

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Physique Appliquée
Option : Matériaux et Composants

MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION PHYSIQUE

Par

Rabah HAMAI

Devant le jury composé de :

Mr. K. FERDJANI	M.C.	USDBlida	Président
Mme. O. MOHAMED	M.C.	USDBlida	Examineur
Mr. K. ETSOURI	C.C	INA. El-Harrach	Examineur
Mr. M. BENTAIBA	M.C.	USD.Blida.	Rapporteur
Mlle. A. ALI-MESSAOUD	C.C.	USD. Blida	Invitée

Blida, Juin 2005

RESUME

Un moyen d'étude des phénomènes d'adsorption consiste à déterminer et à tracer des isothermes : courbes donnant à température constante, la quantité adsorbée en fonction de la pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée. On peut alors accéder aux grandeurs thermodynamiques caractérisant cette phase adsorbée, telles que l'enthalpie et l'entropie différentielles d'adsorption, la chaleur d'adsorption, ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant.

La plupart des courbes tracées par les différents chercheurs concernant le phénomène d'adsorption se ressemblent plus ou moins dans un premier stade. En effet toutes ces courbes ont une forme moyenne identique (elles ressemblent toutes à des courbes de forme sigmoïde, du moins pour un recouvrement ne dépassant pas la deuxième couche).

Cette constatation nous a poussé à essayer de trouver un modèle qui peut représenter ces isothermes. Modèle, qui pourrait être appliqué à différents adsorbats sur différents substrats suivant des plages de température et de pression données.

Dans ce travail, nous développons deux modèles d'isothermes d'adsorption théoriques, l'un localisé et l'autre mobile dont les résultats théoriques seront comparés à quelques valeurs expérimentales.

Mots clés :

Adsorption physique-Isothermes-Films localisés-Films mobiles-Taux de recouvrement, Modélisation-Modèle de Fowler-Guggenheim-Modèle de Hill-de Boer-Chaleur d'adsorption-Chaleur isostérique d'adsorption-Surface spécifique.

ABSTRACT

A meaning to study the adsorption phenomenon consists in determining and drawing isotherms: curves which give at constants temperatures, the adsorbed quantity as a function of the gas pressure in equilibrium with the adsorbed phase. Then, we can have access to thermodynamics greatness which characterizes that adsorbed phase; such the differentials enthalpy and entropy of adsorption, the adsorption heat, and the specific area of the adsorbent.

The fact that the most drawn curves by the different searchers concerning the adsorption phenomenon resemble they self in the first time. Indeed all the curves have an identical average form (they all resemble curves whose form is a sigmoid, in least for a coverage which not exceed the second layer). This is the reason who which incites us to research a model which represents these isotherms. Model, whose can be applied to different adsorbats on different substrates following some intervals of temperatures and pressures data.

In this thesis, we develop two models of theoretical isotherms of adsorption; the first one is localized and the second is movable, of which the theoretical results will be compared to any experimental values.

Keys Words:

Physical adsorption, Isotherms, coverage ratio, localized films, movable films, Modelisation, Fowler-Guggenheim model, Hill-de Boer model, Heat of adsorption, Isosteric heat of adsorption, Specific area.

ملخص

من بين وسائل دراسة ظواهر الامتزاز التي تتمثل في تعيين ورسم منحنيات تساوي درجة الحرارة ، والكمية الممتزة بدلالة ضغط الغاز في حالة التوازن مع الحالة الممتزة. يمكننا إذن الزيادة في متغيرات الديناميكا الحرارية مميزين بذلك الحالة الممتزة. تتمثل هذه المتغيرات في المحتوى الحراري والقصور الحراري التفاضليين، حرارة الإبتزاز والمساحة النوعية للسطح للممتز.

أغلب المنحنيات المرسومة من طرف مختلف الباحثين فيما يخص ظاهرة الامتزاز كلها تتشابه في أول مرحلة. هذه المنحنيات لها شكل وسطي موحد (على شكل S على الأقل في التغطية التي لا تتجاوز الطبقة الثانية).

هذا الذي دفعنا لمحاولة إيجاد نموذج يمكننا به تمثيل منحنيات تساوي درجة الحرارة . نموذج يمكن تطبيقه في مختلف الممتزات على مختلف الشرائح معتمدين على درجات الحرارة والضغط المعطاة. في عملنا هذا قمنا بتطوير نموذجين نظريين لمنحنيات تساوي الحرارة للإمتزاز الأول محلي والثاني متحرك ، يعطيان نتائج نظرية نقارنها مع أخرى تجريبية.

الكلمات الأساسية

الامتزاز الفيزيائي ، تساوي الحرارة ، الطبقات الرقيقة ، المحلية و المتحركة ، تمثيل F.G و H.dB حرارة الامتزاز ، المساحة النوعية.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au laboratoire "LASICOM" (Laboratoire des Surfaces, Interfaces et Couches Minces) à la faculté des Sciences, département de Physique, sis à l'Université Saad Dahleb de Blida.

Je tiens à remercier vivement tous les membres du laboratoire « LASICOM » et en premier : Monsieur K. Ferdjani, directeur de ce laboratoire ainsi que messieurs : A. Boumediene, M. Derbal et R. Aiad pour m'avoir accueilli parmi eux et pour tous les conseils judicieux qu'ils n'ont cessé de me donner tout au long de ces années agréables passées à côté d'eux tout en m'encourageant continuellement dans mes travaux avec une sympathie et une modestie exemplaires.

J'exprime particulièrement ma profonde reconnaissance au Dr.M. Sidoumou, mon ex- directeur de thèse et ex-directeur du laboratoire « LASICOM » pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence. Qu'il trouve ici mes remerciements pour sa confiance, son assistance et son aide inestimables qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.

Je suis aussi touché par la gratitude du Dr. M. Bentaiba maître de conférence et chef de département de Physique à la faculté des Sciences de l'Université de Blida pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir accepté en devenant mon nouveau directeur de thèse. J'apprécie ses qualités professionnelles et humaines. Je le remercie vivement et lui exprime toute ma gratitude.

Je suis très honoré par la présence des membres du jury :

- Dr K. Ferdjani, maître de conférence à l'université Saad Dahleb, pour l'honneur qu'il m'a fait en portant un intérêt à mon travail et en acceptant de présider le jury de cette thèse.

- Dr. O. Mohamedi, maître de conférence au département de chimie de la faculté des Sciences de l'université Saad Dahleb, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et d'avoir accepté de l'analyser en me faisant l'honneur de participer au jury.
- Je suis également très honoré de la présence parmi les membres du jury de Mr. K. Etsouri, chargé de cours à l'INA d'El-Harrach, qui malgré ses nombreuses tâches a tenu à participer à ce jury.
- Mes remerciements chaleureux vont aussi à Mlle A. Ali-Messaoud, chargée de cours à la faculté des Sciences de l'université Saad Dahleb, pour ses conseils et orientations qui ont été très bénéfiques, et je suis très honoré par sa présence parmi les membres du jury en tant qu'invitée.

Mes remerciements se tournent également en particulier vers :

- Messieurs : A. Boumediene, M. Derbal et R. Aiad, chargés de cours à la faculté des Sciences de l'université Saad Dahleb, qui m'ont témoigné estime et sympathie.
- J'exprime également ma profonde reconnaissance envers mes collègues et amis du laboratoire et en particulier à H. Lachenani, S. Ouir, A. Mraouefel, et F. Bouamra, ainsi qu'à S. Haireche, M. Elbaa, B. Boutahraoui, N. Achour et M. Bouchenafa, sans oublier les aides, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont donnés pour la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION	14
1. PHENOMENE D'ADSORPTION	
Introduction.....	17
1-1. Bref historique des modèles d'adsorption physique.....	17
1-2. Méthode de détermination des isothermes d'adsorption.....	20
1-2-1. Utilité des isothermes	20
1-2-2. Détermination des isothermes.....	20
1-2-3. Mesure des pressions et des quantités adsorbées.....	20
1-2. Phénomène d'adsorption	22
1-2-1. La sorption	22
1-2-2. L'adsorption.....	22
1-2-2-1. Principe.....	22
1-2-3. La chimisorption.....	24
1-2-4. Qu'est-ce qui active l'adsorption.....	25
1-2-5. La désorption	25
1-2-6. Application	25
1-2-7. Choix des adsorbats	27
1-2-8. Choix des substrats	28

2. ETUDE GENERALE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Introduction.....	30
2-1. Les isothermes d'adsorption.....	31
2-1-1. Les isothermes de base.....	31
2-1-2. Représentations graphiques de l'adsorption.....	31
2-1-3. Les données d'adsorption.....	33
2-1-4. L'isotherme de Langmuir.....	34
2-1-5. L'isotherme de Freundlich.....	35
2-1-6. L'isotherme de BET.....	36
2-1-7. Autres isothermes d'adsorption.....	38

3. ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

3.1. Chaleur d'adsorption : détermination.....	39
3.2. Détermination de ΔH et de ΔS	41
3.3. Détermination de la température critique T_{2c}	46
3.4. Détermination de la température du point triple T_{2t}	46
3.5. Forme et évolution des isothermes d'adsorption.....	48
3.5.1. Analyse thermodynamique des systèmes (Kr, CH ₄ , Xe/Graphite).....	48
3.5.2. Description des résultats expérimentaux.....	52
3.5.3. Résultats et exploitation des isothermes.....	52
3.5.4. Détermination de q_{st} et ΔS	53
3.6. Conclusion.....	64

4. MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

4.1. Isothermes d'adsorption.....	67
4.1.1. Introduction.....	67
4.1.2. Isotherme d'Henry.....	68
4.1.3. Isotherme de Langmuir.....	70
4.1.4. Isotherme de Williams-Henry.....	72
4.1.5. Isotherme de Freundlich.....	75
4.1.6. Isotherme empirique de BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	75
4.1.7. Isotherme de DRK (Dubinin, Radushkévich et Kanager).....	78
4.1.8. Les modèles de Hill-de Boer et de Fowler-Guggenheim.....	80

4.1.8.a. Le modèle de Fowler-Guggenheim (FG).....	80
4.1.8.b. Le modèle de Hill-de Boer (HdB).....	80
4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	84
4.2.1. Détermination de la chaleur d'adsorption.....	84
4.2.2. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.....	84
4.2.3. Résultats et discussions.....	85
4.2.4. Conclusion.....	91
CONCLUSION	92
LISTE DES SYMBOLES	94
APPENDICES.....	97
REFERENCES ..	102

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1-1 : Montage expérimental de la volumétrie isotherme d'adsorption.....	21
Figure 1-2 : Température critique de H ₂ O	25
Figure 2-1 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption physique.....	32
Figure 2-2 : Exemples d'isobares d'adsorption.....	33
Figure 2-3 : Trois cas typiques d'isothermes d'adsorption sur un solide	34
Figure 2-4 : Courbe de l'isotherme de Langmuir.....	35
Figure 2-5 : Détermination des paramètres b et V _m	35
Figure 2-6 : Représentations de l'adsorption selon Langmuir et Freundlich.....	36
Figure 2-7 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	36
Figure 2-8 : Représentations réelle et linéaire de l'isotherme de BET.....	37
Figure 3-1 : Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.....	40
Figure 3-2 : Variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l'adsorption.....	41
Figure 3-3 : Interprétation schématique d'une isotherme à "marche"	45
Figure 3-4 : Détermination de la température critique (2D)	47
Figure 3-5 : Isotherme d'adsorption à 77.4 K de Krypton sur graphite exfolié.....	49
Figure 3-6 : Isotherme d'adsorption à 77.4 K de Méthane sur graphite exfolié.....	50
Figure 3-7 : Isotherme d'adsorption de CH ₄ /MgO(001) à T = 77.35.....	51
Figure 3-8 : Isotherme d'adsorption de Krypton sur graphite exfolié pour 77.3 K < T < 90.9K.....	54
Figure 3-9 : Isotherme d'adsorption de Krypton sur graphite exfolié pour 90.1K < T < 108.7K.....	54
Figure 3-10 : Isotherme de Xénon sur graphite exfolié pour 101.0K < T < 118.1K.....	55
Figure 3-11 : Isotherme d'adsorption Méthane sur graphite exfolié pour 77.3K < T < 90.1K.....	55

Figure 3-12 : Détermination de la température d'apparition d'une couche (n) (exemple d'adsorption du CO/MgO(100)).....	56
Figure 3-13 : Courbe $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ : (Cas du Krypton).....	57
Figure 3-14 : Courbe $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ : (Cas du Xénon).....	58
Figure 3-15 : Courbe $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ : (Cas du Méthane).....	59
Figure 3-16 : Isothermes d'adsorption entre 77K et 110K de Kr/Gr de surface homogène : domaine de formation de la première couche.....	66
Figure 3-17 : Isothermes d'adsorption entre 97K et 117K de Xe/Gr de surface homogène : domaine de formation de la première couche.....	66
Figure 4-1 : Allures de l'isotherme d'Henry pour différentes valeurs de c	69
Figure 4-2 : Allures de l'isotherme de Langmuir pour différentes valeurs de b	73
Figure 4-3 : Allures de l'isotherme Williams-Henry pour $b = 5$ et différentes valeurs de n	74
Figure 4-4 : Allures de l'isotherme de Freundlich pour $k = 0.1$ et différentes valeurs de n	76
Figure 4-5 : Allures de l'isotherme de BET. pour différentes valeurs de c	77
Figure 4-6 : Allure générale de l'isotherme de DRK.....	79
Figure 4-7 : Isothermes théoriques pour une adsorption localisée, obtenues avec l'équation de Fowler-Guggenheim.....	82
Figure 4-8 : Isothermes théoriques pour une adsorption mobile, obtenues avec l'équation de Hill - de Boer.....	83
Figure 4-9 : Isothermes théoriques pour une adsorption localisée, obtenues avec l'équation de Fowler-Guggenheim pour différentes températures réduites.....	87
Figure 4-10 : Isothermes théoriques pour une adsorption mobile, obtenues avec l'équation de Hill - de Boer pour différentes températures réduites.....	88
Figure 4-11 : Courbes $\ln(P/K_{loc})$ et $\ln(P/K_{mob})$ en fonction de T_c/T	89
Figure 4-12 : Variation de q_{st} en fonction du taux de recouvrement.....	90
Tableau 1-1 : Exemple d'enthalpie de sorption.....	24
Tableau 1-2 : Adsorption de gaz sur 1g de charbon activé à 15 ⁰ C.....	26
Tableau 1-3 : Exemples de réactions industrielles catalysées.....	27
Tableau 3-1 : Détermination de $A^{(\infty)}$ et $d^{(\infty)}$ d'après Angerand.	43
Tableau 3-2 : Détermination de la température du point triple (2D) pour une	

adsorption en monocouche (Ar/MgO).....	46
Tableau 3-3 : Valeur de la pression en fonction de la température pour différents degrés de recouvrement de la surface : cas du Kr/Gr.....	61
Tableau 3-4 : Valeur des coefficients a et b des relations $\ln P = -a/T + b$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface : cas du Kr/Gr.....	61
Tableau 3-5 : Valeurs des coefficients A et B des relations $\log P = -A/T + B$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface : cas du Krypton.....	63
Tableau 3-6 : Valeurs des coefficients A et B des relations $\log P = -A/T + B$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface : cas du Xénon.....	63
Tableau 3-7 Valeurs des coefficients A et B des relations $\log P = -A/T + B$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface : cas du Méthane.....	63

INTRODUCTION

L'un des faits marquants de la physique de la matière condensée, au cours des vingt dernières années, aura été le développement intensif des études de transitions de phase en deux dimensions. Cependant, les premiers travaux expérimentaux dans ce domaine remontent au début du siècle. Ils concernaient l'équilibre des phases dans des couches mono moléculaires.

Le premier résultat important sur le plan théorique a été la solution rigoureuse par Onsager en 1941, du modèle d'Ising 2D (bidimensionnel). C'était un grand exploit dont la portée fut considérable, puisqu'il a ouvert la voie à la théorie moderne des phénomènes critiques [54].

