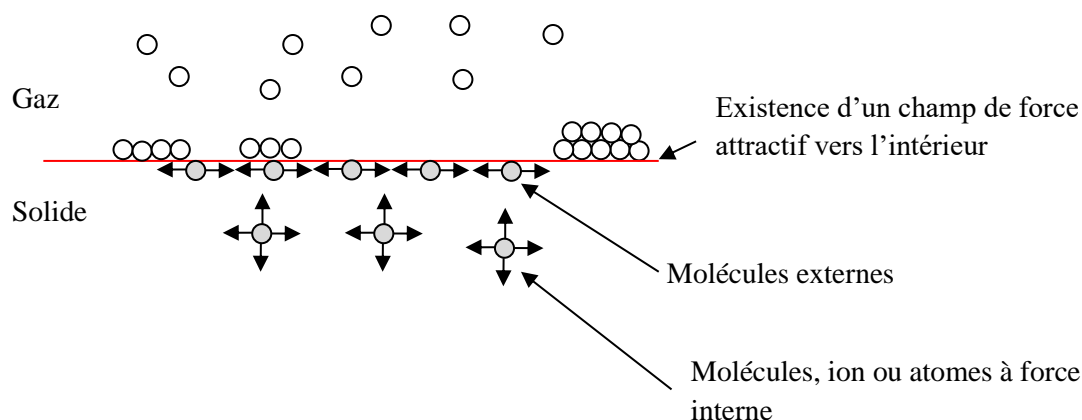


- Types d'adsorption et leurs caractéristiques
- Chaleur d'adsorption
- Adsorption Physique
- Isothermes d'adsorption : Classification
- Modèles des isothermes d'adsorption

### 1-Généralités sur le type d'adsorption et ses caractéristiques :



Les molécules, ions ou atomes de la couche superficielle sont soumises à des forces dissymétriques. Il en résulte un champ de force attractif vers l'intérieur.

En conséquence : il y a attraction des molécules d'un gaz ou d'un liquide par la surface solide (fixation) : c'est le phénomène d'adsorption.

L'adsorption est donc le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé **adsorbât**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : **adsorption physique** ou **physisorption** et **adsorption chimique** ou **chimisorption**.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la

structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique et par conséquent **seule l'adsorption physique sera abordée dans cet article.**

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les **chaleurs d'adsorption** qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

En résumé, on distingue deux catégories de forces attractives :

- Forces de nature physique : forces de Van Der Waals

Ces forces ne détruisent pas l'intégrité de la molécule adsorbée et correspondent à des énergies faibles.

- Forces de nature chimique : responsable de liaison chimique entre atomes ou ions.

Ces forces détruisent l'individualité des molécules. Les énergies mises en jeu sont alors élevées.

$$(*) \vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}\phi}$$

C : constante de proportionnalité qui est la somme de trois effets :

Effet ou potentiel d'orientation de Keesom :

Attraction entre dipôles permanents et l'énergie potentielle

$$U_0 = -\frac{\mu^4}{3\Gamma^6} \frac{1}{KT} \mu : \text{Moment dipolaire}$$

Effet ou potentiel d'induction de Debye :

Attraction entre dipôle permanents et dipôle induit (du fait de la polarisabilité des molécules).

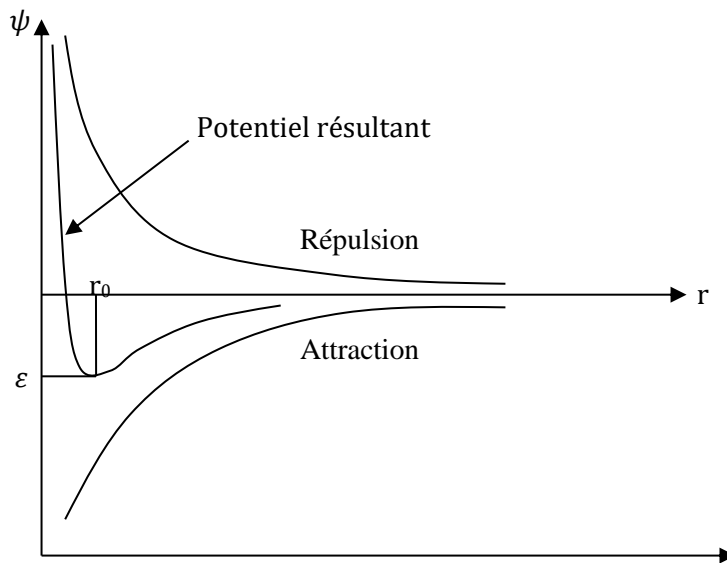
$$U_i = -\frac{\mu^4}{3\Gamma^6} \alpha \quad \alpha : \text{Polarisabilité}$$

