

Classification des isothermes d'adsorption

Isothermes d'adsorption

Les équilibres d'adsorption sont représentés par les courbes donnant la quantité de gaz adsorbé (exprimée en volume ou en nombre de molécules) par gramme d'adsorbant, en fonction de la pression relative d'équilibre. La quantité spécifique de gaz adsorbé dépend uniquement de la pression pour une température donnée. Les isothermes d'adsorption traduisent le recouvrement progressif du solide, en commençant par les sites les plus actifs (correspondant aux minima d'énergie potentielle d'interaction adsorbat-adsorbant) par une couche de gaz adsorbé qui peut s'épaissir progressivement avec l'augmentation de la pression d'équilibre.

Classification (figure III.4)

Schématiquement, six types d'isothermes sont représentées d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [Sing *et al.*, 1985] :

L'isotherme de type I, également appelée isotherme de Langmuir, correspond à un solide constitué de micropores ($d < 2 \text{ nm}$). Le remplissage des micropores ne peut pas être assimilé à la formation d'une couche. Le mécanisme de remplissage est alors déterminé à la fois par un paramètre énergétique (adsorption en site) et par un paramètre stérique (volume poreux disponible fini et effet de tamis moléculaire). Ce type d'isotherme est fréquemment observé pour l'adsorption sur des charbons actifs ou des zéolithes.

L'isotherme de type II est observée pour des solides non poreux ou macroporeux ($d > 50 \text{ nm}$). Elle révèle successivement une adsorption monocouche, puis une adsorption multicouches. L'énergie d'adsorption en première couche est alors très supérieure à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat ($E_1 > E_L$). Elle correspond au cas où le nombre de couches adsorbées est illimité.

L'isotherme de type III est observée dans le cas où l'énergie d'adsorption est très peu supérieure à l'énergie de liquéfaction ($E_1 \approx E_L$). Elle peut être observée dans le cas d'adsorption de butane ou d'iode sur la silice, ou plus fréquemment pour l'adsorption de vapeur d'eau à la surface de carbone.

L'isotherme de type IV présente une brusque variation de la quantité adsorbée à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (condensation capillaire). Lors de la désorption une boucle d'hystérésis est mise en évidence. De Boer distingue cinq types d'hystérésis qu'il rattache à la présence de mésopores de forme distincte : tubulaire et ouvert aux deux extrémités (type A figure III.5), plats ou en bouteille avec un rayon de corps

très supérieur à celui du col (type B figure III.5), conique ou pyramidal (types C et D figure III.5), ou en bouteille (type E figure III.5).

L'isotherme de type V présente également un domaine d'hystérésis significatif mais contrairement au type IV (ou $E_1 > E_L$), l'énergie d'adsorption est très peu supérieure à l'énergie de liquéfaction ($E_1 \approx E_L$).

L'isotherme de type VI correspond à une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme, à chaque marche correspond l'édification d'une couche. Ce type d'isotherme peut être observé pour l'adsorption d'azote et d'argon à 77K sur un noir de carbone graphité

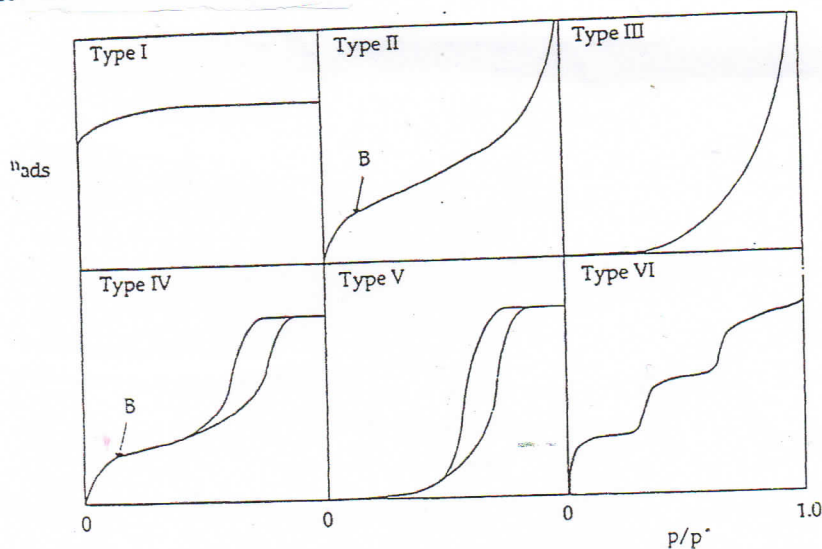


Figure III.4 : Les six types d'isothermes (classification de l'IUPAC).

