

## II.2. L'adsorption en multicouches : le modèle B.E.T.

Les modèles précédents supposent un nombre de sites constant. Ils sont donc mal adaptés à l'adsorption physique où chaque molécule adsorbée peut servir de site d'adsorption à une autre molécule. Dans le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) (1938), cette difficulté est surmontée en supposant que (1) la surface de l'adsorbant peut être divisée en fractions  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$  couvertes par 0, 1, 2, ...,  $i$  couches de molécules adsorbées, (2) à tout moment, il y a un équilibre d'adsorption-désorption entre la couche d'ordre  $(i-1)$  et la couche d'ordre  $(i)$ , suivant une expression du type (25).

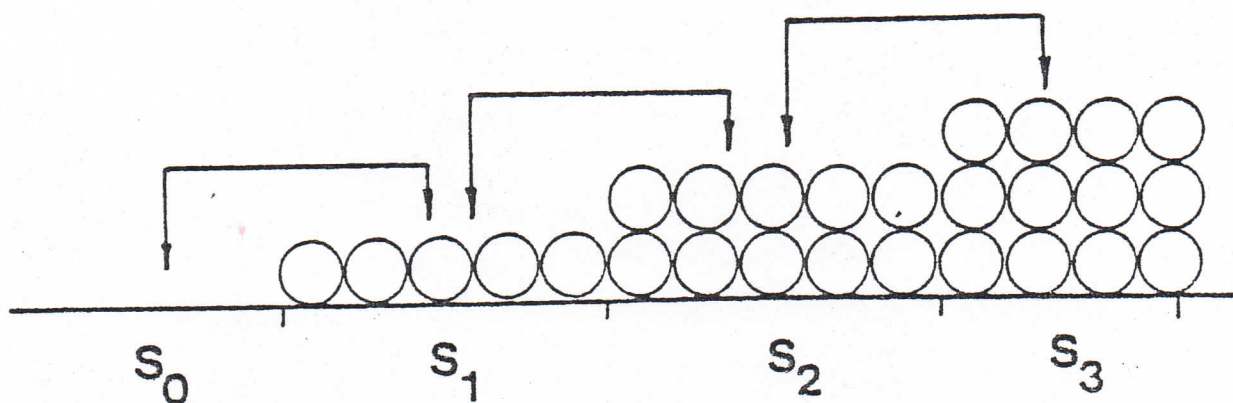


Figure 20

Ces équilibres successifs peuvent s'écrire :

$$k_{a,i-1} \cdot P \cdot s_{i-1} = k_{d,i} \cdot s_i \cdot \exp(-q_i/RT) \quad (28)$$

Dans une description rigoureuse de l'adsorption physique, il faudrait tenir compte de la décroissance progressive de l'énergie d'adsorption  $q_i$  à mesure que l'on s'éloigne de la surface. L'hypothèse simplificatrice du modèle B.E.T. est de ne considérer que deux valeurs de  $q$  :  $q_1$  pour les molécules en interaction directe avec la surface, et  $q_L$ , la chaleur de liquéfaction, pour les molécules situées dans des couches d'ordre supérieur. Cette dernière hypothèse,  $q_2 = q_3 = \dots q_i = q_L$ , est un des points faibles du modèle B.E.T. Il est en effet clair que si cette égalité était

strictement respectée, il n'y aurait aucune raison d'avoir une adsorption en multicouches avant que la pression de vapeur saturante ne soit atteinte, c'est à dire avant que la liquéfaction ne se produise. La relation (28) permet d'exprimer les fractions de surface  $s_1, s_2, \dots, s_i$  en fonction de  $s_0$ , la fraction de surface libre. Les conditions générales suivantes sont à respecter :

(i) surface totale = somme des surfaces partielles

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (29)$$

(ii) volume total adsorbé = somme des volumes adsorbés ("empilés") sur chaque surface partielle

$$V = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (30)$$

$$V_m = A v_0$$

où  $v_0$  est le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire 1 cm<sup>2</sup> de la surface de l'adsorbant. Grâce à (30) on aboutit par un processus de sommation (détaillé par ex. dans FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI) à l'isotherme de B.E.T.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(Cx+1-x)} \quad (31)$$

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

où  $V_m = A \cdot v_0$ , c'est à dire le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche mono moléculaire la surface totale de l'adsorbant.

$$C = \frac{k_{a,0}}{k_{a,1}} \frac{k_{d,2}}{k_{d,1}} \exp \left( \frac{q_1 - q_L}{RT} \right) \quad (32)$$

$$x = \frac{k_{a,1}}{k_{d,2}} P \cdot \exp (q_L/RT) \quad (33)$$

Le paramètre  $x$  a une signification physique très simple. En



effet, on sait que lorsque  $P = P_0$ , la pression de vapeur saturante à la température de l'isotherme, il y a condensation pure et simple de l'adsorbat. Dans ces conditions ( $P/P_0 = 1$ ), le volume adsorbé tend évidemment vers l'infini. L'équation (31) montre que ceci se produit lorsque  $x = 1$ . La comparaison de ces deux conditions amène directement à  $x = P/P_0$ .  $x$  est donc simplement la pression relative.