A partir de 1950, les travaux des physiciens dans l'espace 2D vont devenir de plus en plus fréquents. Ce n'est que vers les années 1970 que la bidimensionnalité devient un thème unificateur favorisant les échanges non seulement entre théoriciens et expérimentateurs, mais également entre expérimentateurs de disciplines très diverses.

Les principaux sujets d'étude expérimentale : films physisorbés ou chimisorbés, composés d'insertion, cristaux liquides, bicouches de phospholipides, etc...relèvent à la fois de la physique, de la chimie et de la biologie.

Les systèmes que nous étudierons du point de vue thermodynamique et structural, concerneront des films de molécules adsorbées physiquement sur des faces cristallines simples.

En effet la plupart des études expérimentales ont été faites avec le graphite et les halogénures lamellaires. Ces substrats ont en commun la propriété de posséder une structure cristalline très anisotrope favorisant l'apparition d'une face de clivage peu réactive. En se basant sur cette propriété, il est facile de préparer des poudres de microcristaux limités préférentiellement par cette face cristalline et de les conserver propres [21]. Ces poudres permettent des mesures thermodynamiques très précises, grâce à leur surface spécifique élevée, de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g . De telles surfaces

sont nécessaires dans les études structurales mettant en jeu des particules telles que neutrons ou rayons X.

Un moyen d'étude des phénomènes d'adsorption consiste à déterminer et à tracer des isothermes : (courbes donnant à température constante, la quantité adsorbée en fonction de la pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée). On peut alors accéder aux grandeurs thermodynamiques caractérisant cette phase adsorbée, telles que l'enthalpie et l'entropie différentielles d'adsorption, ainsi que la chaleur d'adsorption.

Ce qui a stimulé notre recherche, c'est le fait que la plupart des courbes tracées par les différents chercheurs concernant le phénomène d'adsorption se ressemblent plus ou moins dans un premier stade. En effet toutes ces courbes ont une forme moyenne identique (elles ressemblent toutes à des courbes de forme sigmoïde, du moins pour un recouvrement ne dépassant pas la deuxième couche). C'est ce qui nous a poussé à essayer de trouver un modèle qui peut en représenter quelques unes. Modèle, qui pourrait être appliqué à différents adsorbats sur différents substrats suivant des plages de température et de pression données.

L'intérêt de ces modélisations est évident dans la mesure où elles permettent d'éviter de nombreux et longs essais expérimentaux en offrant à l'utilisateur une description microscopique simplifiée des phénomènes observés. Et de là, avoir accès à des grandeurs thermodynamiques telles que, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre différentielle, la chaleur d'adsorption, la surface spécifique de l'adsorbant...

Bien avant nous, en génie chimique DUBININ et coll.[37,14] ont donné une courbe caractéristique pour tous les gaz sur le même substrat (adsorbant) et ceci dans le but de prédire des isothermes d'adsorption quel que soit le gaz utilisé.

Dans cette thèse, nous visons à développer quelques modèles d'isothermes d'adsorption physique.

Le modèle choisi est régi au plan énergétique, par les lois de la thermodynamique pour le calcul des énergies d'interaction des atomes (ou molécules) en cours d'adsorption, de l'énergie interne U , de l'enthalpie et de l'entropie différentielles ΔH et ΔS , de la chaleur d'adsorption Q_{ad} , de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} , et de la surface spécifique S_s .

La connaissance de l'expérience et de ses résultats est nécessaire pour fonder la véracité et la valeur des modèles choisis. C'est la raison qui nous a poussé à emprunter quelques résultats expérimentaux.

Aussi le but de ce travail est de présenter différents modèles mathématiques se rapportant aux isothermes d'adsorption physique. La liste de ces modèles n'est pas

exhaustive, vue la diversité de ces derniers et les nombreux écrits à ce propos, d'en choisir quelques uns jugés intéressants et de les appliquer à quelques exemples expérimentaux.

Le premier chapitre fait un rappel historique de modèles concernant l'adsorption et quelques définitions du phénomène d'adsorption d'une manière générale. Nous aborderons également les techniques d'élaboration en laboratoire des différentes isothermes d'adsorption avant de décrire quelques travaux réputés, dans le domaine de l'adsorption physique.

Le second chapitre est consacré à l'étude théorique de quelques isothermes d'adsorption physique et la représentation de ces exemples d'isothermes par des équations de la forme : $V = f(P)_T$ au moyen d'ensemble unique de deux ou trois paramètres pour l'ensemble des températures.

Une analyse thermodynamique des résultats expérimentaux de quelques exemples empruntés à certains chercheurs fera l'objet du troisième chapitre. Un intérêt particulier est accordé au calcul des chaleurs d'adsorption en se basant sur des modèles théoriques de: CLAUSIUS- CLAPEYRON et BET.

Le quatrième chapitre sera consacré à la méthode de détermination des isothermes d'adsorption ainsi qu'à la modélisation de ces dernières et la présentation de nos résultats relatifs aux modèles d'isothermes d'adsorption retenus. Nous validerons ces résultats par comparaison avec ceux obtenus expérimentalement par différents chercheurs : THOMY, DUVAL et REGNIER [24], et théoriquement par ceux de VAN DONGEN et coll. [60].

Nous clôturons cette étude par une conclusion générale. Nous y présentons aussi quelques perspectives relatives à ce travail.

CHAPITRE 1

PHENOMENE D'ADSORPTION

Introduction.

De nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre les mécanismes du phénomène d'adsorption. La présentation de ces travaux fera l'objet de ce chapitre. Nous présentons l'historique de la compréhension du phénomène d'adsorption en général, vu sous les côtés thermodynamique et cinétique. Nous rappelons quelques définitions et techniques se rapportant à l'adsorption. Enfin nous montrons la nécessité de modéliser des isothermes d'adsorption physique.

1.1- Historique des modèles d'adsorption physique.

Plusieurs approches ont été faites pour comprendre les phénomènes d'adsorption physique, ainsi que les différents modèles quand à l'étude des isothermes d'adsorption du point de vue théorique.

Conformément à l'ordre de l'évolution historique, nous évoquons quelques significations des phénomènes d'adsorption qui s'appuient sur des approches de la thermodynamique classique ou cinétique.

-- L'une des premières tentatives de compréhensions des phénomènes de croissance est due à GIBBS [1] en 1878 qui s'est intéressé au phénomène de condensation de la vapeur d'eau sous forme de gouttelettes liquides. Ce dernier a présenté une description thermodynamique de la nucléation spontanée.

-- Une approche cinétique a été initiée par HERTZ [2] en 1888 puis développée en 1909 par KNUDSEN [3]. Ce dernier s'est basé sur la théorie cinétique des gaz. Le taux d'attachement des atomes provenant de la phase vapeur sur la surface d'un solide est donné par la relation:

où : α_c : est le coefficient de collage(sticking coefficient).

$$\tau = \frac{\alpha_c \sigma P}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

σ : désigne l'aire d'un site de la surface.

P : est la pression du gaz incident.

m : la masse molaire du gaz.

T : la température de la surface d'adsorption.

k : la constante de BOLTZMANN.

Cette théorie ne tient pas compte de la nature de la surface et de son influence sur le processus de l'évolution du taux de couverture.

-- Ce problème a été revu par KOSSEL [4] en 1927. Son modèle se base sur la considération des atomes tombant sur la surface sous forme cubique. Les atomes provenant de la phase gazeuse sont susceptibles de se déplacer en surface et de s'empiler les uns sur les autres avec des énergies de liaisons E_1 .

-- En 1951 BURTON [5] et ses collaborateurs ont repris le modèle de KOSSEL et ont soulevé les problèmes liés aux propriétés de diffusions des atomes, pour rendre compte du mode de croissance bidimensionnel.

-- L'isotherme d'adsorption la plus simple est appelée loi de HENRY [6,14] qui donne une couverture qui varie linéairement en fonction de la pression : $\theta = cP$. Dont la courbe isotherme d'adsorption généralisée a été établie statistiquement par WILKINS [7]

se réduit à :

$$V = \frac{P \alpha d \omega_a}{RT \omega_g} e^{\frac{\varepsilon}{RT}}$$

V : quantité adsorbée ; α : fraction de la surface du solide pouvant donner lieu à une adsorption ; d : épaisseur de la couche adsorbée ; ε : potentiel d'adsorption constant

ω_a et ω_g : quantités d'énergie interne des molécules à l'état adsorbé et à l'état gazeux

P : pression à l'équilibre.

Cependant la majorité des premières études d'adsorption physique se fixèrent comme but l'adsorption en monocouche.

-- Et ce n'est qu'en 1918 que, dans le calcul cinétique original LANGMUIR [8,14] considère que la couche adsorbée est en équilibre dynamique avec la phase gazeuse. Le nombre de molécules frappant l'unité de surface pendant l'unité de temps est donné par la théorie cinétique par :

$$\phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \text{qui donne : } \theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{avec : } b = \frac{\alpha}{v\sqrt{2\pi mkT}}$$

-- En 1935 FOWLER [9,14] fit mieux. Il énonça les hypothèses nécessaires et suffisantes suivantes : 'les atomes (ou les molécules) du gaz sont adsorbés dans leur

totalité sur des points d'attachements bien définis à la surface de l'adsorbant ; que chaque point d'attachement peut fixer un et un seul atome adsorbé et que les énergies des états de tout atome adsorbé sont indépendants de la présence ou de l'absence d'autres atomes adsorbés sur les points d'attachements voisins'' Son calcul statistique de l'équation de LANGMUIR l'a conduit à une définition explicite de la constante b et a donné une isotherme dérivant du modèle de LANGMUIR : $\theta = \frac{bP^{1/n}}{1 + bP^{1/n}}$; n étant le nombre de sites voisins de la molécule adsorbée.

-- Dès 1940, GUGGENHEIM [10,14] a repris le calcul statistique de GIBBS et a formulé le raisonnement simple en considérant le gaz adsorbé comme un système à un seul constituant en équilibre avec le gaz non adsorbé. Et plus tard, en 1951 il donna une approximation générale qui consiste à considérer'' l'enceinte d'adsorption tout entière, contenant une masse connue d'adsorbant, dans lequel une quantité connue de gaz est admise, à une température et une pression d'équilibre mesurables et qui échange des quantités mesurables de chaleur et de travail avec l'extérieur''.

-- Cependant, l'historique du développement de la théorie de l'adsorption multimoléculaire a été marqué par l'introduction en 1938 de la théorie de l'adsorption multimoléculaire de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [11,14], désignée par théorie BET. Cette dernière est une extension de la théorie de la monocouche localisée idéale de LANGMUIR. Très utile, elle donne une équation à deux constantes, à partir desquelles les chaleurs d'adsorption approchées et les surfaces spécifiques peuvent être calculées.

-- Et ce n'est qu'à partir de 1950 que HILL [12] et EVERETT [13] ont examiné de manière rigoureuse la thermodynamique des systèmes d'adsorption physique.

-- En 1970, le bond considérable qui a été fait dans le domaine de l'électronique et avec l'apparition des calculateurs électroniques très performants, la voie a été ouverte aux premières tentatives de simulations sur ordinateur. Ces simulations sont basées sur les différents modèles connus jusqu'à nos jours : modèles probabilistes de MONTE-CARLO, Fonctionnelle de densité, modèle d'ONO-KONDO. Ils ont mis en évidence plusieurs mécanismes physiques intervenant dans l'adsorption. Ces derniers ont servi comme outils importants, susceptibles de guider et de donner un essor important à l'expérimentation.

Ainsi, l'expérience a montré qu'il existe d'habitude plusieurs modèles qui, par un choix approprié de quelques paramètres, peuvent donner une isotherme d'une forme particulière, à une température donnée. Il est donc important d'obtenir des isothermes à

plusieurs températures, que l'on peut comparer avec les différents modèles, par l'application des fonctions thermodynamiques.

1-2. Méthode de détermination des isothermes d'adsorption.

Expérimentalement, les isothermes d'adsorption de différents gaz (adsorbats) sur différents substrats (adsorbants) peuvent être déterminées pour des températures allant de 40K à 220K et des pressions se situant entre 10^{-8} torr et 10^2 torr.

Ces isothermes sont ensuite ajustées par des modèles empiriques avec un seul jeu de paramètres pour différentes températures et pressions.

Ainsi, l'influence de la température sur ces paramètres pourrait être discutée.

1-2-1. Utilité des isothermes.

Les isothermes d'adsorption (désorption) sont utiles pour comprendre pas mal de phénomènes, en effet elles permettent de :

- de déterminer la chaleur d'adsorption.
- de calculer l'aire de la surface spécifique d'un matériau
- d'accéder aux grandeurs thermodynamiques caractérisant les différentes phases telles que l'enthalpie et l'entropie différentielles.
- d'apprécier l'homogénéité de surface de l'échantillon (existence de sous-marche).
- de déterminer le mode de croissance (croissance (2D) de FRANK-VAN DER MERWE, (3D) de VOLMER-WEBER, ou mode mixte de STRANSKI-KRASTANOV).
- de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption quelque soit le degré de recouvrement

1-2-2. Détermination des isothermes.

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination des isothermes d'adsorption (désorption). Par volumétrie d'adsorption, par diffraction des électrons lents (DEL), par diffraction aux rayons X, par ellipsométrie, par spectroscopie Auger, et par calorimétrie. La plus employée est la méthode dite volumétrique, qui consiste en :

1-2-3. Mesure des pressions et des quantités adsorbées.

Les isothermes d'adsorption sont déterminées par une mesure volumétrique à température constante, de la quantité de matière adsorbée d'un gaz en contact avec un solide. La température T étant maintenue constante. Cette mesure est effectuée par l'intermédiaire d'un système d'introduction de gaz composé par : (voir dispositif expérimental sur la figure 4.9.)

- Un volume de référence permettant l'étalonnage des différents autres volumes.
- Une cellule d'adsorption en quartz.
- Une jauge de mesure de pressions absolues, du type Baratron, couvrant un domaine de pressions de 10^{-3} torr à 100 torr.
- Le système d'introduction de gaz est relié à un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes (vide primaire $P = 10^{-3}$ torr) couplée à une pompe secondaire à diffusion de mercure (vide secondaire $P = 10^{-6}$ torr). Un piège à azote liquide évite la contamination du système par le mercure et élimine les traces de vapeur d'eau (impureté à laquelle les échantillons des substrats sont très sensibles).
- Un cryostat pour la stabilité thermique. En effet la mesure d'un réseau d'isothermes nécessite la variation de la température d'une isotherme à une autre tout en maintenant la température constante pour chaque isotherme.

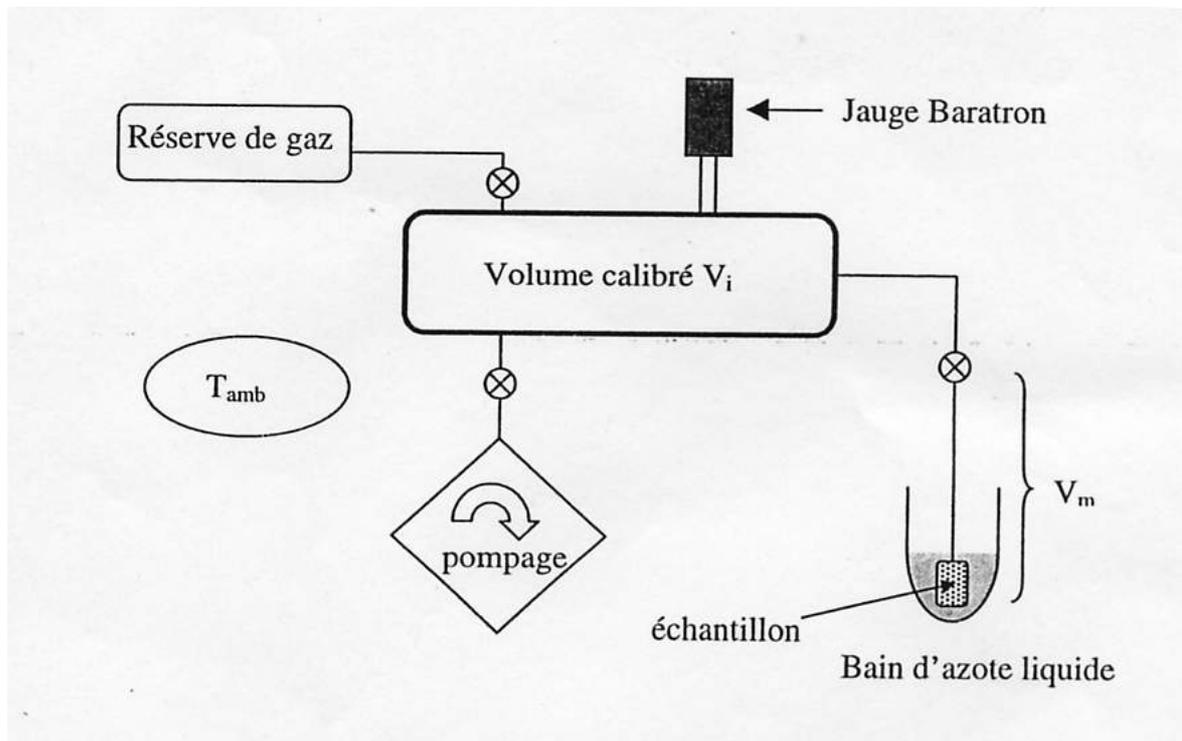


Figure 1-1. Montage expérimental de la volumétrie isotherme d'adsorption.

