

## II. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

### II.1 Définition — voir def (TD BET)

### II.2 L'adsorption en monocouche : modèle de Langmuir, (Temkin et Freundlich.)

A l'équilibre, et quel que soit le type d'adsorption, la quantité adsorbée est déterminée uniquement par la température et la pression de l'adsorbat en phase gazeuse. On peut donc, à une température donnée, décrire l'équilibre d'adsorption par la relation quantité adsorbée-pression : c'est l'isotherme d'adsorption. Afin de pouvoir étendre cette notion à d'autres systèmes (par exemple l'interface solide-solution), on peut plus généralement définir l'isotherme d'adsorption comme étant la relation entre la quantité adsorbée et une grandeur quelconque reliée au potentiel chimique de l'adsorbat dans le milieu environnant l'adsorbant, à T constant.

Le modèle le plus simple pour déterminer un isotherme d'adsorption est le modèle de Langmuir (1918). Le même modèle, avec quelques modifications, sert de base aux isothermes de Freundlich et de Temkin. Ce sont des isothermes qui s'appliquent plus particulièrement à la chimisorption. Les principales hypothèses de base communes aux trois modèles sont les suivantes :

- (i) L'adsorption se produit sur des sites à la surface du solide. Le nombre de ces sites est constant. L'adsorption est donc limitée à une seule couche.
- (ii) Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule du gaz frappe un site occupé, la collision est élastique. La molécule adsorbée n'est pas perturbée et la molécule gazeuse retourne en phase gazeuse sans perdre d'énergie. Si la molécule frappe un site

libre, elle est adsorbée sans qu'une éventuelle énergie d'activation ne limite le processus. Cette hypothèse élimine les problèmes de non-équilibre décrit en I.3.

(iii) La désorption d'une molécule adsorbée se produit dès que les vibrations de réseau du solide lui ont transféré une énergie égale à la chaleur d'adsorption.

(IV) A l'équilibre, la vitesse d'adsorption égale la vitesse de désorption

Pour le modèle de Langmuir, on considère en plus que :

(i) Tous les sites sont équivalents : la surface est idéalement homogène.

(ii) Il n'y a pas d'interaction latérales entre molécules adsorbées sur des sites voisins.

→ Pb aqy 26

Dans ces conditions, l'adsorption peut être considérée comme une réaction chimique bimoléculaire entre une molécule gazeuse et un site libre

adsorption



et la désorption comme une réaction monomoléculaire d'une molécule adsorbée :



La vitesse de (16) et (17) peut s'exprimer suivant le formalisme de la cinétique chimique :

processus élémentaire

adsorption

$$v_a = k_a P(N_s - N) \quad (18)$$

Nombre de site libre

où  $P$  est la pression,  $N_s$  le nombre total de sites et  $N$  le nombre de sites occupés. (18) est équivalent à (11) dans laquelle la pression a été explicitée et où le facteur  $(N_s - N)$  a été introduit pour tenir compte de la diminution de la surface libre accessible à l'adsorption. De la même manière, en explicitant le nombre de molécules adsorbées dans l'équation 12,

$$v_d = k'_d \cdot N \quad (19)$$

$$\theta = \frac{kP}{kP + 1}$$

$P \rightarrow 0 \Rightarrow \theta \rightarrow 0$

A l'équilibre,  $v_a = v_d$ . En explicitant le rapport  $N/N_s = \theta$ , le taux de recouvrement, on aboutit à :

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

 (20)

C'est l'isotherme de Langmuir où  $K = k_a/k_d'$  est la "constante d'équilibre" de la "réaction" d'adsorption.