Il faut également noter que le rapport de constantes de vitesse qui apparaît dans l'équation (32) est proche de l'unité. On peut donc considérer que  $c \approx \exp \{(q_1 - q_L)/RT\}$ . C'est un facteur directement lié à l'intensité de l'interaction de la surface avec la première couche adsorbée.

## 2-4 • Caractérisation des solides par adsorption - Surface spécifique

Surface

L'équation (31) est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique. Elle peut en effet se mettre sous la forme :

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

variable non

(34)  $x < 0,35$

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

En portant le membre de gauche de cette équation en fonction de  $x$ , on obtient donc une droite de pente  $(c-1)/V_m c$  et d'ordonnée à l'origine  $1/V_m c$ . La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est donc égale à  $1/V_m$ . On peut calculer de la sorte  $N_m$ , le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir d'une monocouche la surface de l'adsorbant ( $P V_m = N_m RT$ ). En utilisant un adsorbat donc la surface propre moléculaire ("packing"),  $\sigma_0$ , peut être estimée, on a donc accès à la surface totale de l'échantillon,  $A = N_m \cdot \sigma_0$ .  $\sigma_0$  aire de la section d'une molécule

Dans le développement B.E.T. original, on suppose que le nombre de couches recouvrant la surface peut atteindre l'infini. Il est clair que dans de nombreux cas, ce nombre de couches est en fait limité par la structure poreuse de l'adsorbant. Il est alors nécessaire de limiter les sommations (29) et (30) à un nombre fini de couches adsorbées. On obtient l'isotherme B.E.T. à  $n$  couches :

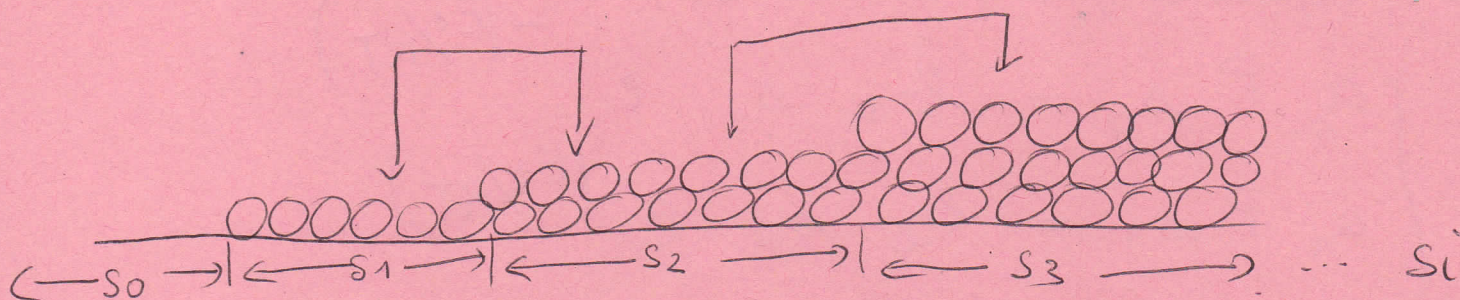
n couches adsorbées

Equation BET

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

(35)





$s_i$  fraction de surface couverte par 0, 1, 2, ... i couches de molécules adsorbées

Equilibre entre la couche  $i$  et  $i-1 \rightarrow$  les molécules qui s'évaporent de  $i$  vont se condenser sur  $(i-1)$

intensité de condensation est  $\propto$  à la pression (c'est à dire au nombre de collisions) et à la surface impliquée de la condensation

$$v_{\text{condensation}} = a_{i-1} \times s_{i-1} \times P$$

$a_{i-1}$  coeff de proportionnalité

$v$  d'évaporation est  $\propto$  à la surface évaporante et facteur d'Arrhenius  $v_{\text{évaporation}} = b_i s_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$

