

Chapitre III : Equilibres de chimisorption des gaz

I-Introduction

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.

Les équilibres d'adsorption, pour une température donnée, sont représentés par des graphiques donnant la quantité adsorbée (na) par gramme du solide adsorbant (ms), en fonction de la pression d'équilibre P ou de la pression relative P/P_0 .

III.1-Equilibres de chimisorption des gaz :

III.1.1-Modèles de Langmuir

Afin de construire ce modèle d'adsorption, Langmuir postule que la vitesse d'adsorption dn/dt des molécules du gaz par la surface du solide est directement dépendante de la fréquence $[P/(2 \pi m k_b T)]^{1/2}$ des de ces molécules, de la fraction de surface non recouverte $(1-n/n_\infty)$ par l'adsorbat, du nombre de site d'adsorption N et d'un facteur de température dans lequel intervient l'énergie d'activation de la chimisorption, selon :

$$dn/dt = [P/(2 \pi m k_b T)]^{1/2} \times N \times K \times (1-n/n_\infty) \times \exp(-E_a/R T)$$

Avec un raisonnement analogue, il considère que la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction couverte de la surface (n/n_∞) du solide et à un facteur dépendant de l'énergie d'activation de désorption :

$$-dn/dt = N \times K' \times (n/n_\infty) \times \exp(-E_d/RT)$$

Lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire quand le nombre de molécule du gaz qui s'adsorbe est égale au nombre de molécule du gaz qui se désorbe, on pourra dans ce cas égaliser ces deux équations :

$$[P/(2 \pi m k_b T)]^{1/2} \times N \times K \times (1-n/n_\infty) \times \exp(-E_a/R T) = N \times K' \times (n/n_\infty) \times \exp(-E_d/RT)$$

En posant, $b = (K/K') \times \exp[(E_d-E_a)/R T]/[P/(2 \pi m k_b T)]^{1/2}$

On aboutira, ainsi, à l'expression finale de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = b P / (1 + b P)$$

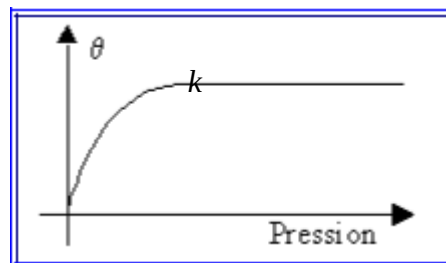


Fig.III.1 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.

Chapitre III : Equilibres de chimisorption des gaz

Si la pression P est très petite :

$$\theta = \frac{k P}{k + P} \approx \frac{k P}{k} = b P$$

La lettre b représente la pente à l'origine de la courbe $\theta = f(P)$: figure.III.1. Si au contraire, la pression P est très grande :

$$\theta = \frac{k P}{k + P} \approx \frac{k P}{P} = k \quad \text{Lorsque } \theta = \frac{1}{2}, \quad k = \frac{1}{2} P$$

À une pression quelconque, il est préférable de transformer la fonction hyperbolique $\theta = f(P)$ en une fonction linéaire. Comme θ est la fraction de la surface occupée S' , et comme S est la surface totale,

$$S'/S = bP/(1+bP) \quad \text{où } S'/S = 1/bP + 1$$

En multipliant par P et en divisant par S l'équation de droite, on obtient :

$$\frac{P}{S'} = \frac{1}{bS} + \frac{P}{S}$$

La fonction $P/S' = f(P)$ est une droite d'origine $1/(b S)$ et de pente $1/S$ (figure.III.2).

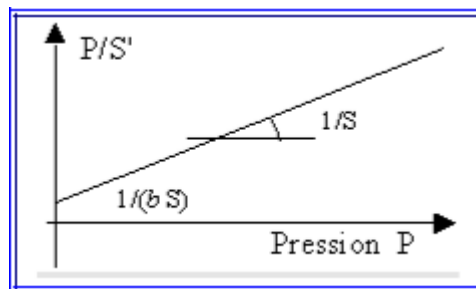


Fig.III.2 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir.

III.1.2-Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la

Chapitre III : Équilibres de chimisorption des gaz

surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$x/m = k \cdot 1/C^n$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît.

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

$$\ln x/m = \ln k + 1/n \ln C$$

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

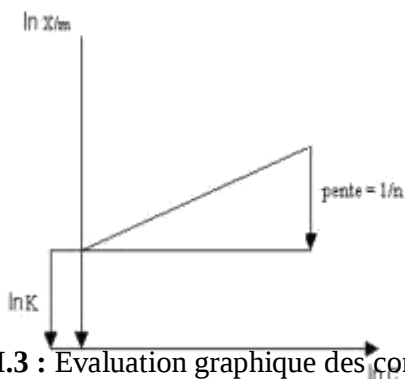


Fig.III.3 : Évaluation graphique des constantes
D'adsorption de modèle de Freundlich