Effet ou potentiel de dispersion de London

Certaines molécules symétriques comme par exemple  $\text{CCl}_4$  peuvent avoir des  $\mu$  instantanés

$$\text{et } U_d = -\frac{3}{4} h\nu_0 \frac{\alpha^2}{\Gamma^6} \quad \nu_0 : \text{fréquence fondamentale de vibration.}$$

$\psi_r$  : N'est important que lorsque r est petit,  $10 \leq r \leq 16$  (souvent  $r=12$ )



Exemple : Adsorption de  $\text{H}_2$  sur  $\text{Ni}$

L'hydrogène se dissocie avant de s'absorber sur le  $\text{Ni}$

Adsorption de Na (vapeur) sur le tungstène, il y'a transfert d'électrons

**Remarque** : Les forces de V.D.W dérivent d'un potentiel (\*)

$$\psi = \psi_a + \psi_r = -\frac{C}{\Gamma^6} + \frac{B}{\Gamma^n}$$



Dans l'adsorption chimique, il y'a formation de liaisons chimiques de type covalentes ou avec un caractère ionique plus ou moins prononcé (on touche l'intégrité de la molécule).

(\*) $\Delta H_{ads} < 0$  en effet, s'il ya adsorption spontanée

$\Delta G < 0$  , et l'entropie  $\Delta S < 0$  (car le système devient ordonné)

Or  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta H < 0$

D'une façon générale, l'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur (processus exothermique) la chaleur dégagée peut être faible ou forte selon le type d'adsorption.

$\Delta H_{ads} \text{ (chimique)} > \Delta H_{ads} \text{ (physique)}$

Expérimentalement, il est fréquemment possible de distinguer entre les deux types d'adsorptions en utilisant ces critères suivants :

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison entre Gaz et solide	Physique (VDW)	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\sim 5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$	$\sim 10 \text{ Kcal. mol}^{-1}$
Température du processus	Basse	élevée
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique

Dès que  $\Delta H_{ads} > 10 \text{ kcal. mol}^{-1}$  l'adsorption est chimique. Tout solide a une certaine affinité pour tout gaz

## 2- Chaleur d'adsorption :

Le processus d'adsorption est exothermique  $\Delta H_{ad} < 0$

La chaleur d'adsorption peut être obtenue soit par des mesures calorimétriques, soit par un calcul basé sur les isothermes d'adsorption.

D'après la relation de Clapeyron : L'équilibre

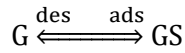
$$L \rightleftharpoons v \quad \text{à } T \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

P : pression de vapeur saturante.

$\Delta H_v$  : Enthalpie de vaporisation.

Le processus d'adsorption est réversible, il est comparable au processus de vaporisation.  $L \rightleftharpoons vD$  après la relation de van der Waals on a :

L'isotherme d'adsorption correspond à l'équilibre



$$\text{On a } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{des}}}{RT^2} = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

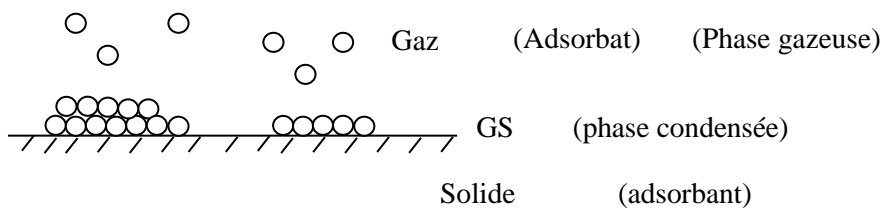
Dans un domaine de température  $[T_1, T_2]$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

➤ Chaleur Intégrale différentielle :

$\Delta H \cong 10^\circ\text{C}$  Dans un domaine de T petit. Pour qu'on puisse supposer  $\Delta H$  comme constante