$b_i$ : coeff de proportionnalité

$E_i$ : énergie pour l'évaporation d'1 mole de la couche  $i$

$$v_{\text{condensation}} = v_{\text{évaporation}} \quad - \left( \frac{E_i}{RT} \right)$$

$$a_{i-1} s_{i-1} \times P = b_i s_i e^{-\left( \frac{E_i}{RT} \right)}$$



en appliquant cette relation pour les  
 $\neq$  couches, on obtient :  $- (E_1/RT)$

$$\begin{cases} a_0 P s_0 = b_1 s_1 e^{- (E_1/RT)} \\ a_1 P s_1 = b_2 s_2 e^{- (E_2/RT)} \\ \vdots \\ a_{i-1} P s_{i-1} = b_i s_i e^{- (E_i/RT)} \end{cases}$$

la première couche adsorbée est  $\neq$  des autres  
 $\rightarrow$  effet de la surface et ce n'est  
 pas vrai pour les couches ordre  $\geq 2$ .

On simplifie alors les équations en considérant  
 que  $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$  énergie  
 de liquéfaction

et  
 pour couches d'ordre  $\geq 2$  rapport des coeff  
 de proportionnalité  
 sont égaux

$$\left\{ \frac{b_2}{a_1} = \frac{b_3}{a_2} = \dots = \frac{b_i}{a_{i-1}} = g \right.$$

couches adsorbées d'ordre  $\geq 1$  sont identiques  
 à un liquide

chacune des couches est en équilibre avec celle  
 sur laquelle elle repose c'est à dire finalement  
 la couche 1.



les Equations s'écrivent

$$\begin{cases} s_1 = \frac{a_0}{b_1} P s_0 e^{+(E_1/RT)} \\ s_2 = \frac{1}{g} P s_1 e^{(+E_L/RT)} \\ s_3 = \frac{1}{g} P s_2 e^{(+E_L/RT)} \\ \vdots \\ s_i = \frac{1}{g} P s_{i-1} e^{(+E_L/RT)} \end{cases}$$

En posant

$$\begin{cases} y = \frac{a_0}{b_1} P e^{(E_1/RT)} \\ x = \frac{P}{g} e^{(E_L/RT)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} s_1 = y s_0 \\ s_2 = x s_1 = x y s_0 \\ s_3 = x^2 s_1 = x^2 y s_0 \\ \vdots \\ s_i = x^{i-1} s_1 = x^{i-1} y s_0 \end{cases}$$

soit  $c$  le rapport  $\frac{y}{x} = c = \frac{a_0}{b_1} g e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)}$

donc  $s_i = c x^i s_0$ .

La surface totale de l'adsorbant est

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i = s_0 + c x s_0 + c x^2 s_0 + \dots + c x^i s_0$$



$$A = s_0 + s_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i$$

$$A = s_0 \left( 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)$$

le volume adsorbé peut se définir en fonction du volume  $v_0$  de gaz nécessaire pour couvrir une couche monomoléculaire de  $1 \text{ cm}^2$  de surface d'adsorbant.

volume pour former la couche  $i = i v_0 s_i$

donc  $V = \sum_{i=0}^{\infty} i v_0 s_i = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i$

(volume adsorbé total)

$$V = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i c x^i s_0 = \left[ v_0 s_0 c \sum_{i=1}^{\infty} i x^i \right]$$

$V_m$  : volume monomoléculaire pour couvrir la totalité de la surface de l'adsorbant

$$V_m = A v_0 = \left[ v_0 s_0 \left( 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right) \right]$$

On cherche le rapport

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\cancel{v_0 s_0} c \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{\cancel{v_0 s_0} \left( 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{\left( 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)}$$



$\sum_{i=1}^{\infty} x^i$  somme des termes d'une suite géométrique de raison  $x$

pour  $q$   $x \leq 1$   $\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$

$\frac{dx^i}{dx} = i x^{i-1}$  soit  $x \frac{dx^i}{dx} = i x^i$

donc  $\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \sum_{i=1}^{\infty} \frac{dx^i}{dx} = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)$

$= x \frac{d}{dx} \left( \frac{x}{1-x} \right)$

$\frac{d}{dx} \left( \frac{x}{1-x} \right) = \frac{(x)'(1-x) - (1-x)'xx}{(1-x)^2}$

$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \times \frac{1}{(1-x)^2}$

$= \frac{1-x - (-x)}{(1-x)^2}$

$= \frac{1}{(1-x)^2}$

$\frac{V}{V_m} = \frac{C x \times \frac{1}{(1-x)^2}}{1 + C \frac{x}{(1-x)}} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+Cx)}$

variable  $x = \frac{P}{P_0} \exp \left( \frac{E_L}{RT} \right)$

qd  $P \rightarrow P_0$  (tension de vapeur du gaz liquéfié)  
à l'infinité de couches sur la surface de l'adsorbant