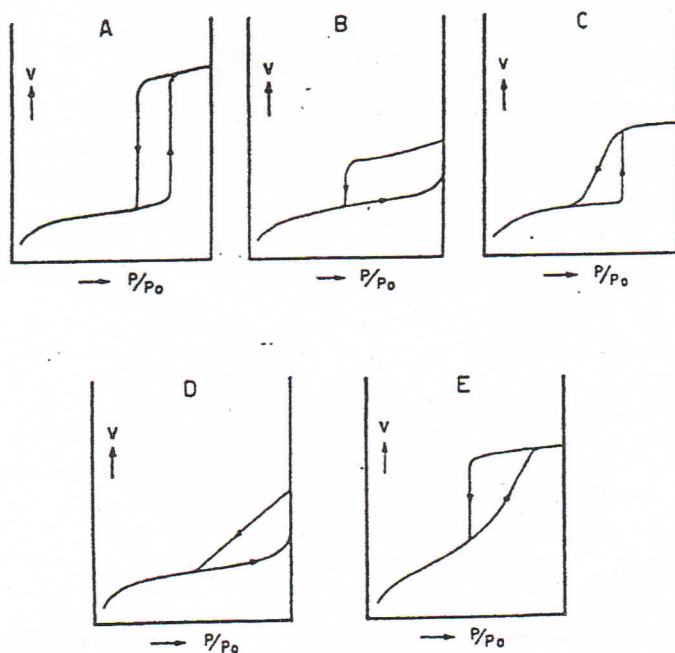


Figure III.5 : Les cinq types d'hystérésis (classification de de Boer, 1958).

II.3. La condensation capillaire.

L'équation (35) rend compte des isothermes I, II et III de la figure 21 dans la totalité du domaine $0 < P/P_0 < 1$ et des isothermes IV et V dans le domaine des pressions relatives peu élevées. Par contre, la courbure des isothermes IV et V dans la région des hautes pressions relatives, suggère que les pores et capillaires de l'adsorbant se remplissent complètement à une pression plus faible que la pression de vapeur saturante à la température considérée. Cette observation est à la base de la théorie de la condensation capillaire formulée originalement par ZSIGMONDY (1911). KELVIN avait dérivé une relation montrant que si un liquide remplit partiellement un capillaire de rayon r , la pression de vapeur P au dessus du ménisque est inférieure à P_0 , la tension de vapeur saturante du liquide libre, pourvu que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire soit inférieure à 90° :

$$P/P_0 = \exp \left[- \frac{2 \gamma \bar{V} \cos \alpha}{r RT} \right] \quad (37)$$

où γ est la tension superficielle du liquide et $\bar{V}$ le volume molaire.

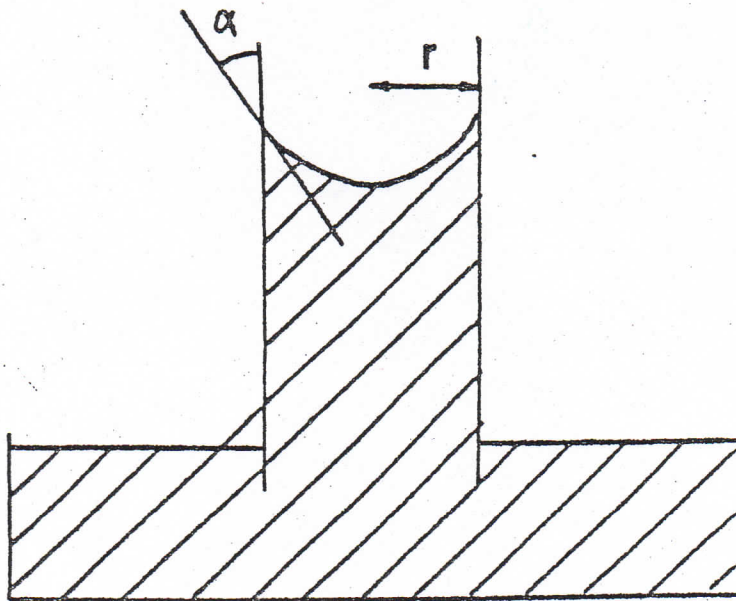


Figure 26

Pour appliquer cette relation aux phénomènes d'adsorption, on peut considérer que lors de l'adsorption le ménisque "avance" dans le capillaire alors que lors de la désorption il "recule". Si le liquide mouille la