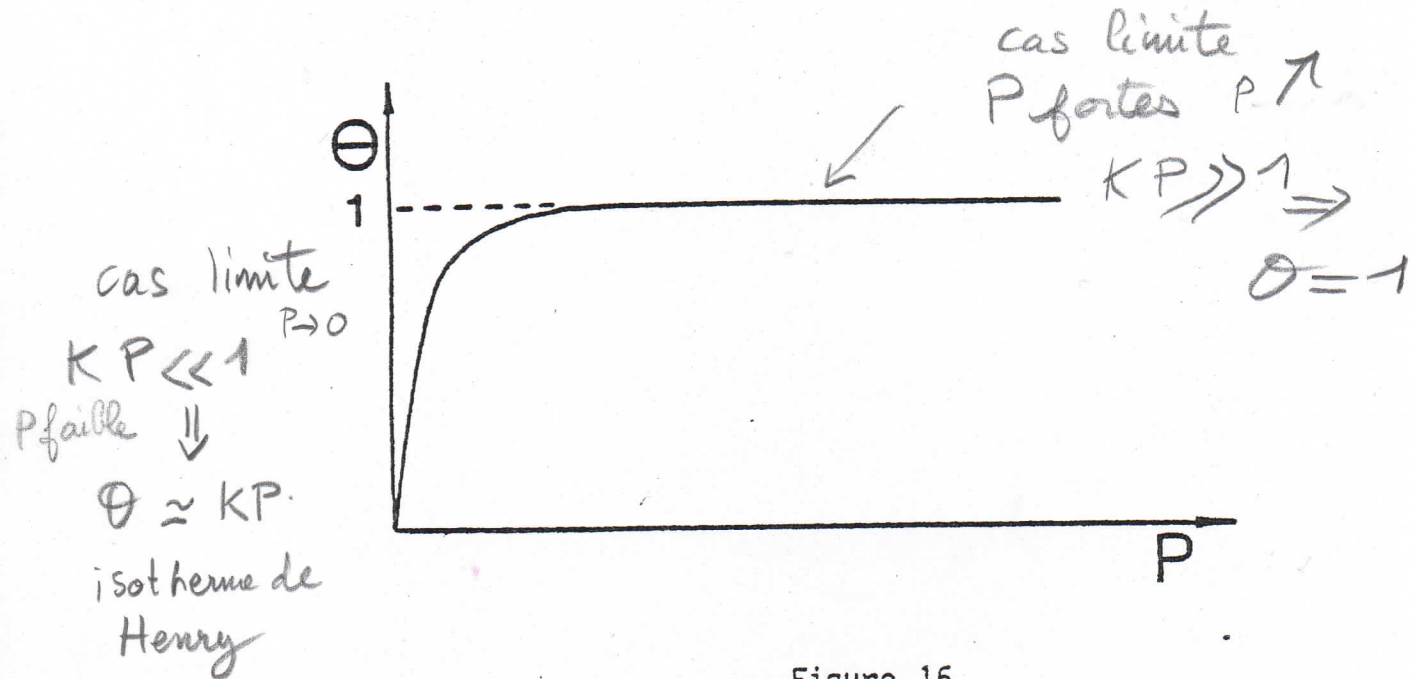
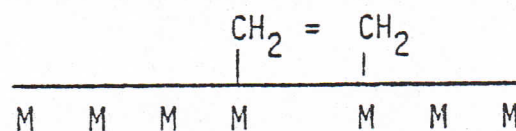


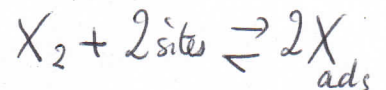
Figure 16

A très faible pression,  $KP \ll 1$ , et  $\theta = KP$ . Le taux de recouvrement augmente linéairement avec la pression. C'est l'isotherme d'Henry.

Par rapport au schéma de base de Langmuir, plusieurs variantes sont possibles. On peut par exemple rencontrer des cas où l'adsorption requiert, non pas un seul site, mais deux sites voisins. C'est le cas de l'éthylène sur nickel à basse température



reaction



Dans l'expression 18, il faut cette fois considérer le nombre de sites contigus libres. Si l'on considère une répartition aléatoire, chaque site a une probabilité  $(N_s - N)/N_s$  d'être vacant. Si chaque site a  $Z$  voisins, le nombre moyen de sites libres voisins d'un site quelconque est  $Z(N_s - N)/N_s$ . Comme il y a au total  $(N_s - N)$  sites libres, le nombre



moyen de paires de sites libres voisins est  $(N_s - N) \times Z(N_s - N)/N_s \times 1/2$  où le facteur 1/2 est introduit pour ne pas compter chaque site deux fois. La vitesse d'adsorption devient :

$$v_a = k_a P(Z/2) (N_s - N)^2 / N_s \quad (21)$$

La désorption est toujours une réaction monomoléculaire, mais le nombre de molécules adsorbées n'est plus égal à N mais N/2.

$$v_d = k_d' N/2 \quad (22)$$

L'isotherme d'adsorption s'obtient en égalant (21) et (22).