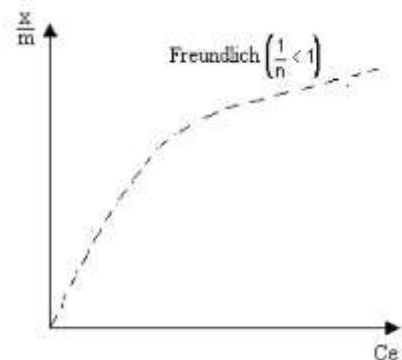


Fig.III.4 : Allure de la courbe d'isotherme de
Freundlich

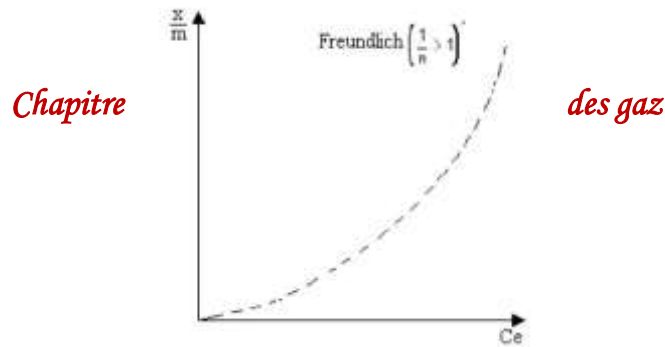


Fig.III.5 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

III.1.3-Modèle de Freundlich

Ce modèle s'appuie sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption en fonction de l'énergie d'adsorption. Cette assertion coïncide avec l'hypothèse formulée par Zeldovitch,, en étudiant l'isotherme d'adsorption pour une surface hétérogène. L'isotherme auquel il aboutit, après certaines suppositions, est identique à celle obtenue à partir de l'équation de Freundlich. L'expression : $\theta = a.P/(1+a.P)$

Peut être réécrite sous la forme : $\theta/(1-\theta) = P.a$

La surface est subdivisée en plusieurs sites ; chaque type de site possédant une chaleur d'adsorption caractéristique. Le modèle de Langmuir est valable pour chaque site séparément. Les forces de répulsion sont supposées nulles. Chaque site, nous pouvons écrire :

$$\theta_i / (1-\theta_i) = P.a$$

Si la chaleur d'adsorption Q est le seul paramètre responsable de la variation de a_i , on peut écrire : $\theta_i / (1-\theta_i) = a^*.P \exp(Q/RT)$

Où Q_i est la chaleur d'adsorption pour le site i , a^* un paramètre englobant les autres facteurs, déterminant a_i , en effet :

$$1/a = K'/K . (2\pi m.RT)^{1/2} . \exp (-E_d + E_a)/RT$$

$$\text{Avec : } a_i = a^* . \exp (a/RT)$$

S'il y a N_i^* sites de nature i , la fraction maximum couverte est :

$$\text{D'où : } \theta_i = [a^*P . \exp (Q/RT)]/[1+a^*P (Q/RT)]$$

$$\theta_i = \sum \theta_i N_i^* / \sum N_i^*$$

Zeldovitch introduisit de plus la supposition suivante :

$$N(Q) = b \exp (-Q/Q_0)$$

Où : $N(Q)$ est une fonction de Q , b et Q_0 étant des constants

Chapitre III : Equilibres de chimisorption des gaz

Une intégration de l'expression de θ n'est pas possible, mais pour des valeurs assez faibles de θ , la solution est : $\ln \theta = RT/Q_0 \cdot \ln P + \text{constante}$

Que l'on pourrait réécrire sous la forme : $\theta = K \cdot P^{1/n}$

Pour les valeurs intermédiaires de θ cette équation s'accorde correctement avec l'isotherme de Langmuir. D'une façon générale, à l'instant de l'isotherme de Langmuir ce modèle est valable surtout pour les faibles valeurs de θ , ce qui est tout à fait normal, quand nous savons que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont faibles. L'isotherme de Freundlich, malgré ses limites, s'applique cependant dans plusieurs systèmes de chimisorption de gaz sur les métaux ou leurs oxydes.

III.1.4- Modèles de Temkin

Nous allons considérer $N_1, N_2, \dots, N_n$ sites d'adsorption ayant respectivement les énergies d'adsorption $E_1, E_2, \dots, E_n$. Sur chaque site d'adsorption, les molécules s'adsorbent suivant une équation de Langmuir. Dans ce cas on va discriminer, par rapport aux énergies d'adsorption, les n molécules adsorbées sur les N_n sites par :

$$\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = 1/N_n \times \sum_{i=1}^n b_i P / (1 + b_i P) \times N_i$$

Pour une distribution continue des sites d'adsorption, la somme devient une intégrale :

$$\theta = \int b P / (1 + b P) dN / N_n$$

Pour un intervalle régulier des énergies d'adsorption réparties entre deux valeurs extrêmes E_1 et E_2 ($E_1 > E_2$).

$$E_1 - E_2 / N_n = \Delta E = C^{st}$$

Pour une variation infinitésimale, on pourra écrire :

$$E_1 - E_2 / N_n = dE / dN \text{ donc } dN / N_n = dE / E_1 - E_2$$

$$\text{En substituant on aura : } \theta = \int_{E_2}^{E_1} b(E) P / [1 + b(E) P] dE / E_1 - E_2$$

Avec, $b = \lambda \exp(E/RT)$, la résolution de l'intégrale conduit à :

$$\theta = \lambda P / (E_1 - E_2) \times R / P T \log(1 + b(E)P) \Big|_{E_2}^{E_1}$$

$$\text{Qui conduit à : } \theta = \lambda R / [(E_1 - E_2) T] \times \log[(1 + b_1 P) / (1 + b_2 P)]$$

Ces inégalités $b_1 P \gg b_2 P$ et $b_2 P \ll 1$ sont fréquemment vérifiées, il vient :

$$\theta = \lambda R / [(E_1 - E_2) T] \times \log(b_1 P)$$

Qui est l'isotherme de Temkin, qui pourra également se mettre sous la forme :

$$\theta = A \times \log(B \times P)$$

Avec, A et B sont des constantes d'ajustement.