1.3- Phénomène d'adsorption.

Introduction

On a toujours considéré jusqu'à présent le cas de systèmes réactionnels ayant lieu au sein d'une phase homogène : la réaction se développant au sein du réacteur. On peut se demander alors, qu'en est-il lorsque la réaction chimique se déroule seulement à l'interface entre deux milieux homogènes, et quel est le rôle joué par cette interface ?

Toute fois, les milieux réactionnels ne sont pas tous homogènes. La simple présence d'au moins deux phases différentes, nous fait penser que les problèmes de transfert de matière à travers la zone inter faciale interféreront grandement dans le déroulement de la réaction. En d'autres termes, les réactions physico-chimiques dans cette zone inter faciale sont appelées à jouer un rôle primordial. Aussi, il est intéressant d'étudier les propriétés de deux phases en présence et plus particulièrement celles de la région de l'espace qui délimite la zone de contact entre ces deux phases.

1-3-1 La sorption

Puisque la zone inter faciale doit jouer un rôle primordial, voire prépondérant, dès lors, il importe d'étudier les phénomènes de sorption : c'est-à-dire, les deux processus (adsorptions physique et chimique) se produisent simultanément. On a pu montrer par exemple que lorsqu'un gaz est au contact d'une substance métallique solide et qu'en passant de la phase gazeuse contenant N molécules vers la phase du solide, il y a une variation de la concentration des molécules N au fur et à mesure qu'on se rapproche de la surface du solide.

1-3-2 L'adsorption.

1-3-2-1 Principe:

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide, il traduit donc une interaction attractive entre un atome ou une molécule et une surface. Les molécules de gaz sont fortement immobilisées à la surface du solide. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules des liaisons (de type VAN DER WAALS) et/ou l'interaction dipolaire (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction variant de 5 à 40KJ/mole).

C'est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole, tandis que l'adsorption chimique quant à elle, met en jeu des énergies supérieures à dix kilocalories par mole. Elle n'est pas spécifique, en effet elle est peu influencée par la nature de la surface de l'adsorbant.

De plus, elle est multimoléculaire par nature puisqu'une deuxième puis une troisième, etc... couche adsorbée peuvent recouvrir la première.

Cependant, il faut faire la différence avec l'absorption qui est la pénétration du gaz (adsorbat) dans la structure du substrat (adsorbant solide ou liquide) se faisant dans la totalité de la masse par un processus de diffusion.

On remarque aussi que l'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène spontané qui s'accompagne par une diminution de l'énergie libre du système (tension superficielle du solide), de même il implique une diminution des degrés de liberté du gaz, lorsque celui-ci passe de la forme de gaz libre à la forme de film adsorbé [14].

Ce qui permet de conclure à partir de la relation thermodynamique :

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi on peut dire que le processus d'adsorption est exothermique.

Souvent, dans certains cas, le nombre de molécules N par unité de volume, se trouvant en contact de la surface solide est tel que l'on est en présence d'une phase liquide : N est littéralement condensé sur la surface du solide ; c'est la condensation bidimensionnelle. Cependant si cette condensation a lieu :

- sans altération des molécules N , alors elle est de nature physique.
- par contre si les molécules N sont modifiées chimiquement, alors on parle de chimisorption.

L'étude de la physisorption sur des surfaces homogènes a permis de mettre en évidence de nouvelles entités physiques : les phases bidimensionnelles (2D) [15]. Ces phases s'étendent uniquement dans un plan : celui de la surface adsorbante. En effet, les couches adsorbées physiquement (en particulier celles dont l'épaisseur avoisine plusieurs diamètres moléculaires), se comportent comme des liquides à deux dimensions (2D). Leur étude a amené le développement d'une thermodynamique (2D) spécifique, quoique très semblable par beaucoup d'aspects à celle de la matière 3D. On a ainsi retrouvé, pour la matière 2D, les états de base du 3D [16] :

- gaz, fluide
- liquide
- solide

La connaissance de ces phases permet de vérifier les modèles d'interaction liant les atomes ou molécules entre eux, aux surfaces adsorbantes. L'étude des diagrammes de phases 2D présente donc un intérêt fondamental. Aussi, les travaux sur les transitions de

phases 2D sont-ils activement poursuivis. Pour les systèmes 2D les modélisations [17] ou simulations sur ordinateurs [18,19] sont grandement simplifiées, ce qui accroît l'intérêt des théoriciens.

1-3-3 La chimisorption

A la différence de l'adsorption physique, l'adsorption chimique entraîne un transfert d'électrons entre solide (adsorbant) et gaz (adsorbât), ce qui conduit à la formation d'un composé chimique entre adsorbât et couche externe des adatoms adsorbants (exemple de l'interface aluminium-oxygène dont la modification chimique donne des molécules d'alumine Al_2O_3 , ou l'exemple de la rouille).

Pour différencier les deux phénomènes, il suffit de mesurer leurs chaleurs de réaction qui se distinguent aux environs de 40 kJ/mole (tableau 1.1).

De plus la chimisorption se produit à basses pressions et à des températures relativement élevées. Et le retrait d'une couche adsorbée chimiquement (désorption) est relativement dure (se fait à grandes températures et parfois un bombardement ionique est nécessaire).

Tableau 1.1 Exemple d'enthalpie de sorption.

(tiré de <http://www.uqac.u.quebec.ca/chimie/Cinétique-chimique/>)

Adsorbant	Molécule Sorbée	Physisorption-Chimisorption (kJ.mole ⁻¹)		T(°C)
Fer	O ₂	17	500	-183
	CO	30	130	-78
ZnO	H ₂	5	-	-191
	H ₂	-	85	200
Cu	H ₂	4	-	78
	H ₂	-	-	-50
	H ₂	-	90	160 - 300

1-3-4 Qu' est-ce qui active l'adsorption ?

L'adsorption est favorisée :

* Pour l'adsorbant (substrat), par une surface réelle importante, donc une grande surface spécifique (la surface accessible aux adsorbats (ou aux solutés) doit être maximale).

* Pour l'adsorbé (adsorbat), une masse moléculaire élevée.

1-3-5 La désorption:

C'est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc de la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz.

Les gaz au dessus de leur température critique ne peuvent se condenser par des variations de la pression (voir figure 1.2), par contre les gaz en dessous de leur température critique ont tendance à être adsorbés sur un solide. Ce phénomène est similaire à la condensation d'une vapeur d'eau sur une fenêtre froide et est réversible.

L'adsorption est représentée par: $V \text{ (TPN cc/g)} = f(P, T)$

Quand à l'isotherme d'adsorption elle est définie par: $V = f(P)_T$

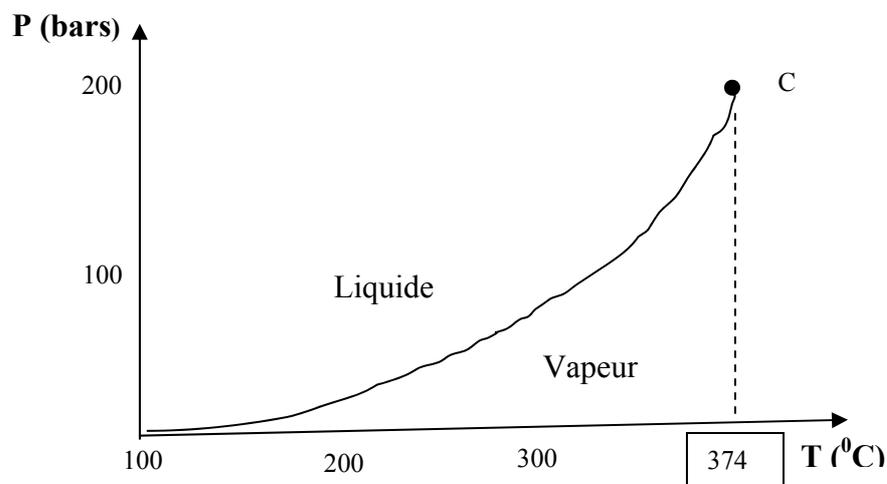


Figure. 1.2. Température critique de H₂O (tiré de « Analyse de surfaces spécifiques et chimisorption »).

1-3-6 Applications:

Il importe de rappeler certaines applications de la sorption.

Le phénomène d'adsorption est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant.

Les quantités de gaz qui peuvent être adsorbées sur la surface d'un solide sont variables et dépendent bien sûr de divers paramètres dont la nature du couple gaz adsorbé-solide

1-3-8 Choix des substrats

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif, obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (on dégaze les cavités (pores) remplies de goudron lors de la carbonisation).

Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre [21], [27], (on obtient des pores de quelques micromètres de dimension), soit sous forme de grains. Le charbon actif peut être régénéré (par désorption) par trois procédés (à la vapeur, thermique et chimique).

De préférence on utilisera une surface adsorbante présentant une symétrie différente de celle de l'arrangement naturel des adatoms. Par exemple, pour un gaz rare on peut se demander comment se comporterait une phase 2D sur un substrat de symétrie carrée. Pour un tel système, les forces d'interactions latérales – (qui tendent à imposer un empilement hexagonal compact) – entreraient en compétition avec les forces d'interaction adsorbat – substrat qui elles favorisent plutôt la symétrie carrée du substrat [15].

De tels systèmes (gaz rares/substrat de symétrie carrée) peuvent donc contribuer au développement de l'étude des phases 2D adsorbées et à la distinction entre les contributions des deux interactions majeures, à savoir :

- l'interaction latérale de la phase 2D,
- l'interaction de la phase 2D avec le support.

Aussi, d'un substrat de symétrie carrée on peut s'attendre à voir des situations plus complexes et plus riches d'enseignement sur les forces de cohésion de la matière [15].

Les systèmes gaz rares/substrat carré favorables à toute étude sont nombreux. Dans le passé de nombreuses études ont été réalisées sur les métaux. Pourtant jamais ces études n'ont atteint un développement tel que celles des phases 2D sur le graphite.

Ainsi le graphite (0001) s'est élevé au rang de substrat modèle en raison de la facilité avec laquelle il peut être préparé tant sous forme de monocristal, que sous forme de poudre [21].

D'autres substrats de symétrie hexagonale aussi intéressants que le graphite [22] ont fait l'objet de recherche par plusieurs équipes de recherche, parmi eux citons les halogénures lamellaires (**MnI₂**, **CdI₂**, ...[23], les nitrures de bore [24], etc.... de nature différente mais qui présentent tous la même symétrie : la symétrie hexagonale.

D'autres études ont été traitées, concernant l'adsorption de différents gaz sur des cristaux ioniques (**MgO**, **CdO**, **NaCl**, **NaBr**, **KCl**, **RbCl**, [25],[47]).

Le facteur primordial d'un substrat dans les études de phases 2D adsorbées est l'homogénéité de sa surface, car il conditionne l'observation ou non de ces phases 2D. La mesure d'isothermes d'adsorption est une des techniques les plus fines pour accéder à ce facteur. Par exemple dans le cas de **MgO**, l'isotherme de **Kr/MgO** à la température de l'azote liquide (77K) présente des caractéristiques particulièrement bien adaptées à la détermination de l'homogénéité de la surface de divers échantillons [26].

Durant le quart de siècle dernier, une impulsion nouvelle a été donnée aux études de physisorption sur surfaces homogènes, grâce à la découverte par J.P. COULOMB et O.E. VILCHES d'une nouvelle méthode de préparation de poudres d'oxyde de magnésium [27].

Leurs échantillons présentent une grande homogénéité de surface qui est comparable à celle des poudres de graphite exfolié de A. THOMY et X. DUVAL. La fumée d'oxyde de magnésium est constituée de cubes délimités par la face (100) : qui est la face d'équilibre du **MgO**. Des études de physisorption ont déjà été réalisées sur ces poudres par diffraction de neutrons [28], et de rayon X [29].

Aussi ce qui a motivé notre choix pour le graphite en tant que substrat c'est que ce dernier est parmi tous les adsorbants, qui jusqu'à présent a permis d'approcher le mieux le cas idéalement simple d'une surface uniforme (face cristallographique parfaite) : face obtenue "propre" (clean) avec une grande facilité (face 0001), en raison de son exceptionnelle inertie chimique [49].

Il se trouve que c'est avec des surfaces graphitiques homogènes que l'on a obtenu des isothermes d'adsorption qui figurent parmi les plus complexes que l'on connaisse (voir travaux de THOMY A. et DUVAL X. [50]).

Ainsi la graphitisation des noirs de carbones (exemples : Sphéron 6, Sterling R, P 33, Vulcan 3, Termax,...), augmente le degré d'uniformité de surface, ce qui provoque le développement de paliers [58].

Donc, l'épaisseur du film adsorbé est une fonction du taux de recouvrement à palier et non pas continu [54].

CHAPITRE 2

ETUDE GENERALE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

2.1. Introduction.

Depuis une vingtaine d'années seuls les produits lamellaires de symétrie hexagonale (graphite, halogénures lamellaires, nitrure de bore...) ont permis l'observation des changements de phase 2D [gaz (2D) \rightarrow solide (2D)] et ceci grâce à la grande homogénéité de leur surface. Ainsi, l'analyse des phases (2D) a été limitée à ce type de support. Par conséquent, le problème principal de ces études est de faire la part entre les propriétés "intrinsèques" de la matière à deux dimensions et celles induites par le relief microscopique qui caractérise la surface du support [30]. Or l'influence de ce facteur est importante quand les paramètres des réseaux de l'adsorbat et du substrat sont très voisins. Deux cas sont observés, suivant que la structure du film 2D est commensurable ou incommensurable par rapport à celle du support. Rappelons que des structures périodiques sont dites "commensurables" si les rapports entre les longueurs caractéristiques des deux réseaux sont rationnels (incommensurables sinon). La commensurabilité du film 2D avec le support n'existe que lorsqu'il y a un bon accord paramétrique entre l'adsorbat et l'un des sous réseaux de puits de potentiel du substrat.

Par conséquent, notre travail consistera à élaborer des courbes isothermes d'adsorption modèles dans la mesure du possible en s'appuyant sur quelques isothermes d'adsorption expérimentales effectuées par certains chercheurs. Parmi elles, nous citerons les isothermes mesurées par différents groupes de recherches qui étudient (ou ont étudié) l'adsorption physique sur différents substrats.

Parmi les travaux les plus représentatifs, citons les mesures d'isothermes d'adsorption du **Kr**, **Ar**, **Xe** et **CH₄** adsorbés sur le graphite [21], du **Kr**, **CH₄**, **N₂** sur **NaBr** [31], **Kr** adsorbé sur **NaCl**, **KCl** et **RbCl** [32], **NO**, **CO**, **N₂** et **O₂** adsorbés sur **MgO** [33] et **Xe/NaCl** [34], **Ar**, **CH₄**, **O₂** et **N₂** adsorbés sur **NaF** [35], **C₂H₆**, **NO**, **CO** et **CO₂** adsorbés sur **MgO**[36].