$\frac{V}{V_m} \rightarrow \infty$  pour que  $V \rightarrow \infty$  il faut  
que  $x \rightarrow 1$

donc

$x = \left( \frac{P}{P_0} \exp \left( \frac{E_L}{RT} \right) \right)$   
 $P \rightarrow P_0 \Rightarrow \boxed{P_0 = P \exp \left( -\frac{E_L}{RT} \right)}$



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

la variable  $x$  désigne la pression relative  
rapport de la  $P$  d'équilibre à laquelle  
le volume  $V$  est adsorbé  
à la tension de vapeur du gaz liquéfié à la température  
considérée.

Autre forme

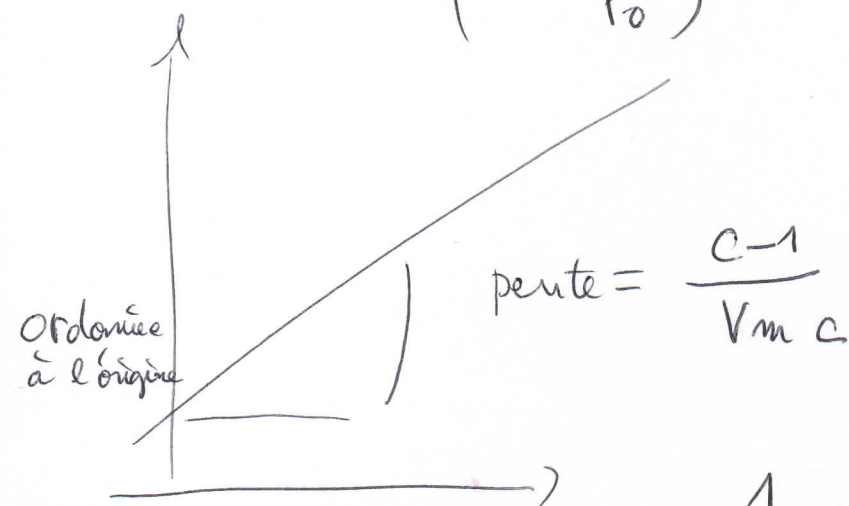
$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x$$

↓  
méthode B.E.T.



$P_0$  pression de  
vapeur saturante à  $T$

On trace  $\frac{P/P_0}{V(1 - \frac{P}{P_0})}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$   
droite



$$\frac{1}{V_m C}$$

$$\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} = \frac{1}{V_m}$$

$$N_m = \frac{P V_m}{RT}$$

on déduit  $N_m$  NA  
nombre  
avogadro

la surface spécifique  $A$  est égale à  $N_m \times \sigma \times N_A$

ou  $\sigma$  est la 'aire de la section de la molécule

(une bonne approximation de  $\sigma$  est donnée par

$$\sigma = f \left( \frac{M}{\rho L} \right)^{2/3}$$

$f$  est un facteur structural  
en système hexagonal compact

$$f = 1,091$$

$L$  : constante d'Avogadro

$\rho$  : masse volumique du liquide absorbé

$M$  : masse molaire

$$\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$$



On peut aussi tracer  
directement

$$\frac{P/P_0}{N_{ads} (1 - P/P_0)}$$

équation BET

$$= \frac{1}{N_m C} + \frac{C-1}{N_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

31<sup>ter</sup>

On déduit alors  $N_m$  ( $\Sigma$  ordonnée et pente à l'origine)

La surface spécifique  $A$  est égale à  $N_m \times \sigma$

exemple

| $x = \frac{P}{P_0}$ | $N_{ads} \text{ (mole } g^{-1})$ | $\frac{x}{N_{ads} (1-x)} \text{ (mole}^{-1} g)$ |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| 0,05                | $0,42 \cdot 10^{-3}$             | 125                                             |
| 0,1                 | $0,5 \cdot 10^{-3}$              | 222                                             |
| 0,2                 | $0,61 \cdot 10^{-3}$             | 410                                             |
| 0,3                 | $0,73 \cdot 10^{-3}$             | 587                                             |
| 0,4                 | $0,83 \cdot 10^{-3}$             | 803                                             |
| 0,5                 | $0,95 \cdot 10^{-3}$             | 1052                                            |

On trace

$$\frac{x}{N_{ads} (1-x)} = f(x)$$