Une autre variante fréquente du schéma de base de Langmuir est l'adsorption dissociative. L'adsorption requiert ici aussi deux sites libres voisins et l'expression (21) est encore valable. Par contre, les fragments ayant une certaine mobilité sur la surface, la réaction de désorption doit, cette fois, être considérée comme une réaction bimoléculaire impliquant la "rencontre" de deux sites occupés :

$$v_d = k_d' (Z/2) N^2 / N_s \quad (23)$$

L'isotherme devient :

$$\theta = \frac{\sqrt{KP}}{1 + \sqrt{KP}} \quad (24)$$

On connaît d'autres situations dans lesquelles le schéma de Langmuir n'est pas parfaitement suivi. Fréquemment, l'adsorption d'une molécule sur un site empêche l'adsorption d'autres molécules sur un certain nombre de sites voisins, pour des raisons énergétiques ou simplement stériques. La forme de l'isotherme dépend, dans ce cas, du nombre de sites "exclus" au voisinage d'un site occupé. L'accroissement de  $\theta$  avec P est évidemment plus lent que pour l'isotherme de Langmuir. (les différentes variantes du modèle de Langmuir sont considérées avec plus de détails dans THOMKINS).

En dehors de ces variantes, il y a des situations où le modèle de Langmuir est plus sérieusement mis en cause : ce sont les cas où les interactions latérales sont importantes et où la surface

est hétérogène. La conséquence de ces deux facteurs est, nous l'avons vu, presque invariablement de faire décroître la chaleur d'adsorption lorsque  $\theta$  augmente. Cette décroissance n'affectera pas la vitesse

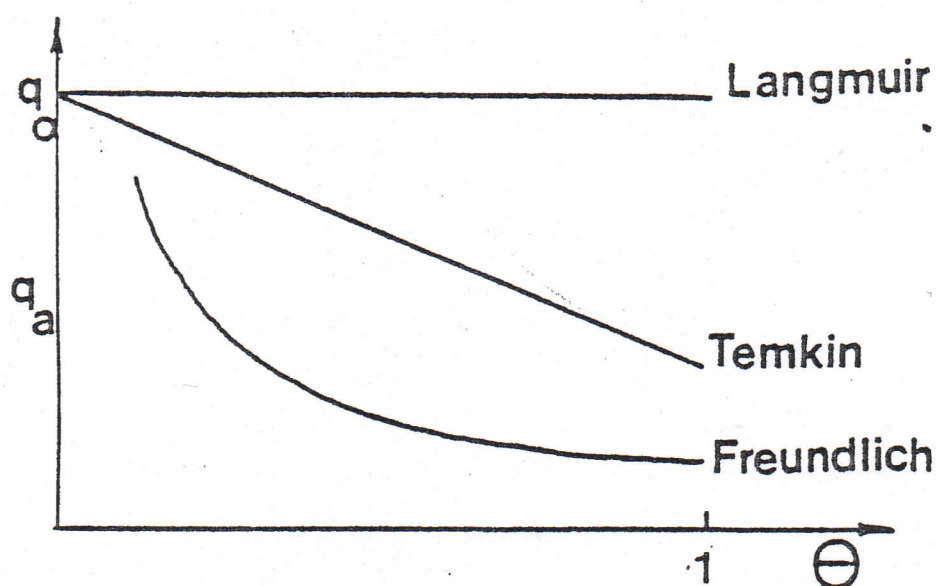


Figure 17

d'adsorption, mais bien la vitesse de désorption qui contient un terme  $\exp(-q_a/RT)$  (eq.12). L'égalité qui permet d'obtenir les isothermes d'adsorption lorsque  $q_a$  varie est donc :

$$k_a P(N_s - N) = k_d \exp\left\{-q_a(\theta)/RT\right\} \cdot N \quad (25)$$

L'hypothèse que la vitesse d'adsorption n'est pas affectée est en réalité une simplification considérable puisque (voir I.3) l'hétérogénéité de la surface et les interactions latérales provoquent souvent une variation de  $E_a$  (l'énergie d'activation pour l'adsorption) et donc de  $k_a$  dans l'équation (25).

Deux cas analytiquement simples ont été considérés :

(i) l'isotherme de Freundlich (1926) :

$$\theta = \text{Cst. } p^{1/n} \quad (26)$$

(26) peut être obtenue à partir de (25) en supposant que  $q_a$  décroît logarithmiquement lorsque  $\theta$  augmente :  $q = \text{Cst.} \ln s$ , où  $s$  est un paramètre relié à  $\theta$ .

