- **Macropores** :  $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$  ( $500 \text{ \AA}$ ) ( $d_{\text{pore}}$  : est le diamètre des pores)
- **Mésopores** :  $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- **Micropores** :  $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$