surface du capillaire, $0 < \alpha_{\text{ads}} < 90^\circ$ et l'équation (37) montre que l'adsorbat condensé dans le capillaire est bien en équilibre avec une pression inférieure à P_0 . Donc, dès que la pression atteint la valeur donnée par l'équation (37) pendant l'adsorption, le capillaire se remplira entièrement. Lors de la désorption ("recul" du ménisque), l'angle de contact n'est pas forcément le même. Comme l'adsorbat condensé est cette fois en contact avec une surface déjà mouillée, on peut admettre que $\alpha_{\text{dés}} = 0$. Dans ces conditions, $P_{\text{dés}}/P_0 = \exp(-2\gamma\bar{V}/rRT)$. Cette valeur est plus petite que celle de P_{ads}/P_0 . Donc, l'adsorbat liquéfié sera en équilibre avec la vapeur à une pression plus élevée au cours de l'adsorption que pendant la désorption. En d'autres termes, il y aura une boucle d'hystérèse dans les isothermes d'adsorption-désorption. La figure 27 montre un cas typique :

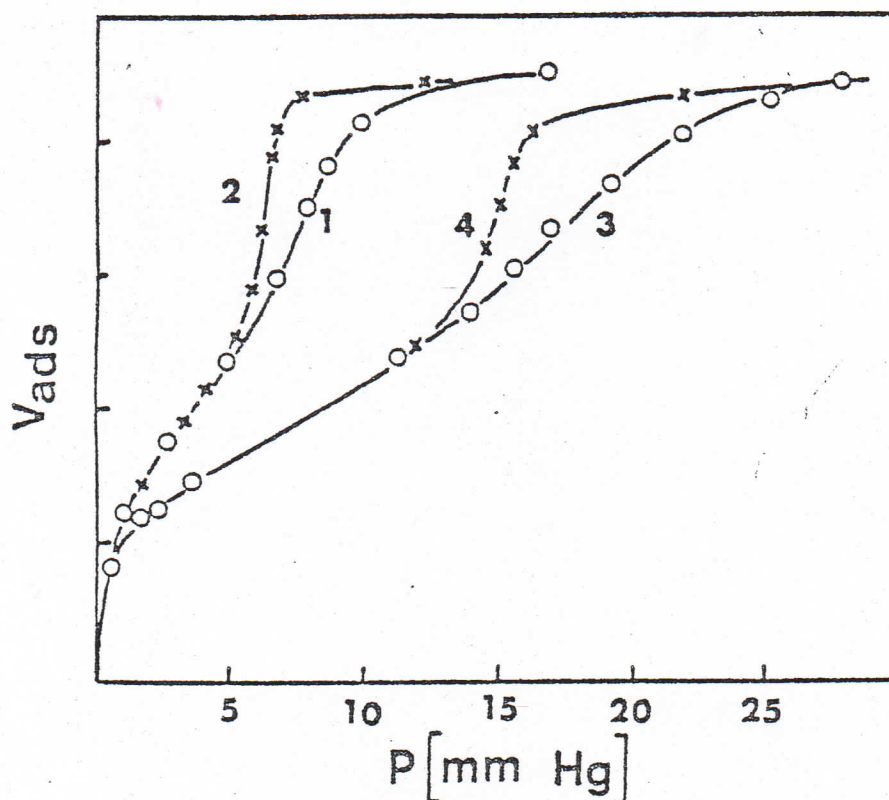


Figure 27

Isothermes d'adsorption du benzène sur un gel d'oxyde ferrique à 40°C (1 et 2) et à 60°C (3 et 4).
 0 : adsorption; x : désorption. Extrait de BRUNAUER, p 17.