Certains auteurs tels que ROSS et CLARK [38], FISHER et Mc MILLAN [39], TAKAICHI et MORI [32] ont étudié l'adsorption des gaz rares sur des substrats en poudres à symétrie cubique.

Les seuls auteurs à avoir observé en premier plus d'une marche dans les isothermes d'adsorption sur substrats carrés sont J.G. DASH et al., pour le système **Kr/MgO** [40] et K. MORISHIGE et al., pour le **Kr** adsorbé sur **CaO** et **MgO** [41].

2.2. Les isothermes d'adsorption.

2.2.1. Isothermes de base

Pour les systèmes à des températures inférieures à la température critique du gaz, les cinq principaux types d'isothermes ont été définis par BRUNAUER (Figure 2.1.) En ce qui nous concerne, nous nous intéressons uniquement aux isothermes de type 1, c'est à dire pour lesquelles l'adsorption ne dépasse pas une monocouche ($n \leq 1$ ou $\theta \leq 1$). Dans ce cas, il y a saturation de la surface de l'adsorbant lorsque celle-ci est occupée par une monocouche de molécules de gaz.

Les isothermes de type 2 (multicouche) en forme de S représentent beaucoup de cas. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte (fig3.3).

Celles de type 3 sont caractérisées par une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz.

Enfin les courbes des types 4 et 5 se rencontrent principalement lorsque les adsorbants ont une structure poreuse ; elles correspondent à des phénomènes de condensation capillaire : il en résulte de l'hystérèse, c'est-à-dire que la courbe de montée n'est pas exactement la même que celle de la descente. Un plateau de saturation est atteint avant l'obtention de la pression de saturation.

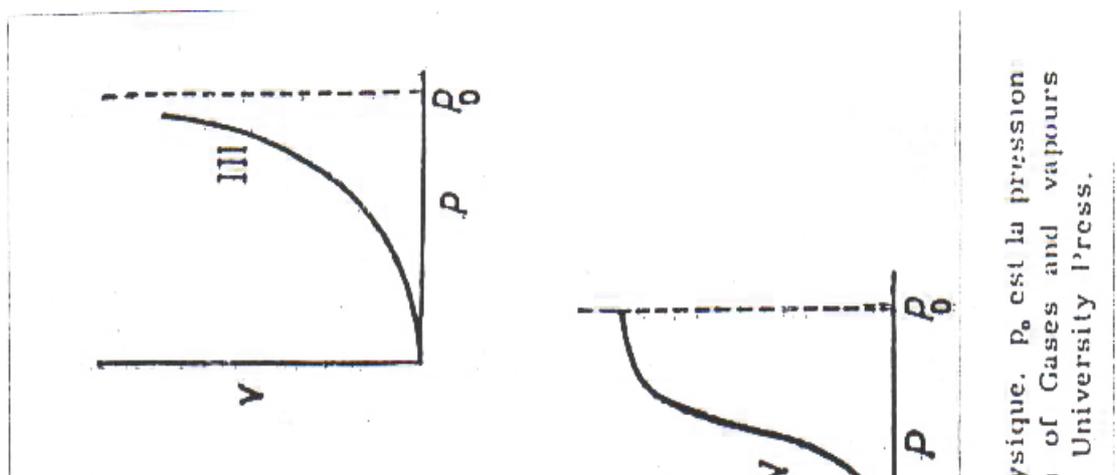
Nous essaierons pour cela d'arriver à tracer des courbes isothermes modèles qui se rapprocheront le plus possible des isothermes expérimentales se rapportant aux monocouches, au plus aux bicouches.

2.2.2. Représentations graphiques de l'adsorption.

On trace des courbes en ne faisant varier qu'un facteur à chaque fois. Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P et la température T peuvent être représentées sous la forme de :

* Courbes isothermes d'adsorption : $V = f(P)_T$.

Ces isothermes traduisent les variations d'énergie libre en fonction de la quantité adsorbée.



Leurs formes nous donnent des informations (indications) sur le processus d'adsorption, et une mesure semi quantitative de la fraction de la surface couverte par l'adsorbat (gaz) et de là, nous renseigne sur la surface spécifique de l'adsorbant.

D'autres informations peuvent être obtenues en étudiant :

* Les courbes isostères d'adsorption : $P = f(T)_V$.

- Une grandeur particulière de la chaleur différentielle d'adsorption ; la chaleur isostérique d'adsorption qui est mesurée directement à partir d'isostères (c'est à dire : $P = f(T)_\theta$). La chaleur isostérique molaire peut être obtenue par :

$$- q_{st} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{\theta}$$

* Les courbes isobares d'adsorption : $V = f(T)_p$.

En effet à pression constante, nous représentons la variation du degré d'adsorption en fonction de la température par une courbe appelée isobare d'adsorption. Dans ce cas la nature de l'adsorption influence la forme de la courbe (voir figure 2.2)

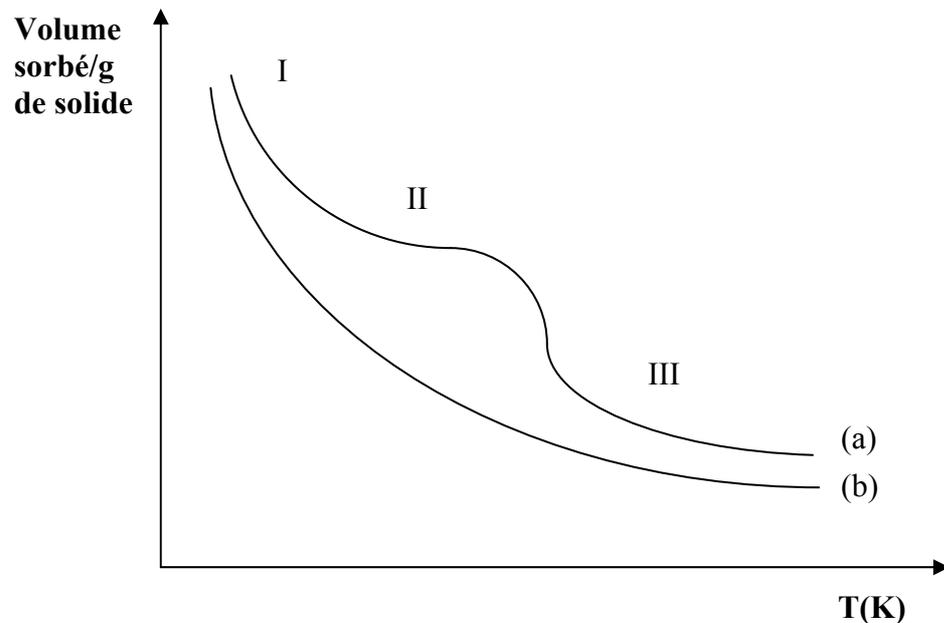


Figure 2.2. Exemples d'isobares d'adsorption.

(a) : H_2/Ni (b) : $NH_3/Charbon\ de\ bois$

2.2.3. Les données d'adsorption.

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression P de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé V . On peut observer ainsi au moins trois types d'isothermes d'adsorption (figure 2.3).

- Dans le premier cas de la figure 2.3, la quantité exprimée en volume de gaz adsorbé croît très vite en fonction de la pression. Elle atteint un plateau, autrement dit, le solide est complètement recouvert d'un film mono moléculaire de molécules de gaz (figure 2.3.a).

Cependant la manipulation est limitée à la pression de vapeur saturante P_0 du gaz considéré. En effet au dessus de la pression de vapeur saturante P_0 , on provoque la liquéfaction du gaz.

- Le deuxième cas de la figure 2.3.b, correspond au cas de figure précédent, avec en plus, après saturation de la surface du solide par une première couche, apparition de formation de plusieurs couches de molécules gazeuses sur la surface.

- Quand au troisième cas de figure 2.3.c. il correspond à la formation de plusieurs monocouches sur la surface du solide, ou encore à la partie située à droite de la figure 2.3.b.

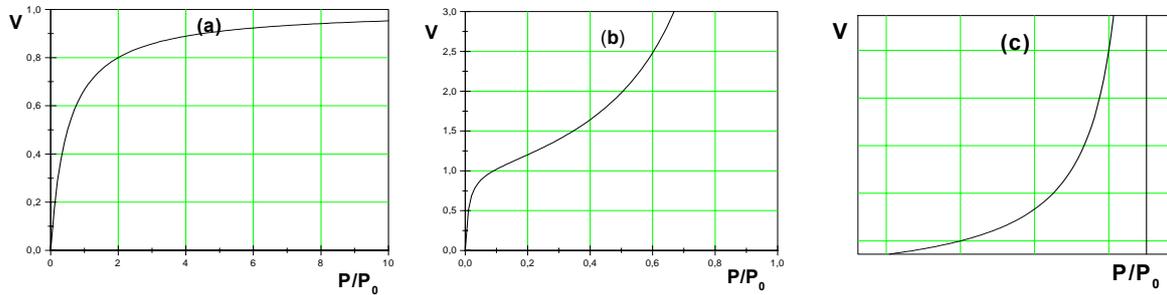


Figure 2.3. Trois cas typiques d'isothermes d'adsorption sur un solide.

P: pression à l'équilibre; P₀ : pression de vapeur saturante

V : volume adsorbé.

2.2.4. Isotherme de LANGMUIR; couche monomoléculaire.

Le type d'isotherme le plus simple a été défini par LANGMUIR[8]. La surface du solide est représentée par un nombre de sites définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de gaz utilisé jusqu'à la formation d'une monocouche (monolayer) de gaz occupant tous les sites.

L'application expérimentale de l'équation de Langmuir peut être placée sous la forme graphique suivant la formule:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1) \quad \text{voir figure 2.4.}$$

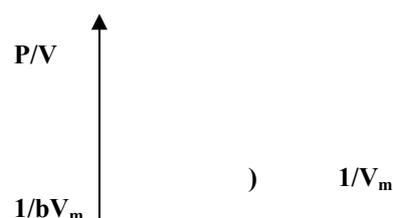
ou bien : $\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2) \quad \text{qui peut se mettre sous la forme :}$

$$\frac{P}{V} = \left(\frac{1}{V_m} \right) P + \frac{1}{bV_m} \quad (3) \quad \text{droite de la forme: } y = a.x + b.$$

Les valeurs de b et V_m sont calculées pour le système à partir de la meilleure droite passant par les points mesurés. La valeur de V_m étant le volume (en cc TPN/g) de gaz adsorbé quand tous les sites sont occupés (monocouche) et b le rapport des vitesses d'adsorption et de désorption du gaz dans le système étudié. P la pression et V le volume total de gaz.

.1/bV_m : intersection sur l'axe des Y (P/V).

.1/V_m : pente de la droite. (Voir figure 2.5).



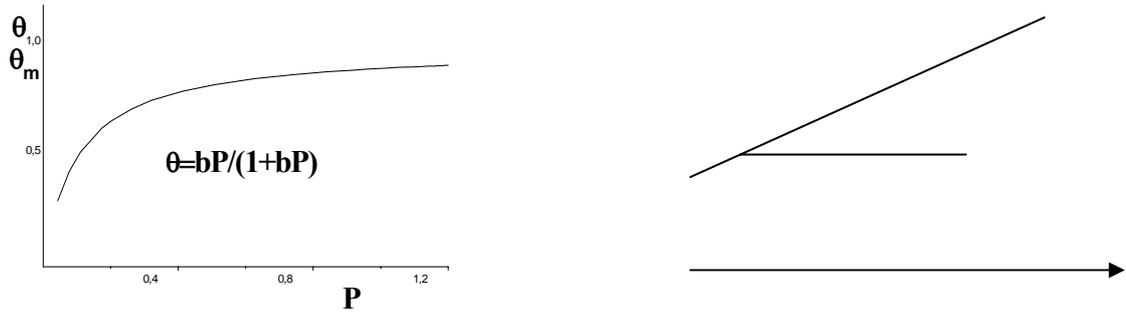


Figure 2.(4 ,5). Représentation réelle et linéaire de l'isotherme de LANGMUIR

Donc connaissant la valeur de V_m , on peut déterminer la surface spécifique (S_s) du matériau

considéré en calculant : $V_m = \frac{S_{spé}.V_o}{N_o\beta_o}$ d'où : $S_{spé} = V_m \frac{N_o\beta_o}{V_o}$ (voir annexe B)

N_o : nombre d'Avogadro = $6.023.10^{23}$ atomes/mole.

V_o : volume TPN = 22.40 l/mole.

β_o : 16.2 \AA^2 par site d'azote.

V_m : volume de gaz adsorbé quand tous les sites sont occupés (monocouche) en cm^3 .

2.2.5. Isotherme de FREUNDLICH.

On représente à l'occasion le phénomène d'adsorption selon FREUNDLICH par :
la fraction de la surface occupée par un composé A est donnée par la relation :

$$\theta_A = bP_A P_A^{1/n} \quad (4)$$

La figure 2.6. suivante résume l'ensemble des expressions de θ_A en fonction de la pression.

Dans les trois cas de figures les constantes b sont différentes.

Les isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR s'appliquent à la partie incurvée de la courbe $\theta = f(P)$. Les deux asymptotes correspondent aux cas limites.

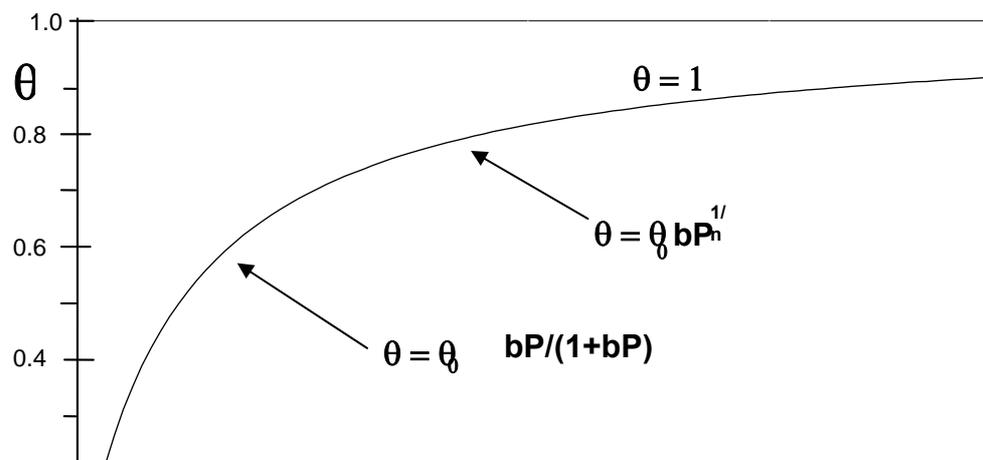


Figure 2.6. Représentations de l'adsorption selon Langmuir et Freundlich.

2.2.6. Isotherme B.E.T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER): multicouche.

L'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées. (Voir figure 2.7.)

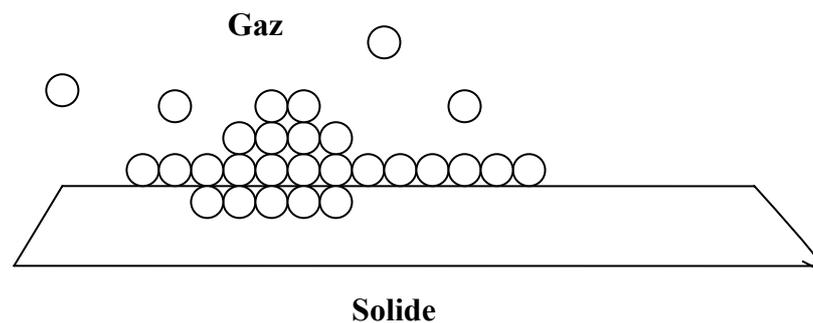


Figure 2.7. Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

BRUNAUER, EMMET et TELLER ont formulé l'approche mathématique expliquant le cas de multicouches (multilayers).