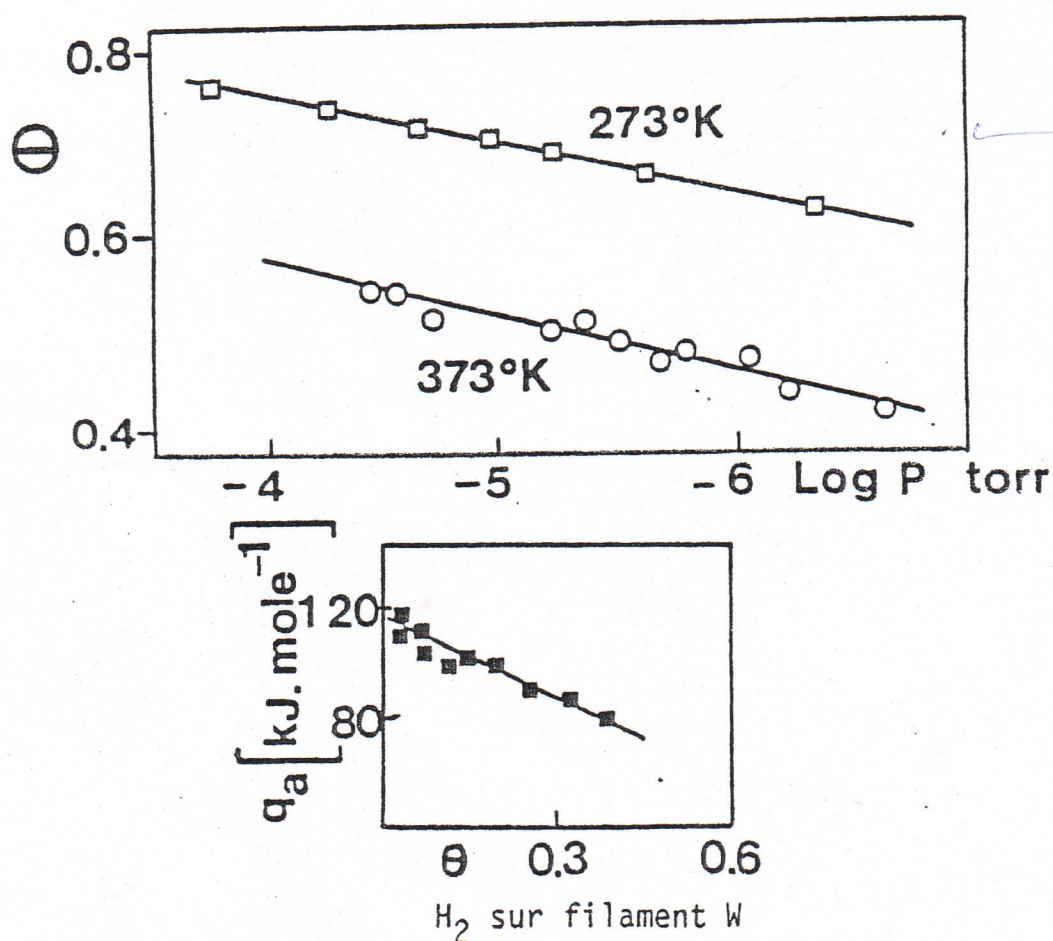


(ii) l'isotherme de Temkin (ou de Frumkin)(1935) :

$$\theta = Cst_1 + Cst_2 \ln P \quad (27)$$

obtenue en supposant une décroissance linéaire de  $q_a$  avec  $\theta$ ,  $q_a = q_0(1 - \alpha\theta)$ .

Les isothermes de Freundlich et Temkin ne doivent pas être considérés comme de simples exercices de style. On connaît de nombreux systèmes qui répondent à ces équations. Il est difficile de choisir le modèle qui correspond le mieux aux données expérimentales sur la base de l'isotherme d'adsorption sous sa forme normale : volume adsorbé - pression. Il est plus commode de tester la validité des modèles en choisissant une mise en graphique linéaire (par exemple,  $\log V_{ads} - \log P$  pour tester l'isotherme de Freundlich,  $V_{ads} - \log P$  pour l'isotherme de Temkin, et  $P - P/V_{ads}$  pour Langmuir). Les figures 18 et 19 (adaptés de Tompkins) illustrent un cas où l'isotherme d'adsorption répond au modèle de Temkin et où les mesures de chaleur d'adsorption ont effectivement mis en évidence une décroissance linéaire de  $q_a$  avec  $\theta$ .