Dans la théorie de la condensation capillaire, l'adsorption procède par un mécanisme de "tout ou rien" : le pore est soit vide soit rempli suivant que la pression est inférieure ou supérieure à la pression

d'équilibre. C'est une différence essentielle par rapport à la théorie B.E.T. qui prédit que le volume adsorbé croît progressivement à mesure que la pression augmente. Dans certains cas où les pores ont un diamètre très uniforme, les isothermes présentent effectivement une transition brusque lors du remplissage des pores. C'est le cas par exemple pour les zéolites (tamis moléculaires) :

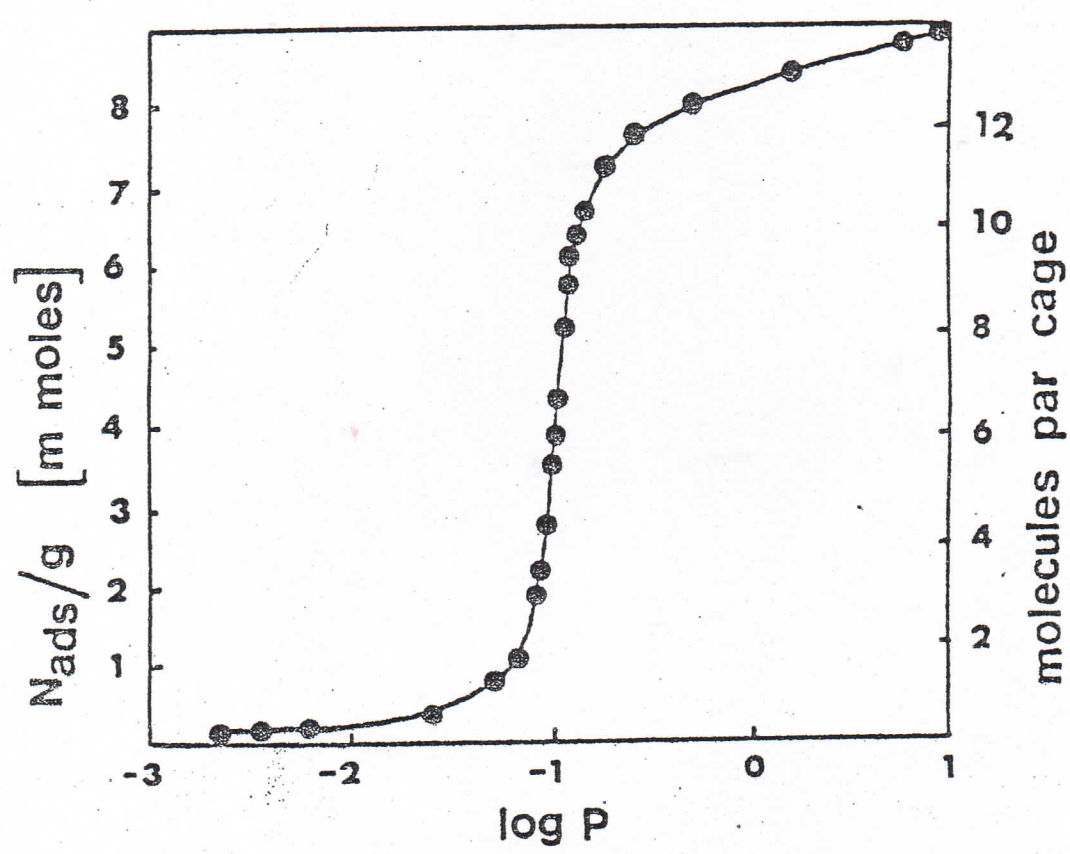


Figure 28

Isotherme d'adsorption de l'argon par une zéolite décationisée à 78°K. Extrait de FRIPIAT, CHAUSSIDON et JELLI, p.28.

Ce type d'observation semble donc supporter le modèle de KELVIN bien que l'on puisse s'interroger sur la signification physique de la notion de "ménisque" dans le cas de pores de quelques Å. Pour expliquer les cas où le remplissage des pores est progressif (fig.27), on peut invoquer une distribution de pores de diamètre variable.

Plusieurs tentatives (notamment celle de BRUNAUER, lui même) ont été faites pour intégrer la condensation capillaire au modèle B.E.T. Aucune n'est vraiment satisfaisante. La théorie de la condensation capil-

laire est en fait une théorie "aveugle" aux détails des interactions moléculaires dans le film adsorbé puisqu'elle suppose en particulier que la tension superficielle d'un adsorbat de quelques couches moléculaires est comparable à celle d'un liquide libre. Malgré ces défauts, l'équation de KELVIN s'est révélée très utile pour caractériser la porosité des solides (Pour ces problèmes d'importance pratique considérable, voir FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI et GREGG et SING).