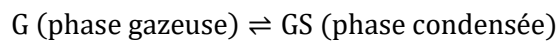
### 3-Adsorption Physique



La quantité x du gaz adsorbée (fixée) par m gramme de solide dépend de T et P

La courbe  $\frac{x}{m} = f(p)$  à T donnée s'appelle : isotherme d'adsorption

Cette isotherme correspond à l'équilibre thermodynamique



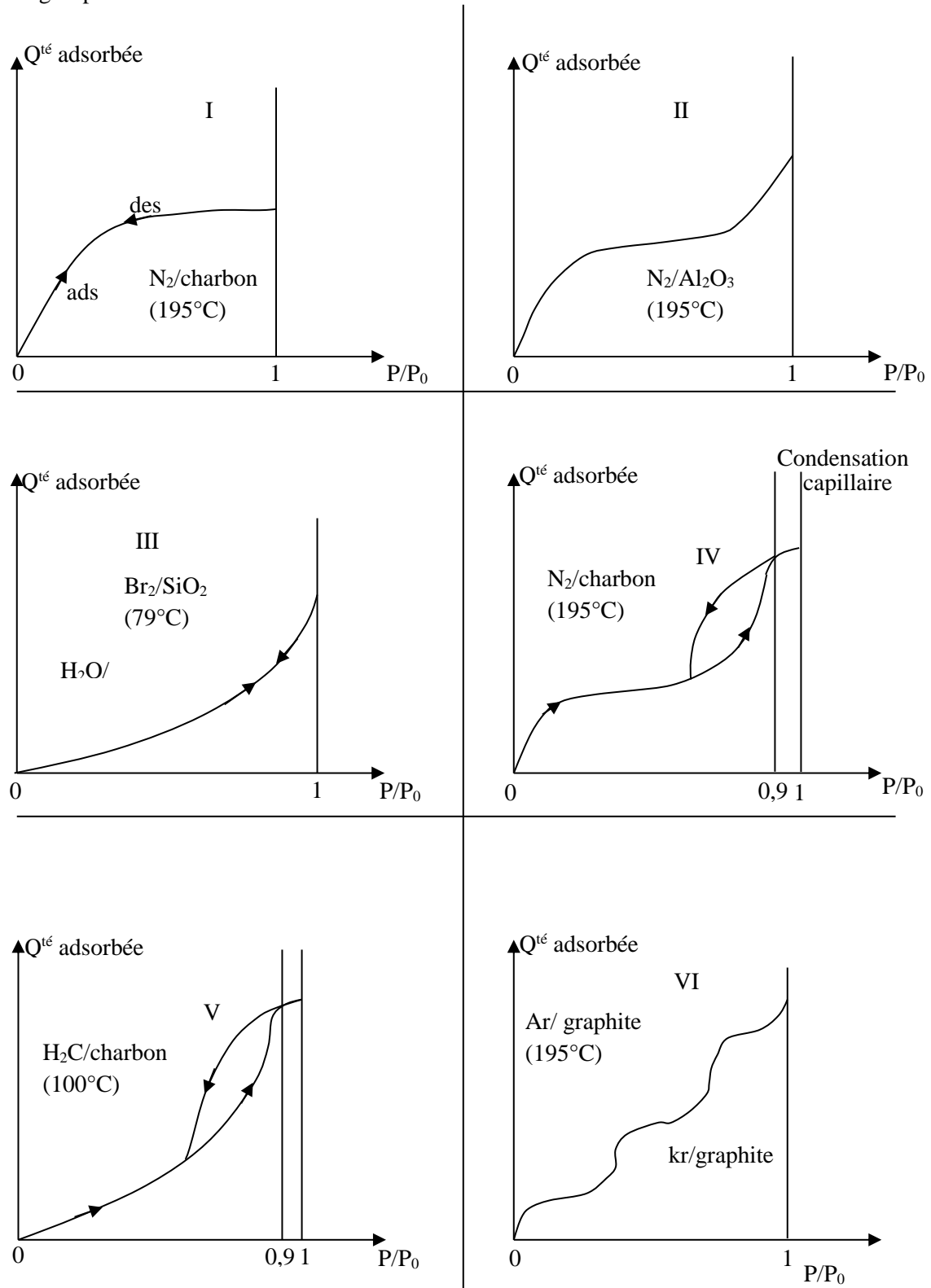
Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par trois techniques expérimentales :

- Gravimétrique
- Chromatographique
- Manométrique (Volumétrique)

#### 4- Isothermes d'adsorption : Classification

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

L'examen d'un grand nombre de résultats expérimentaux permet de classer les isothermes en six groupes



**Isotherme du type I** : représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée sur un solide non poreux ou microporeux ( $\phi_p < 20\text{\AA}$ )  $\phi_p$  : diamètre des pores.

Dans les autres cas, il y'a formation de couches polymoléculaire.

**Isotherme du type II** : il y'a apparition d'une couche polymoléculaire une fois que la couche monomoléculaire est formée. Elle se rencontre très fréquemment sur un solide peu poreux ( $\phi_p > 500\text{\AA}$ ).

**Isotherme du type III** : elles se rencontrent rarement.

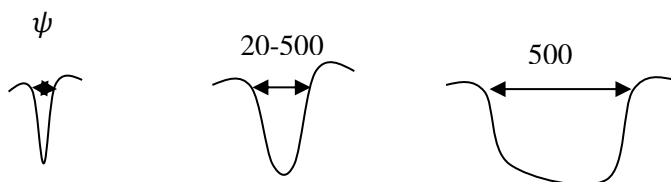
Elle indique la formation d'une couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire.