L'équation est de la forme :

$$V = V_m c \frac{P}{P_0 - P} \left[\frac{1}{1 + \frac{P}{P_0} (c - 1)} \right] \quad (5)$$

qui peut s'écrire :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)P}{cV_m P_0} \quad (6)$$

En traçant le graphe : $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ on doit obtenir une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont donnés par la figure 2.8.b.

l'ordonnée à l'origine sont donnés par la figure 2.8.b.

Remarque 1 : en pratique on obtient généralement une bonne linéarité seulement quand la valeur de P/P_0 est telle que : $0.05 < P/P_0 < 0.35$ (Figure 2.8.a.).

Ainsi à l'aide de la pente : $\frac{c-1}{cV_m}$ et l'ordonnée à l'origine : $\frac{1}{cV_m}$, on peut donc connaître les deux paramètres c et V_m .

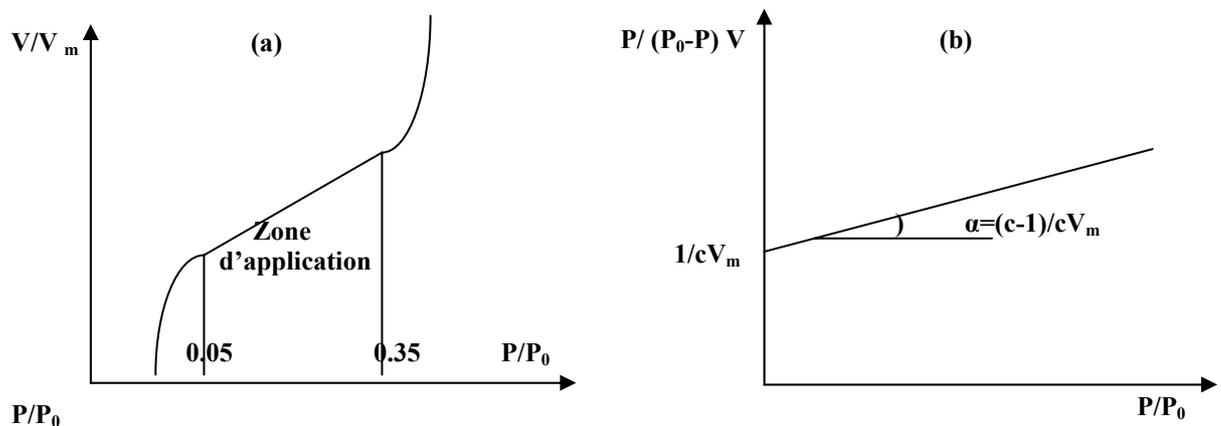


Figure 2.8. Représentations réelle et linéaire de l'isotherme de BET.

Remarque 2. Si P est faible, P/P_0 l'est aussi et devient faible devant l'unité, ou si $P \ll P_0$, soit $P/P_0 \ll 1$, alors (5) devient :

$$\frac{V}{V_m} = c \frac{P}{P_0} \left[\frac{1}{1 + (c-1) \frac{P}{P_0}} \right], \text{ ou : } \theta = \frac{V}{V_m} = \frac{AP}{1 + BP}, \text{ équation dans laquelle :}$$

$$A = c/P_0 \text{ et } B = (c-1)/P_0$$

On retrouve ainsi la formule de Langmuir. En effet à basse pression, l'approche de BET suppose que seule la première couche est en formation : cela correspond à l'hypothèse de LANGMUIR. Cette dernière formule est donc un cas limite de la formulation de BET.

2.2.7. Autres types d'isothermes d'adsorption.

On peut citer les isothermes d' HENRY, de WILLIAMS-HENRY, de VOLMER, de DRK (DUBININ, RADUSHKEVICH et KAGANER), de HdB (HILL-de BOER), de F.G (FOWLER-GUGGENHEIM), etc...

2.2.8. Conclusion

Jusqu'en 1950 les phénomènes d'adsorption paraissent simples du fait que la quasi totalité des isothermes utilisées avaient une forme simple. Que l'on pouvait en rendre compte facilement à l'aide des équations de BET. résultant de modèles peu compliqués.

Mais par la suite, on se rendit compte que cette simplicité des résultats n'était qu'apparente et qu'elle était due surtout à la complexité des adsorbants étudiés ; qui étaient en général des corps poreux, très intéressants par leur grande aire spécifique, mais ayant une surface très hétérogène. Ce qui a conduit à la recherche de solides (adsorbants) dont la surface est mieux définie (homogène). Ce qui se traduit dans les isothermes d'adsorption de molécules simples (**Kr/Graphite**, **Ar/Gr**, **CH₄/Gr**) à certaines températures par une série de 'marches'(steps) ou 'sous marches'(substeps) montrant que la croissance du film s'effectue en une succession d'étapes très nettes ; il s'agit d'une croissance par couche successives : chaque couche (surtout la première) pouvant elle-même passer successivement par différents états [21].

Puisque chaque marche ne comporte qu'une seule partie verticale traduisant une adsorption massive à pression constante, on peut conclure que la formation de chacune des couches s'accompagne d'un changement de phase du premier ordre et d'un seul (sauf la première marche qui peut en compter deux) [21].

Quand à la détermination de la surface spécifique $S_{spé}$, c'est surtout de la nature de l'adsorbant, de sa porosité, de l'état de sa surface et surtout de l'étendue de sa superficie totale (interne et externe) qu'il convient de tenir compte. En effet sur certains échantillons grossiers la surface spécifique peut être très faible, de l'ordre de quelques cm^2/g , alors que sur des poudres fines ou des matériaux poreux la surface peut excéder plusieurs milliers de m^2/g .

CHAPITRE 3

METHODES D'ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES ISOTHERMES

D'ADSORPTION

Avant de présenter nos conclusions, nous rappelons la façon de déduire les grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie et énergie libre différentielle, chaleur d'adsorption,...) à partir d'un réseau d'isothermes d'adsorption, ainsi que les températures du point triple et du point critique de la phase 2D.

3.1. Chaleur d'adsorption: détermination.

L'adsorption de molécules de gaz se traduit par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie. Les processus d'adsorption étant des processus se faisant à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type CLAUSIUS-CLAPEYRON [42]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{chaleur.d'adsorption}}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}})T} \quad (7)$$

Si Q_a est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}})T} = \frac{-Q_a}{T\Delta V} \quad (8)$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{TV_{\text{gaz}}} \quad (9)$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole de gaz est donné par:

$V_{\text{gaz}} = RT/P$; cette relation permet de modifier la précédente équation en:

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (10)$$

ou encore:
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (11)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver:

$$\ln P = \frac{Q_a}{RT} + C' \quad \text{ou encore:} \quad \log P = \frac{Q_a}{2.303RT} + C. \quad (12)$$

La quantité Q_a peut être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\log P$ en fonction de $1/T$ (voir figure 3.1). La chaleur d'adsorption Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

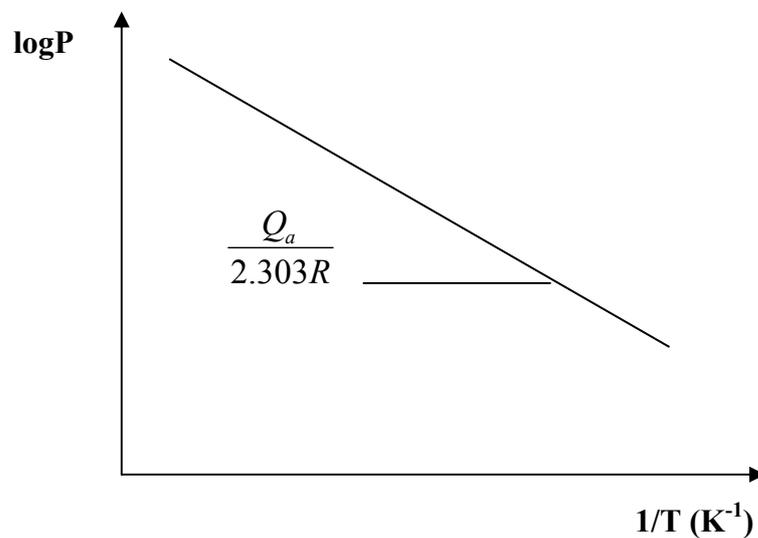


Figure 3.1. Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

La chaleur différentielle d'adsorption représente donc la chaleur dégagée par mole de gaz lors de l'adsorption menant à un petit changement de recouvrement de la surface du solide variant de θ à $(\theta + d\theta)$, ou θ est défini par:

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nbr maximal de molécules pouvant être adsorbées}}$$

La chaleur différentielle d'adsorption dépend donc du taux de recouvrement de la surface du solide. (Figure 3.2).

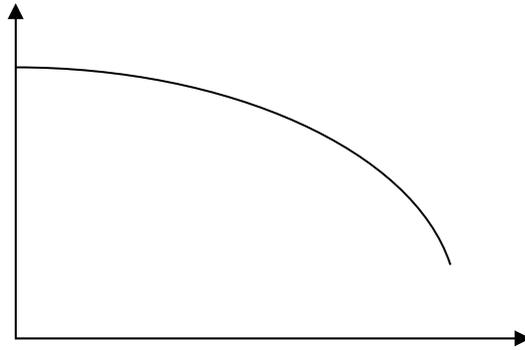


Figure 3.2. Allure de la variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

3.2. Détermination de ΔH et de ΔS .

La mesure d'un réseau d'isothermes d'adsorption permet d'avoir accès à des grandeurs thermodynamiques importantes caractérisant deux types d'interaction :

- 1.- L'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS différentielles d'adsorption qui traduisent l'excès des deux grandeurs thermodynamiques H et S dues aux interactions entre la phase 2D adsorbée avec le support.
- 2.- Les températures des points triple et critique 2D, respectivement T_{2t} et T_{2c} qui ne dépendent en premier lieu que par les interactions dans la monocouche adsorbée.

En écrivant les équations de GIBBS-DUHEM [1,43] pour :

- Deux phases adsorbées en équilibres sur la surface adsorbante,
- L'adsorbat gazeux supposé parfait,
- Et moyennant certaines approximations, LARHER [44] a montré que la pression de condensation de la $n^{\text{ième}}$ couche dépend de la température suivant les relations:

$$\log P^{(n)} = - (h^{(g)} - u^{(n)}) / RT + (S^{(g)} - S^{(n)}) / R \quad (13)$$

$$\Delta \log P^{(n)} / \Delta \log (1/T) = - (h^{(g)} - u^{(n)}) / R \quad (14)$$

$h^{(g)}$ et $S^{(g)}$ représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie du gaz parfait (3D) sous la pression unité.

$u^{(n)}$ et $S^{(n)}$ sont respectivement l'énergie interne et l'entropie de la $n^{\text{ième}}$ couche. Si $n \rightarrow \infty$ la surface adsorbante n'a plus d'influence et la $n^{\text{ième}}$ couche peut être considérée comme le plan de surface de l'adsorbat 3D.

Dans ce cas (13) et (14) s'écriront :

$$\log P^{(\infty)} = - (h^{(g)} - u^{(\infty)}) / RT + (S^{(g)} - S^{(\infty)}) / R \quad (15)$$

$$\Delta \log P^{(\infty)} / \Delta \log (1/T) = - (h^{(g)} - u^{(\infty)}) / R \quad (16)$$

Et si on fait (15) – (13), on obtient :

$$\log(P^{(\infty)} / P^{(n)}) = (u^{(\infty)} - u^{(n)}) / RT + (S^{(n)} - S^{(\infty)}) / R \quad (17)$$

Dans ce cas $P^{(\infty)}$ n'est autre que la tension de vapeur saturante de la phase condensée 3D de l'adsorbat à la température T.

Le deuxième membre de la relation (13) peut se mettre sous la forme :

$$\log P^{(n)} = - \frac{A^{(n)}}{T} + B^{(n)} \quad (18)$$

$A^{(n)}$ et $B^{(n)}$ qui dépendent en principe de la température, sont obtenus par régression linéaire.

La connaissance par ailleurs de $A^{(\infty)}$ et $B^{(\infty)}$ données par régression linéaire (exemple d' ANGERAND [45] (tableau 3.1.), nous permet de déduire l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS différentielles d'adsorption, ainsi que la chaleur d'adsorption Q_{ad} de **CO/MgO** :

$$\Delta H^{(n)} = U^{(n)} - U^{(\infty)} = - R (A^{(n)} - A^{(\infty)}) \quad (19)$$

$$\Delta S^{(n)} = S^{(n)} - S^{(\infty)} = - R (B^{(n)} - B^{(\infty)}) \quad (20)$$

$$Q_{ad}^{(n)} = h^{(g)} - U^{(n)} = -R A^{(n)} \quad (21)$$

Tableau 3.1. Détermination de ΔH , ΔS et Q_{ad} pour différentes couches de CO/MgO.
Tirée de F. Angerand, thèse, Université de Nancy I (1987).

couche (n)		$\langle T \rangle$ (K)	$A^{(n)}$	$B^{(n)}$	$\Delta H^{(n)}$ Cal/mol	$\Delta S^{(n)}$ Cal/mol	Q_{ad} Kcal/mol	$\Delta F^{(n)}$ Cal/mol
CO(3D)	∞^*	57.72	431.2	8.447	0	0	1.97	0
CO/MgO	1**	112.81	822.21	8.178	- 2210	- 5.3	3.76	- 1614
	2	61.4	383.8	6.914	217	7.02	1.76	- 214
	3	59.58	367.5	7.219	295	5.68	1.68	- 43.3

* Thèse de F. Angerand

** Article de Shozo Furuyama

Nous pouvons également en déduire l'excès d'énergie libre $\Delta F^{(n)}$ de la couche (n) par rapport au plan de la surface de l'adsorbat (3D) suivant la relation (22) :

$$\Delta F^{(n)} = RT \ln [P^{(n)} / P^{(\infty)}] = \Delta H - T \Delta S \quad (22)$$

C'est grâce à leurs fortes entropies que les couches peuvent se former. Cependant, au dessous de certaines températures la deuxième et la troisième couche cessent de se former.

Ces températures sont déterminées en calculant le point d'intersection des droites $\log P^{(n)} = f(1/T)$ et $\log P^{(\infty)} = f(1/T)$ [46].

De plus à partir d'un réseau d'isotherme on peut déterminer la température du point triple (T_{2t}) et du point critique (T_{2c}), qui sont en première approximation des propriétés intrinsèques de la monocouche adsorbée.

En fait, pour $T < T_{2c}$, il existe un équilibre entre trois phases : une phase (2D) diluée (gaz), une phase (2D) dense (liquide ou solide) et une phase gazeuse (3D) (voir figure 3.3).

Tandis qu'au delà de T_{2c} , il ne subsiste qu'une seule phase 2D en équilibre avec la phase tridimensionnelle. Ce qui se traduira, sur les isothermes d'adsorption, par une perte de la verticalité des marches [47].

En effet, une partie verticale, signature d'une condensation 2D est observée dans ces isothermes (la disparition de cette partie verticale, suivant le domaine de température exploré, permet de déterminer la valeur de la température critique T_{2c}). Ce qui nous permet de dire que l'évolution de l'inclinaison de la marche des isothermes en fonction de la température permet de déduire T_{2c} de la transition observée [$\Phi(2D)$ diluée \rightarrow $\Phi(2D)$ dense].

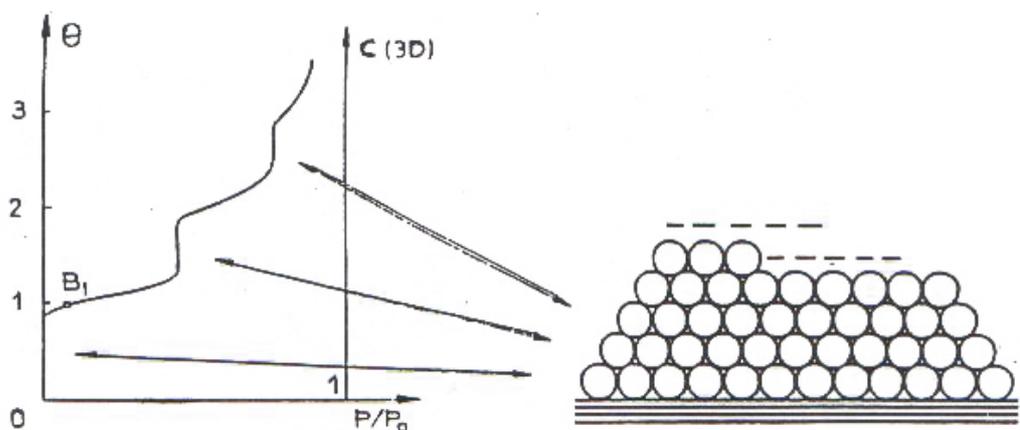


Figure 3-3. Interprétation schématique d'une isotherme à 'marches'

(1) Gaz (2D)

(2) Phase condensée

(3) Gaz (3D)

Les trois phases sont en équilibre entre elles.

