

L'adsorption : ça sert à quoi ?

L'adsorption peut être le principe de base de procédés de séparation.

Deux objectifs principaux peuvent être poursuivis : le fractionnement d'un mélange comportant des fractions importantes de constituants adsorbables ou la purification d'un mélange contenant quelques constituants adsorbables en faible quantité.

Remarque : Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

II.1-Définition

Le phénomène d'adsorption est à chaque fois qu'un gaz est en contact avec une surface solide. L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les molécules de la phase gazeuse sont alors plus au moins retenues par les atomes superficiels du solide et se concentrent, en conséquence, à sa surface. L'adsorption a pour conséquence la diminution de l'énergie libre de surface du solide, car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus.

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.

II.2-Adsorption des gaz : Types d'adsorptions

Selon la nature des forces entrant en jeu dans les phénomènes d'adsorption, on peut distinguer deux classes :

□ **Adsorption physique**, où les forces sont **les liaisons de Van Der Waals**. Cette adsorption correspond en général à une énergie d'adsorption relativement faible.

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que **les forces de Van der Waals**.

□ **Adsorption chimique**, où les forces mises en jeu sont des liaisons plus énergiques, atomiques ou ioniques. L'adsorption chimique est en général plus exothermique.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

-**La rapidité** dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.

-**Une chaleur d'adsorption** sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

-**Une réversibilité** relativement facile et une absence de spécificité. Adsorption chimique (ou chimisorption) C'est une adsorption du type chimique, est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole.

La chimisorption se caractérise par :

-**Un équilibre** long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

-**Une augmentation** de la quantité de matière adsorbée avec la température.

-**Une chaleur dégagée** durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

-**La non-réversibilité.**

-**Une spécificité** marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

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.

Distinction entre

Physisorption : Forces de van der Waals , $\Delta H_{ad} = 10$ kJ/mol , Interactions à longue distance , Pas de modification de liaisons chimiques (sans modification de la structure moléculaire) et est parfaitement réversible. , Adsorption multicouches possible.

Des adsorbants comme le silicagel peuvent adsorber l'humidité ambiante pour assécher une atmosphère :



Chimisorption : Formation de nouvelles liaisons chimiques (il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat) le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent

irréversible. $\Delta H_{ad} \cong 100-200 \text{ kJ/mol}$, Différents sites d'adsorption, Couche mono moléculaire au plus

-On s'intéresse à la quantité de molécules adsorbées, par chimisorption ou par physisorption, à l'équilibre, en fonction de la pression p , à T constante: isothermes d'adsorption.

Isotherme d'adsorption : l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toutes les valeurs de p comprises entre 0 et p° (pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T).

II.3-Etude Thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable :

la variation d'enthalpie libre du système est **négative**. De manière globale, l'adsorbant n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption et sa variation **d'entropie est négligeable** tandis que l'adsorbat se structure à la surface du solide et **sa variation d'entropie est négative**. De plus, l'adsorption est un **phénomène exothermique** : la variation **d'enthalpie du système est négative**. Cette enthalpie est généralement décomposée selon deux termes : un terme de sorption (adsorption ou désorption suivant l'opération étudiée) des molécules d'adsorbat sur la surface solide et un terme de condensation de ces mêmes molécules après adsorption (ou évaporation à la désorption).

II.4-La 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.

II.5-Phénomènes d'hystérésis : Porosité

Qu'est-ce qu'un pore ?

Un pore est une cavité fermée ou ouverte et plus profonde que large. La largeur d'un pore est sa dimension la plus faible ou limitant.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ (500Å)

Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$

Nanopores : $0,3 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 10 \text{ nm}$