Figures 18 et 19

# Démonstration isotherme de Langmuir

$$v_a = k_a P(N_s - N) = k'_d N = v_d$$

$$\theta = N/N_s$$

taux  
de recouvrement

$N$ : nombre de sites occupés

$N_s$ : nombre total de site

$$\frac{N_s - N}{N} = \frac{k'_d}{k_a} \times \frac{1}{P}$$

$$\frac{N_s}{N} - 1 = \frac{k'_d}{k_a} \times \frac{1}{P}$$

$$\frac{N_s}{N} = 1 + \frac{k'_d}{k_a} \times \frac{1}{P}$$

$$\theta = \frac{N}{N_s} = \frac{1}{1 + \frac{k'_d}{k_a} \times \frac{1}{P}} = \frac{\frac{k_a}{k'_d} P}{1 + \frac{k_a}{k'_d} P}$$

$$\boxed{\theta = \frac{KP}{1 + KP}}$$

$$\boxed{K = \frac{k_a}{k'_d}}$$

isotherme de Langmuir

Linéarisation:

*isotherme Langmuir*

$$\frac{1}{\theta} = \frac{N_{\text{mono}}}{N_{\text{ads}}} = 1 + \frac{1}{K_a p_A} \Rightarrow \frac{1}{N_{\text{ads}}} = \frac{1}{N_{\text{mono}}} + \frac{1}{K_a N_{\text{mono}}} \frac{1}{p_A}$$

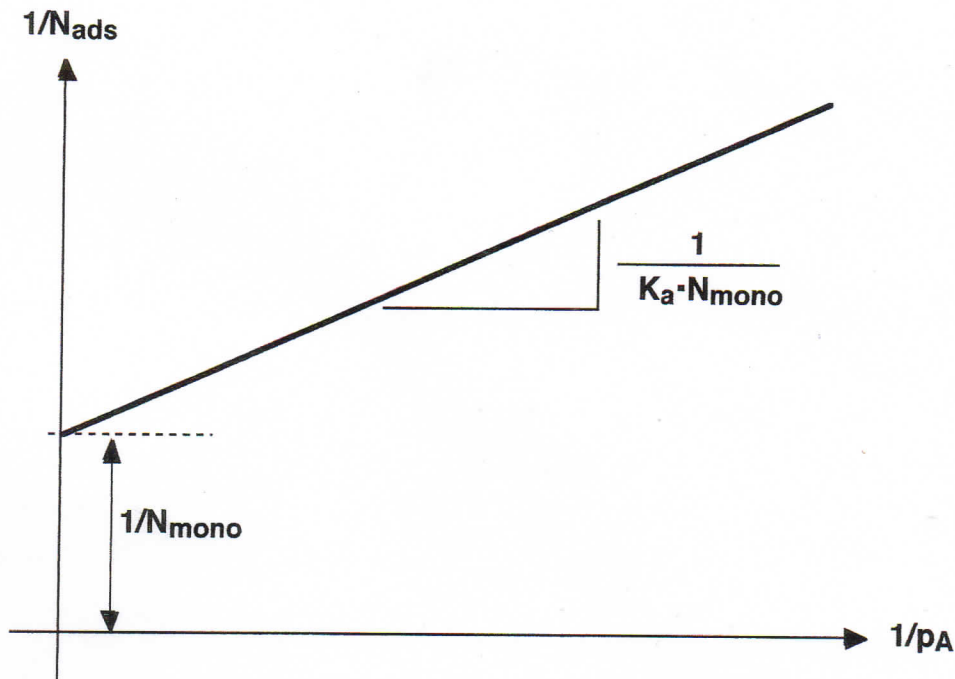


FIGURE 5

Mesures en fonction de la température: estimation de  $\Delta G_{\text{ads}}$  et  $\Delta H_{\text{ads}}$ :

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{R} \frac{1}{T} ; \quad \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (\text{van't Hoff})$$

Insuffisances du modèle de Langmuir:

—interactions entre molécules adsorbées

- répulsion  $\rightarrow |\Delta H_{\text{ads}}|$  diminue avec  $\theta$
- attraction  $\rightarrow$  formation d'îlots, de couches multimoléculaires

$\rightarrow$  modèles plus perfectionnés:

p.ex. isothermes de Fowler - Guggenheim

» de BET

...etc



Linearisation isotherme de Langmuir

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} = \frac{V}{V_{\max}}$$

coordonnées  $\left(\frac{P}{V}, P\right)$

$$\frac{V_{\max}}{V} = \frac{1+KP}{KP} = \frac{1}{KP} + 1$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{1}{K V_{\max} P}$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K V_{\max}} + \frac{P}{V_{\max}}$$