Tirée de A Thomy, X. Duval et J. Regnier, CNRS, Surf. Sci. Reports (1981) 16.

3.3. Détermination de la température critique T_{2c} .

On mesure la pente de chacune des isothermes à son point d'inflexion. On reporte ensuite la variation de l'inverse de la pente en fonction de la température. En extrapolant jusqu'à annuler l'inverse de la pente, on peut déterminer la température à laquelle les isothermes vont s'incliner (perte de leur verticalité), c'est-à-dire la température critique bidimensionnelle T_{2c} [48], (Figure 3.4).

3.4. Détermination de la température du point triple T_{2t} .

La variation relative en fonction de la température, des pressions des transitions observées, permet de déterminer par extrapolation le point triple T_{2t} correspondant.

Les valeurs des pressions mesurées et corrigées sont données dans le tableau 3.2.

Ex : pour une adsorption en monocouche de **P'Ar/MgO**, K. MADIH trouve :

$$T_{2t} = (40 \pm 1) \text{ K} \quad (\text{voir tableau 3.2}).$$

Tableau 3.2 :Ar/ MgO. 1^{ère} marche. Tiré de K. Madih, thèse Univ. Aix Marseille II 46 (1986).

$$\langle T \rangle = 55,80 \text{ K} ; \log P^{(1)}_{\text{torr}} = -437,2/T + 6,696 ; \sigma(437,2) = 2,2 \text{ et } \sigma(6,696) = 0,040$$

T(K)	P(torr)		P(torr) calculée
	Mesurée	corrigée	
49.57	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$7.62 \cdot 10^{-3}$	$7.53 \cdot 10^{-3}$
51.65	$2.37 \cdot 10^{-2}$	$1.66 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-2}$
54.84	$6.15 \cdot 10^{-2}$	$5.33 \cdot 10^{-2}$	$5.30 \cdot 10^{-2}$
60.36	$2.93 \cdot 10^{-1}$	$2.89 \cdot 10^{-1}$	$2.84 \cdot 10^{-1}$
65.5	1.04	1.039	1.05

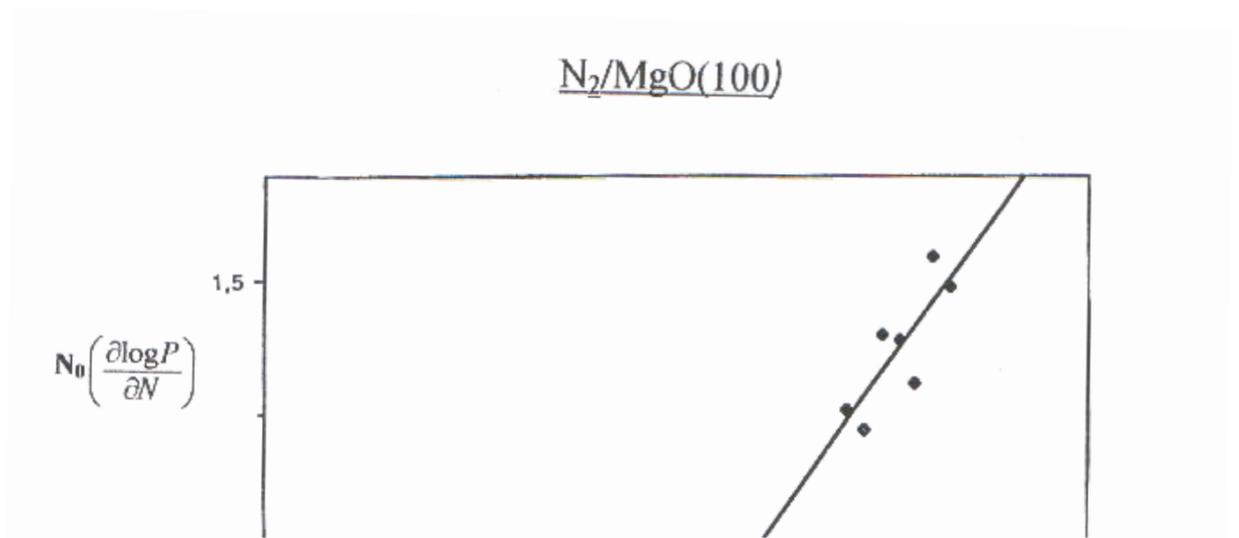


Figure 3-4. Variation de l'inverse de la pente des isothermes de la monocouche d'azote, en fonction de la température.
Détermination de la température critique (2D).
Tirée de : T. Angot, Thèse Univ. Aix-Marseille II 116 (1990).

3.5. Forme et évolution des isothermes

Nous nous limiterons à quelques exemples d'adsorption qui nous paraissent les plus intéressants de par leurs diversités. Par exemple l'adsorption du **Kr**, **Xe** et **CH₄/Graphite** [49], du **CH₄,Ar** et **N₂/MgO** [30], pour ne citer que quelques uns.

3.5.1 Expression des résultats

Les isothermes tracées en ligne continue sur les figures étudiées seront désignées par I (X, T), X représentant l'adsorbat et T la température absolue de l'isotherme.

Toutes ces courbes traduisent à la température T donnée la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre P qui règne au dessus de l'adsorbant ou, de la pression relative P/P_0 , P_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz à la température T.

Ces courbes comportent alternativement des parties "abruptes" de fortes pentes et des "paliers" de pente plus faibles, de sorte qu'elles se présentent comme une succession de "marches" (steps). La partie verticale de l'isotherme signifie qu'il n'y a pas de variation sensible de la pression.

On prendra l'exemple de l'adsorption du **Kr/Graphite** à $T=77,4K$. (Figure 3.5.), et **CH₄/Graphite** à $T = 77,4 K$ (Figure 3.6.) [50]

-On définit alors la 1^{ère} couche comme étant la partie de l'isotherme comprise entre l'origine des axes de coordonnées et le point C₁.

-La 2^{ème} marche est la partie comprise entre C₁ et C₂, etc...

Les figures 3.5 et 3.6 montrent l'évolution des couvertures (θ) de chacun des systèmes **Kr/Gr** et **CH₄/Gr**.

On constate aisément que les courbes tracées $V = f(P)$ (ie. $\theta = f(P)$) ont une allure identique, mais les pentes de chaque courbe et les valeurs limites atteintes par chacune d'elles semblent dépendre de la nature de l'espèce adsorbée.

Le petit graphique supérieur montre les isothermes en dessous de $P/P_0 \approx 0,2$ pour le **Kr** et $P/P_0 \approx 0,1$ pour le **CH₄** [50].

*Forme particulière de la 1^{ère} marche :

Les premières marches des isothermes qui ont été obtenues jusqu'à présent sur le graphite ont une forme sigmoïde (Figure 3.7), qui se confirment sur bon nombre d'exemples : DEMIRDJIAN [51], MADIH [30], SIDOUMOU [65], MEISHEL [15], ANGOT [64], TRABELSI [36].

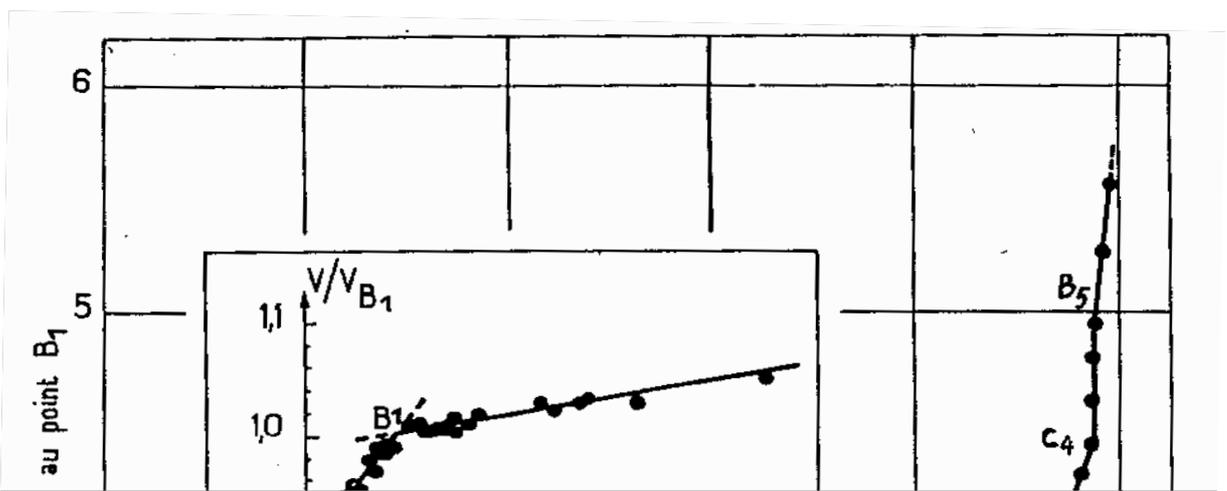


Figure 3.5 - Isotherme d'adsorption I_0 à 77.4 K de Krypton sur graphite exfolié.

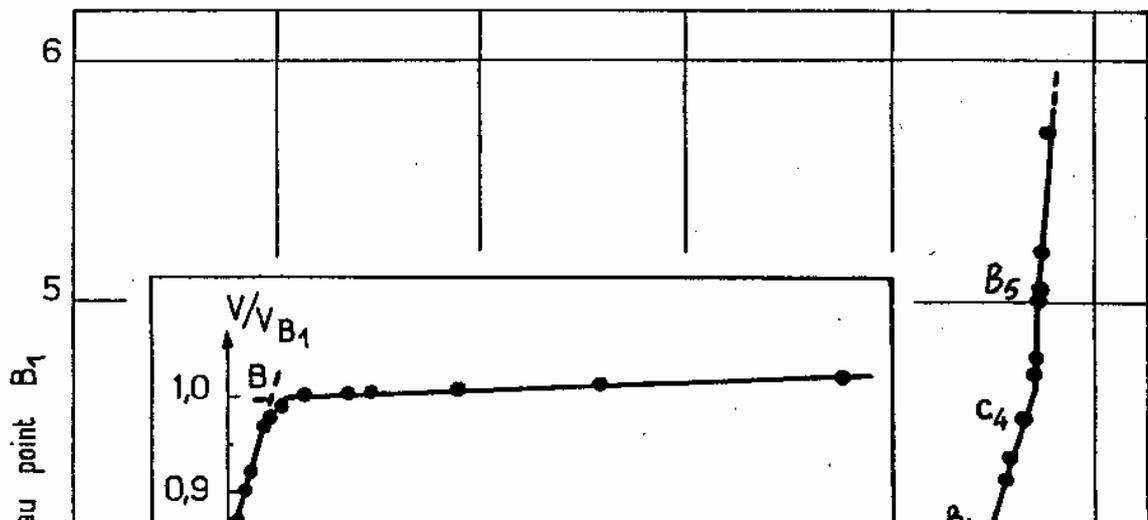


Figure 3.6 - Isotherme d'adsorption I_0 à 77.4 K de Méthane sur graphite exfolié.

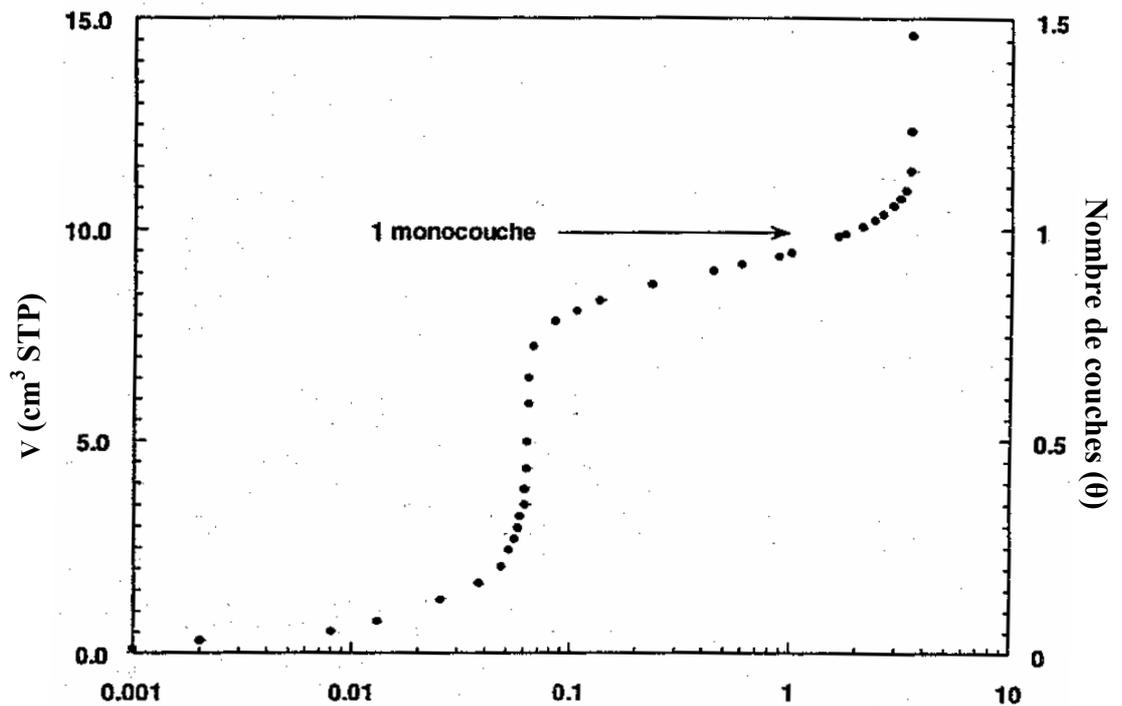


Figure 3-7. Exemple d'une isotherme d'adsorption en monocouche ; nous voyons bien la forme sigmoïde que prend cette courbe pour un recouvrement $\theta \leq 1$.

(Isotherme d'adsorption de CH_4/MgO (001) à $T = 77.35\text{K}$.

D'après B. Demirdjian, thèse univ. d'Aix- Marseille II. 85 (2000).)

3.5.2. Description des résultats expérimentaux

Le choix des chercheurs THOMY, DUVAL et al. a porté plus spécialement sur le graphite comme substrat qui donne des surfaces très homogènes. Par exemple en exfoliant le graphite à partir de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique ces chercheurs ont obtenu des surfaces très homogènes. Pour cela on prendra les exemples d'isothermes d'adsorption de **(Kr, CH₄) / graphite** à 77K et **Xe / graphite** à 109K [49], dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Elles présentent un nombre plus élevé de marches (4 à 5), ce qui signifie qu'il se forme au moins quatre couches mono moléculaires successives à sous saturation.
- Chaque marche correspond à la formation d'une couche.
- La première marche se dédouble en deux sous marches. Il en résulte que la formation de la 2^{ème}, 3^{ème}, ..., couches ne s'accompagne que d'un seul changement de phase du 1^{er} ordre, tandis que la 1^{ère} couche peut en subir deux dans certaines conditions de température [50] . (Figures.3. 8, et3. 9).

Pour des raisons pratiques, on s'intéressera à l'évolution de la 1^{ère} marche uniquement.

Une partie verticale, signature d'une condensation (2D) est observée dans ces isothermes (la disparition de cette partie verticale suivant le domaine de températures explorées permet de déterminer la valeur de la température critique T_{2c} , comme on vient de le voir précédemment (Figure.3.4).