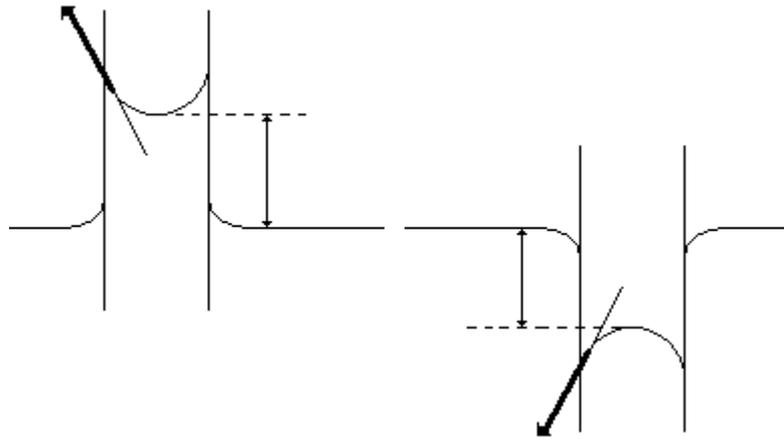
Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Avec un appareil de mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz on peut déterminer les micropores et les mésopores. Avec le porosimètre à mercure, on peut déterminer des pores

de 2 nm à 1 μm. Enfin, on définira la texture : qui est l'arrangement géométrique des particules et des pores dans un grain.

II.6-loi de Kelvin, volume poreux

Soit un tube, dont la mouillabilité est définie par un angle θ . Mis en contact avec un liquide, ce tube exerce sur lui une attraction qui le fait monter, en cas de bon mouillement, ou descendre en cas de mauvais mouillement. De façon tout à fait comparable à la formule $\Delta F = \gamma \cdot \alpha \cdot \cos\theta$, l'attraction exercée par le tube sur le liquide intérieur du tube est donnée : $\Delta F = \gamma \cdot 2\pi \cdot r \cdot \cos\theta$ Où (r) est le rayon intérieur du tube.



Ascension capillaire : a) bon mouillement, $h > 0$. b) mauvais mouillement, $h < 0$

L'équilibre n'est obtenu que lorsque cette force est équilibrée par le poids de la colonne liquide, c'est - à - dire : $P = h \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g$

Où (g) est l'intensité de la pesanteur, (ρ) est la masse volumique du liquide, ($h \cdot \pi \cdot r^2$) est le volume de la colonne liquide en négligeant les ménisques. En égalant (ΔF) et (P), on trouve :

$\gamma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2 \cos\theta}$: Loi de Jurin

Remarque :

- Si le tube est parfaitement mouillable (verre très propre et eau), on a $\theta = 0^\circ$ et : $\gamma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$
- Si le tube est rigoureusement non mouillable (verre très propre et mercure), $\theta = 180^\circ$: $\gamma = -\frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$

Dans ce cas, (h) est une dénivellation négative.

- Cette méthode, bien que statique, est entachée d'imprécision, car on connaît mal le rayon du tube. De plus le nettoyage parfait est très difficile à obtenir.
- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.

- $\theta=0$ et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type de pores.
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

-Loi de Kelvin, volume poreux

Un liquide en équilibre avec sa vapeur possède la même température, le même potentiel chimique et la même pression (pression de vapeur saturante, notée P_0).

Ceci est valable dans le cas d'une surface plane $r \rightarrow \infty$.

La question qu'on peut se poser : comment évolue la pression de cette vapeur dans le cas où r est fini ? par exemple, une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur. Nous allons considérer le cas d'une goutte liquide, de forme sphérique ayant un rayon r . Nous travaillerons à température constante.

$$\ln P/P_0 = -2 \gamma V_m / rRT$$

P pression du gaz ; P_0 pression de liquéfaction du gaz à T_{exp}

γ tension superficielle du liquide ; V_m volume molaire du gaz

r rayon du ménisque (interface courbe liquide/gaz)

Cette équation nous informe que dans un matériau poreux, caractérisé par une distribution hétérogène des diamètres des pores, le liquide remplira d'abord les pores les plus fins. Notons que pour $P(r \rightarrow \infty) = P_0$ (pression de vapeur saturante).

Volume poreux total, V_{10}

Mesuré au delà du point où la boucle d'hystérèse se referme (en général, pour ce point, $P/P_0 \rightarrow 1$).

$$V_{10} = m_{adsorbée} / \rho_{liquide}$$

Pour N_2 , à 77K, rayon max des pores cylindriques. $V_{cylindre} = \pi r^2 h$; $S_{cylindre} = 2\pi r h$