C'est le cas où la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses ( $\phi_p > 500\text{\AA}$ ).

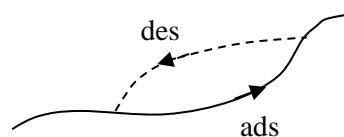
Les isothermes I, II et III sont réversibles c.à.d. que la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

Isotherme du type IV et V :

L'isotherme du type IV est très fréquente, alors que celle du type V est très rare.

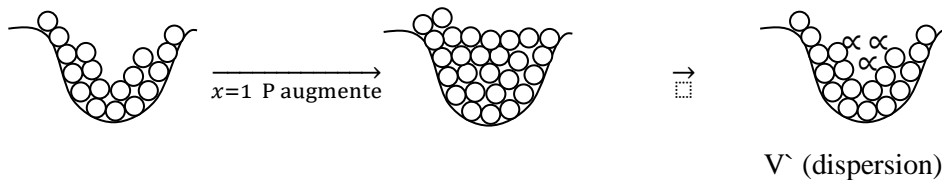


Les isothermes du type IV et V s'obtiennent avec des gaz facilement liquéfiables et sur des solides dont  $\phi_p/20\text{\AA} < \phi_p < 500\text{\AA}$  aux pressions élevées  $0,4 < \frac{P}{P_0} < 0,9$ , le chemin de la désorption ne coïncide pas avec celui de l'adsorption. C'est le phénomène **d'hystérésis**.



La surface du solide retient des molécules d'adsorbats lors de la désorption.

En désorption : la quantité adsorbée est  $V^*$  désorption à la même pression  $x = \frac{P}{P_0}$  ( $V^* > V$ ). Les molécules sont retenues par la surface du solide. Et la quantité retenues est  $V^* - V$



$\alpha$ : molécules retenues

### Isotherme De Type VI :

Cas très rare, rencontré lors de l'adsorption d'un gaz rare ou de méthane sur le graphite.

Remarque : le domaine de pression :

- $0 < \frac{P}{P_0} < 0,4$  : détermine la surface du solide
- $0,4 < \frac{P}{P_0} < 0,9$  : détermine la porosité du solide

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants.

## **5- Modèles des isothermes d'adsorption**

### **4.1. Modèle de Langmuir**

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir :

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{x}{xm}$$



avec  $x_m$  la quantité d'adsorption maximale en monocouche,  $b$  la constante de Langmuir et est lié à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E$  caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

Le modèle de Langmuir décrit les **isothermes d'adsorption de type I** avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une **surface d'adsorption énergétiquement homogène**.

#### 4.2. Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un **adsorbant avec des surfaces hétérogènes**, on peut utiliser le modèle de Freundlich :  $x/m = k C^n$

$x/m$  : représente la quantité de l'adsorbât adsorbé par unité de masse de l'adsorbant

$C$  : représente la concentration à l'équilibre exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$

$k$  et  $n$  sont des constantes avec  $n$  une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

#### 4.3. Modèle de BET

Les modèles mentionnés précédemment décrivent uniquement les isothermes d'adsorption de type I. Les **isothermes d'adsorption de type II et III** peuvent être décrites par une théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller, basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient :

$$V = \frac{V_m C x}{(1 - x)(1 + (c - 1)x)}$$

$V$  : Volume adsorbé à la pression d'équilibre  $P$

$V_m$  : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

$$x = \frac{P}{P_0}$$

$P$  : pression du gaz obtenue à l'équilibre

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

$C$  : constante BET,  $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$  où  $E_1$  et  $E_L$  sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbât.

La transformée linéaire de l'équation permet de déterminer  $V_m$  et  $C$

$$\frac{x}{c(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} x + \frac{1}{V_m C} = A x + B$$

(10)

Le modèle de BET est utile pour décrire les systèmes gaz adsorbant avec condensation capillaire dans les pores dont la distribution des tailles conduit généralement à des isothermes d'adsorption de type II ou III.

Le modèle de BET est aussi couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche  $nm$  à partir d'une isotherme d'adsorption, généralement obtenue avec l'azote à une température cryogénique ( $T = 78 \text{ K}$ ) ; la surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbant recouvrent complètement la surface solide. Notons que, dans cette condition, une surface de  $0,162 \text{ nm}^2$  est utilisée pour une molécule d'azote.

### Conséquence : Détermination de l'aire spécifique

Lorsque la surface  $A$  du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît :

— la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ; peut être appelée **capacité monomoléculaire** et l'aire  $\sigma$  ( $\text{\AA}^2$ ) occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

On peut alors écrire :  $a \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{N \sigma}{m_s}$

$N$  : Nombre de molécules nécessaire pour former la monocouche,

$\sigma$  : l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire,

$m_s$  : masse de l'adsorbant,