3.5.3. Résultats et exploitation des isothermes.

Afin de visualiser les différentes isothermes, sur les figures. 3.(8, 9, 10, et 11), nous représentons la quantité de gaz (fluide) adsorbée (cm^3) au point B_1 en fonction de P (en Torr). Ces réseaux d'isothermes nous permettent de déterminer avec précision les températures critiques (figure.3.4.) et d'apparition de chaque couche (voir figure.3.12).

*Ces réseaux de courbes montrent l'évolution de la 1^{ère} marche des isothermes de :

Kr dans le domaine de température 77 à 100 K (Fig.3 .8 et 3. 9)

Xe dans le domaine de température 101K à 118 K (Fig.3. 10)

CH_4 dans le domaine de température 77K à 81K (Fig.3. 11)

*Pour chaque adsorbat (gaz) les quantités adsorbées V sont rapportées à la quantité adsorbée au point B_1 soit V_{B_1} d'une isotherme de référence (77,3K pour **Kr** et **CH₄** ; 108,8 K pour **Xe**).

Cette convention se justifie du fait qu'au point B_1 la surface est alors recouverte d'une couche (épaisseur mono moléculaire) pratiquement complète, et de plus l'ordonnée de ce point varie peu avec la température.

*Ainsi on définit le degré de recouvrement de la surface noté θ avec :

$$V$$

$$\theta = \frac{\text{---}}{V_{B1}} \quad (\mathbf{Kr} : 77,3\text{K} ; \mathbf{CH}_4 : 77,3\text{K} \text{ et } \mathbf{Xe} : 108,8\text{K})$$

*B1 représente le point (plus ou moins anguleux) généralement situé à une pression : $(10^{-2} < P < 10^{-1})$ torr, marquant le début d'un palier presque rectiligne dans certains cas et correspondant au point C1 début de la 2^{ème} marche (Figures. 3.8, 9,10, et 11).

*Sur ces même figures, les lignes pointillées représentent les lieux des points particuliers des isothermes : points anguleux, points d'inflexions, extrémités des parties verticales.

-Cas particulier de la première marche :

* Ce n'est qu'à partir d'une température que nous désignerons par T_{11} (2D) qu'apparaissent deux parties verticales et que la marche se dédouble en deux sous marches : $OA_1 D_1 A'_1$ et $A_1 D'_1 B_1$.

2D : bidimensionnelle ; indice 1 : première couche

Quand la température augmente la partie verticale de la première sous marche s'amenuise rapidement, elle disparaît à une température T_{C1} (2D) pour laisser place à un point d'inflexion S_1 dont l'ordonnée reste sensiblement constante (voisine de 0,4 pour **Kr** et **Xe**). Contrairement à la précédente, la partie verticale de la 2^{ème} sous marche n'est jamais très étendue ($1/10^{\text{ème}}$ de la marche [49]).

3-5-4. Détermination de la chaleur isostérique q_{st} et de l'entropie différentielle ΔS .

Ce sont des grandeurs qui se déduisent simplement des courbes donnant la variation du logarithme népérien (ou logarithme décimal) de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue. Ces courbes (fig.3.13, 14 et 15) apparaissent linéaires dans certains domaines de la température où elles peuvent être par conséquent représentées par des équations la forme : $\ln P = - a/T + b$.

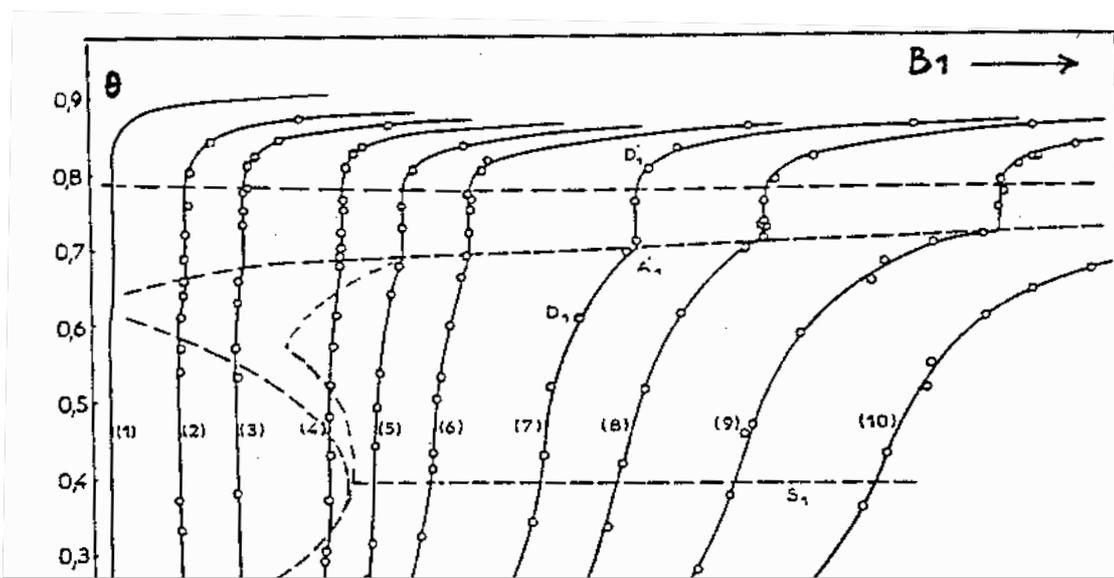


Figure 3-8

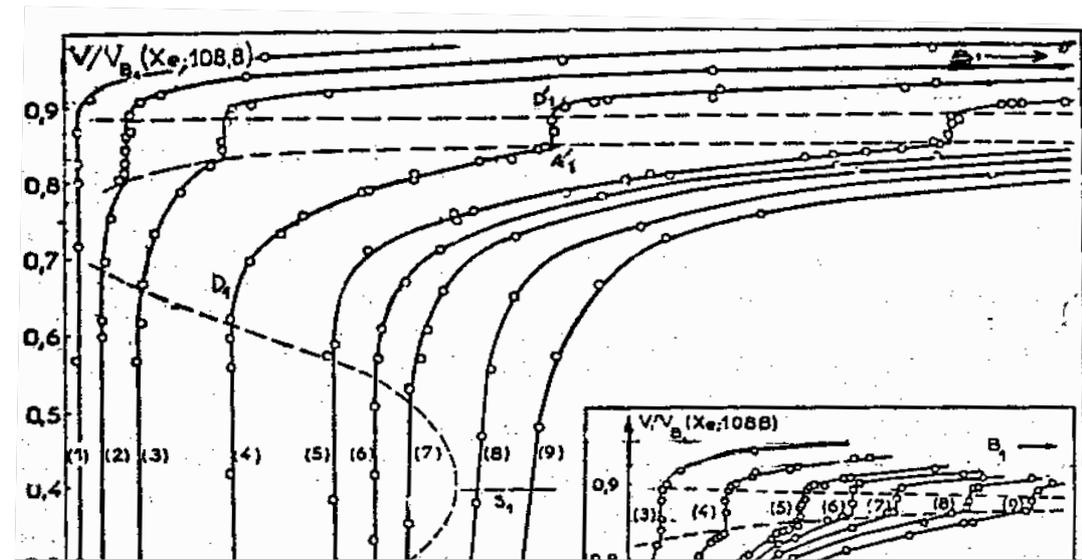


Figure 3-9

Figure 3-10

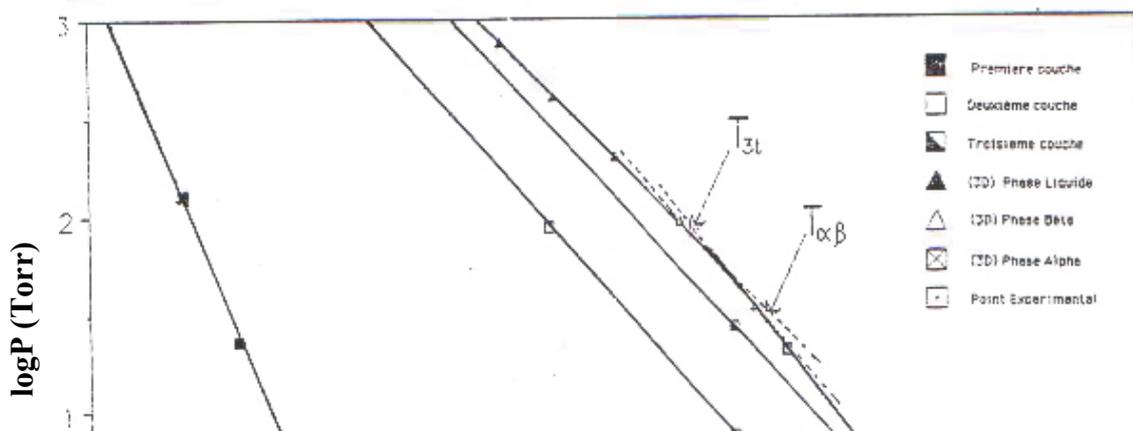


Figure 3-11

1000/T(K)

Figure 3-12. Détermination de la température d'apparition d'une couche (n).
 Exemple d'adsorption du CO/MgO (100).
 Le croisement de la droite représentant la n^{ième} couche avec celle de la phase 3D
 détermine la température d'apparition de cette couche. Soit : $T(3) = 52\text{K}$.
 Tirée de M. Trabelsi. DEA., Université d'Aix-Marseille II. 15 (1988).

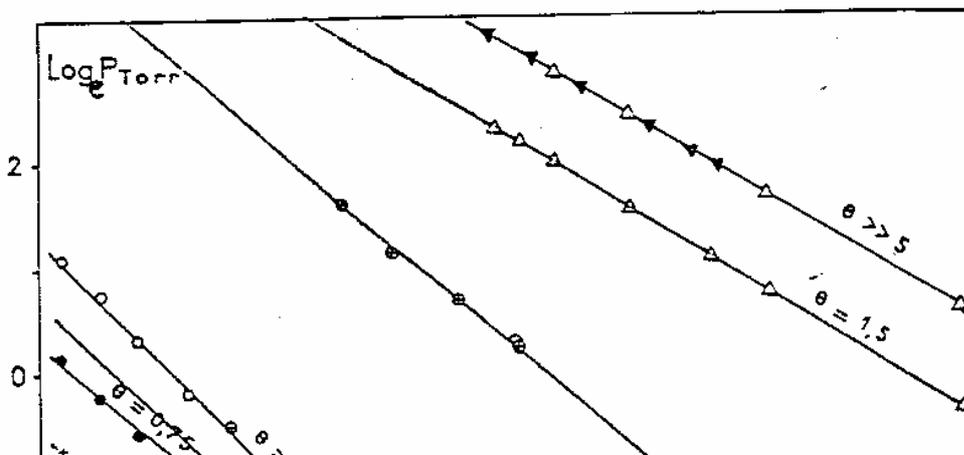


Figure 3-13. Courbes $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ .
Cas du Krypton, d'après Larher (44).

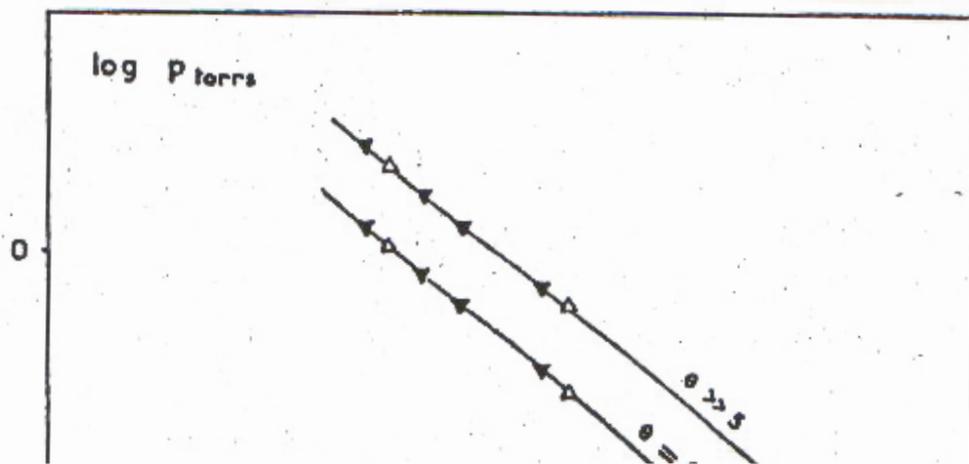


Figure 3.14. Courbes $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ .
Cas du Xénon, d'après Regnier (53).

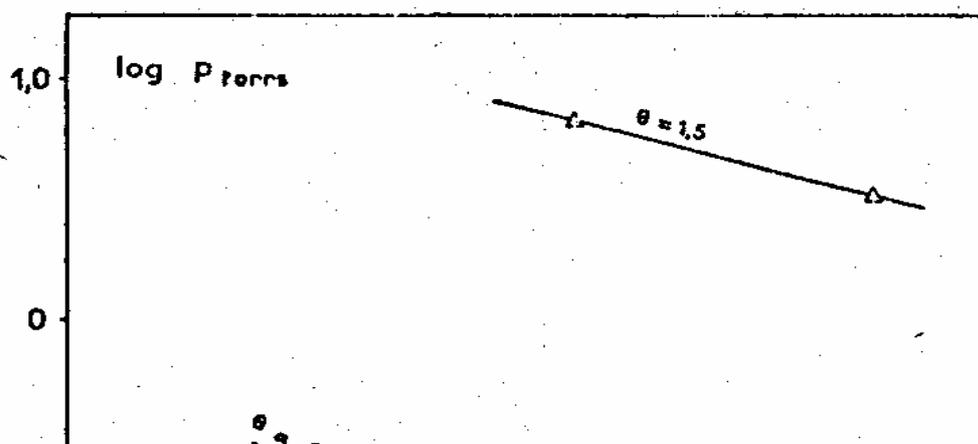


Figure 3-15. Courbes $\ln P$ vs $1/T$ pour différentes valeurs de θ .
Cas du Méthane, d'après Regnier (53).

Dont les coefficients a et b sont liés de façon simple, à l'enthalpie différentielle ΔH , donc également à la chaleur isostérique q_{st} , et à l'entropie différentielle ΔS .

Du fait que d'une part :

$$\Delta \bar{H} = -(q_{st} + q_c) = R \left[\frac{\partial \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\theta} .(23)$$

(q_c : étant la chaleur de condensation proprement dite)

et d'autre part :

$$\Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (24)$$

Cette dernière relation résulte de l'égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée en équilibre avec le gaz supposé être parfait (on se réfère aussi à un état standard qui est l'état du gaz sous sa pression de vapeur saturante P_0 (voir tableau 3.3)

Dans le tableau 3.4. sont portées certaines valeurs particulières de a , b , q_{st} et $\Delta \bar{S}$ calculées à partir des données du tableau 3.3.

Ainsi on écrit que la variation du potentiel chimique $\Delta \mu$ de la phase adsorbée entre deux états d'équilibre est égale à celle du potentiel chimique du gaz $\Delta \mu^g$.

Soit $\Delta \mu = \Delta \mu^g$; comme dans tous les cas on a pratiquement un gaz parfait, donc on peut écrire :

$$\Delta \mu^g = RT \ln P/P_0 \quad (25)$$

Avec P : Pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée

P_0 : Etat standard qui est égal à l'état du gaz sous sa pression de vapeur saturante à T considérée.

$$D'autre part : \Delta \mu = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = \Delta \bar{G} = \Delta \bar{F} \quad (26)$$

$\Delta \bar{H}$ et $\Delta \bar{S}$ sont les enthalpie et entropie différentielles de la phase adsorbée par rapport à l'état standard défini ci-dessus, ce qui donne :

Tableau 3.3. Valeur de la pression en fonction de la température pour différents degrés de recouvrement de la surface. Cas du Krypton/Gr
(d'après A.Thomy , J. Regnier et X. Duval. Thermochimie, CNRS ed.,Paris 511(1972)

T(K)	Pression en torr pour :					Pression de Vapeur saturante(torr)
	$\theta = 0,4$	$\theta = 0,75$	$\theta = 0,85$	$\theta = 0,95$	$\theta = 1,5$	

77,3	0,0004	0,0005	0,0005	0,033	0,680	1,75
82,4	0,0022	0,0024	0,0035	-	2,055	5,10
84,1	0,0036	0,0040	0,0060	-	2,88	7,05
86,5	0,0070	0,0078	0,0120	-	4,61	11,00
88,9	0,0131	0,0169	0,0240	-	7,25	16,9
90,1	0,0160	0,0227	0,0320	1,34	8,80	-
90,8	0,0196	0,0285	0,0390	-	9,85	-
92,2	0,024	0,040	0,058	1,98	-	-
96,3	0,0562	0,120	0,175	4,95	-	-
101,1	0,138	0,305	0,605	-	-	-
105,1	0,270	0,570	1,37	-	-	-
108,6	0,490	1,18	3,00	-	-	-

Tableau 3.4. Valeurs des coefficients a et b des relations $\ln P = -a/T + b$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface. Cas du Krypton/Gr
d'après: A.Thomy, J.Regnier et X. Duval, Thermochimie, CNRS éd., Paris LI 1(1972) 20 1.

θ	Domaine de température (K)	a (deg)	b	qst (kcal.mole ⁻¹)	ΔS (cal.mole ⁻¹ .deg. ¹)
0,1	Le domaine étudié	1577	12,94	3,1	+10
0,4	27<T<87	2107	19,41	4,2	- 3
	T>87	1773	1556	35	+ 4,5
0,75	T<95	2222	20,91	4,4	-6
	T>95	1934	17,87	3,85	0
0,85	Le domaine étudié	2303	22,22	4,6	-9
0,95	“	1980	22,24	3,9	-9
1,5	“	1386	17,57	2,75	+ 0,5

$$(25) = (26) \Rightarrow RT \ln P/P_0 = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} \quad (27)$$

$$\text{Avec } \Delta \bar{H} = -(q_{st} + q_c) = \left[\frac{\partial \ln \frac{P}{P_0}}{\partial \left(\frac{1}{RT} \right)} \right]_{\theta} \quad (28)$$

Sachant que : q_{st} = chaleur isostérique d'adsorption

q_c = chaleur de condensation (valeur de q_{st} pour $P = P_0$).

On prendra l'exemple de THOMY et DUVAL qui ont trouvé q_{st} et \bar{S} pour l'adsorption du **Kr/Graphite**.

Dans les intervalles de température où l'on peut écrire : $\ln P = -a/T + b$

et $\ln P_0 = -a_0/T + b_0$ alors les valeurs de $\Delta \bar{H}$ et $\Delta \bar{S}$ devienne :

$$\Delta \bar{H} = -R (a - a_0) = -2,302 R (A - A_0) \quad (29)$$

$$\Delta \bar{S} = -R (b - b_0) = -2,303 R (B - B_0) \quad (30)$$

$$\text{D'où } \Delta \bar{S} = -4,575 (B - B_0) \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} \quad (31)$$

$$\text{Et compte tenu de (28) } \Rightarrow q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \ln(1/T)} \right] = AR. \quad (32)$$

Soit : $q_{st} = 4,575 A$. cal mole⁻¹ [52].

Avec A_0 et B_0 qui représentent les valeurs de A et B pour $P = P_0$, si on prend le logarithme décimal.

Tableau3-5ⁱ

Valeurs des coefficients A et B des relations $\log P = -A/T + B$, chaleur isostérique et entropie différentielle d'adsorption pour différents degrés de recouvrement de la surface. Cas du krypton.

θ	Domaine de température(K)	$A(\text{deg}^{-1})$	B	q_{st} (k.cal.mole ⁻¹)	ΔS (cal.moldeg ⁻¹)

Tableau3-6

Tableau.3-7

2.5.5. Conclusion

Pour toutes les molécules considérées, il existerait donc un domaine de température [$T_{tl}(2D) \text{ --- } T_{Cl}(2D)$] dans lequel à deux reprises l'adsorption se ferait à pression constante (parties verticales de la 1^{ère} marche). La 1^{ère} couche subirait alors 2 changements de phases successifs du 1^{er} ordre :

- la température $T_{Cl}(2D)$ au delà de laquelle ne se produit plus le 1^{er} changement de phase qui est une température critique au sens habituel du terme et la température $T_{tl}(2D)$ qui définit un véritable point triple.
- De plus toutes les courbes considérées ont la forme d'une sigmoïde (celle pour $T = 77K$), sinon une sigmoïde suivie d'une courbe en exponentielle tendant vers le point B_1 .

Pour chaque gaz étudié on peut donner la pression d'équilibre P en fonction de la température absolue T pour différents degrés de recouvrement θ de la surface. Ceux-ci correspondent aux parties verticales ou abruptes dans les isothermes où la pression est connue avec la meilleure précision. (On utilise en général des jauges de Mc LEOD ou un manomètre à mercure quand $P > 10$ torrs) .

Ainsi à partir de ces résultats, LARHER [44] et REIGNIER [53] ont représenté les courbes : (base 10) : $\log P = f(1/T)$ (Fig. 3.13,14 et 15).

Toutes les isothermes présentent une marche verticale, que l'on attribue à la transition : gaz(2D) \rightarrow solide(2D).

Les couples (T, P de transition pour différents taux de recouvrement θ) sont reportés sur un diagramme CLAUSIUS- CLAPEYRON.

Dans chaque cas, elles apparaissent linéaires de la forme : $\log P = -A/T + B$

L'équation de la droite peut être obtenue par régression linéaire par la méthode des moindres carrés (SCE).

Les constantes A et B sont données dans les tableaux 3. (5,6 et7) pour les différentes valeurs de θ . Les coefficients A et B sont reliés de façon simple à l'enthalpie différentielle ΔH , à la chaleur isostérique q_{st} et à l'entropie différentielle d'adsorption ΔS qu'on a vu précédemment.

On peut admettre en général qu'aux températures de travail habituel, la 1^{ère} couche d'adsorption (en particulier de gaz rares) est mobile (gaz ou liquide) tant que θ n'est pas grand ($\theta < 1$). Ce qui nous amène à considérer que la partie $OA_1D_1A'_1$ des isothermes

correspond au domaine de mobilité de la 1^{ère} couche, tandis que le point A'_1 marque le début de la “ solidification ” de celle-ci.[52].

Dans l'intervalle de température [$T_{tl} (2D) \text{ --- } T_{Cl} (2D)]$ la couche passerait par deux états mobiles ; le 1^{er} “ gazeux ”, le 2^{ème} “ liquide ” avant de se solidifier [54].

Au dessous de la température ($T_{tl} (2D)$) la couche passerait directement d'un état gazeux à un état solide.

A la température $T_{tl} (2D)$ coexisteraient les 3 phases, Gaz, Liquide et Solide (partie verticale de l'isotherme correspondante ; Fig.3.16 et 3.17).

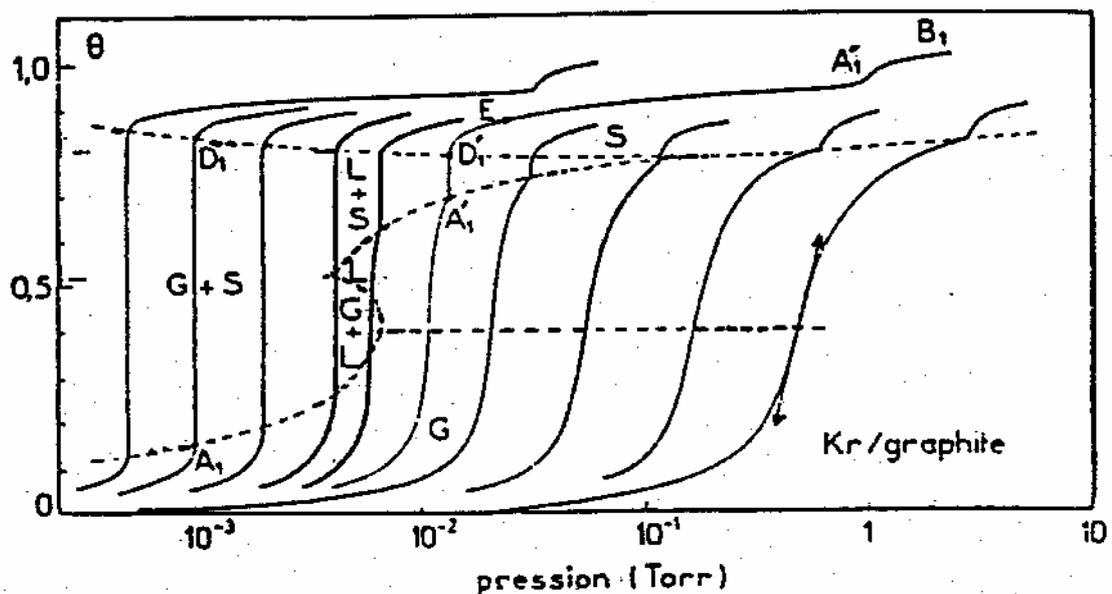


Figure 3.16. Isothermes d'adsorption de Kr/Graphite entre 77K et 100K (d'après (52) et (54).

Domaine de formation de la première couche (au "point "B₁ la première couche est complète, donc $\theta = 1$).

Températures des isothermes 77.3-79.8-82.3-84.8-86.0-88.0-91.8-96.6-109.5 K.

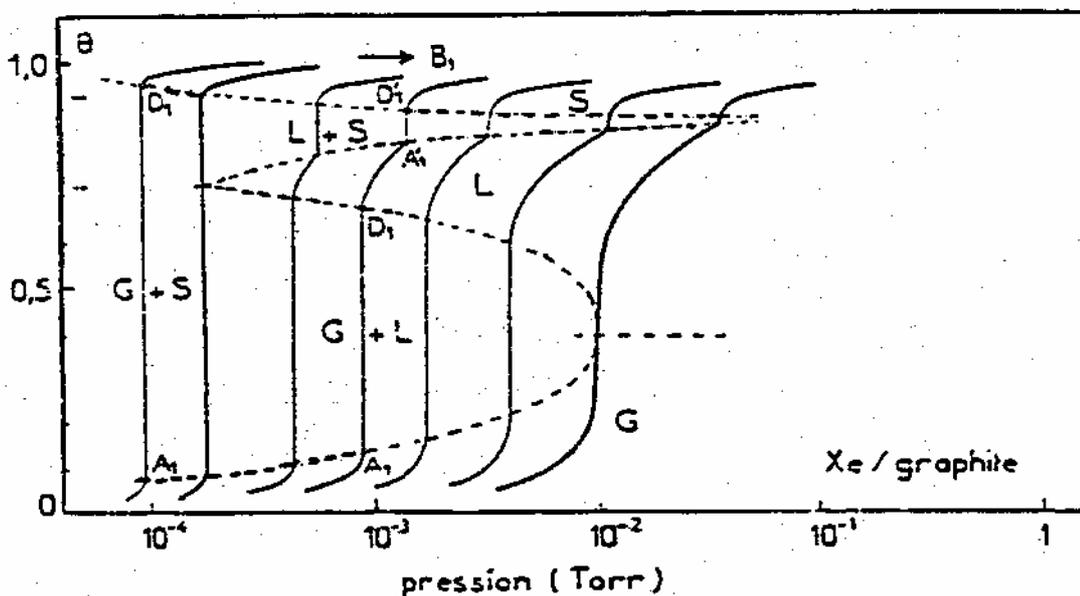


Figure 3.17. Isothermes d'adsorption de Xe/Graphite entre 97K et 117K (d'après (52) et (53) pour les températures >100K ; d'après (55) pour les températures <100K).

Domaine de formation de la première couche (au "point "B₁ la première couche est complète, donc $\theta = 1$).

Températures des isothermes : 97.4-99.0-102.1-105.4-108.3-112.6-117.0 K.

CHAPITRE 4

MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

4.1. Isothermes d'adsorption

4.1.1. Introduction.

De manière générale, l'adsorption se définit comme "un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës " [56]. Puisque l'adsorption fait référence à une accumulation nette à une interface, il s'agit d'un phénomène de surface. Les molécules adsorbées ne deviennent en aucun cas partie intégrante de la structure du solide sur lequel ils viennent s'adsorber.

Lorsque le gaz est admis dans une enceinte propre suffisamment froide, les molécules de ce gaz sont physisorbées (adsorbées) sur la surface de cette enceinte. Ces molécules physisorbées sont faiblement liées à la surface, vues les forces de liaisons physiques de type VAN DER WAALS dont l'énergie de liaison est d'une dizaine de meV. Ces liaisons sont dites faibles en regard des liaisons chimiques qui elles sont de quelques eV, où la liaison est une redistribution des charges électroniques. Par conséquent par évaporation thermique, ces molécules physisorbées peuvent donc être facilement désorbées (exemple de la buée).

On note aussi que si le taux d'évaporation est égal au taux de physisorption, alors le système est en équilibre. Toutefois, lorsque de grandes quantités de gaz sont adsorbées sur la surface de l'adsorbant, les particules (molécules) incidentes ne voient plus la surface, mais leur propre liquide ou solide, on parle alors de condensation et non plus de physisorption, mais cependant le phénomène de liaison reste du même type (physique).

Ainsi on peut définir une isotherme d'adsorption comme étant le taux de recouvrement (couverture) θ , en fonction de la pression d'équilibre P , soit une quantité de gaz physisorbée ou condensée sur la surface à température constante.

Cependant, lorsque la surface est dite saturée, le taux d'évaporation devient constant et est égal au taux de condensation.

On obtient ainsi la pression de vapeur saturante P_{sat} qui caractérise en partie une isotherme d'adsorption.

Le design de n'importe quel processus utilisé, basé sur l'adsorption, repose sur la caractérisation des isothermes d'adsorption sur une vaste gamme de pressions et de températures de l'adsorbât autour de son point critique.

De façon générale, la conception d'un modèle, permettant de décrire le processus d'adsorption avec un minimum de paramètres dans de telles conditions est compliqué par les interactions entre molécules de l'adsorbât et la structure de l'adsorbant.

Plusieurs modèles fréquemment utilisés ont de fait été développés pour des systèmes sous-critiques ($T < T_c$) ou ne sont valides qu'à faibles pressions.

Finalement, nous développons pour chaque type d'adsorption des modèles qui permettent de décrire le mieux possible les phénomènes d'adsorption.

. L'isotherme d'adsorption n'est pas encore bien comprise, il existe actuellement plusieurs modèles décrivant ce phénomène, nous ne citerons ici que les principaux.

4.1.2. Isotherme d'HENRY

L'isotherme d'adsorption la plus simple, dans laquelle la quantité de gaz adsorbé varie directement avec la pression du gaz en équilibre, est appelée loi de HENRY. Son calcul théorique établi statistiquement par WILKINS [7,14] mène à l'équation :

$$V = \frac{P \alpha d w_a}{RT w_g} e^{\varepsilon/RT} \quad (33)$$

Avec : V = quantité adsorbée

P = pression à l'équilibre

d = épaisseur de la couche adsorbée

α = fraction de la surface du solide pouvant donner lieu à une adsorption.

w_a et w_g = quantités d'énergie interne des molécules à l'état adsorbé et à l'état gazeux respectivement.

ε = potentiel d'adsorption présumé constant.

C'est une équation qui peut se réduire de manière simple à :

$\theta = cP$, avec c une constante qui dépend de la température, du substrat et du gaz adsorbé, et θ le taux de recouvrement.



Figure 4.1. Allures de l'isotherme d'Henry pour différentes valeurs de c .
Courbe (1) : $c=0.1$, Courbe (2) : $c=0.5$, Courbe (3) : $c=0.8$, Courbe (4) : $c=1$
Courbe (5) : $c=2$, Courbe (6) : $c=5$, Courbe (7) : $c=10$

D'autre part la loi de HENRY décrit toutes les isothermes d'adsorption à faible taux de couverture, si faible qu'il est bien souvent en dessous de la gamme de mesures expérimentales ($T < 20K$).

Dans tous les systèmes étudiés par différents chercheurs la couche adsorbée est très diluée et la quantité adsorbée ne correspond qu'à une fraction de % de la monocouche complète. Souvent la linéarité de ces isothermes est donnée à température ambiante mais pour des pressions faibles ; donc la linéarité de ces isothermes est seulement apparente (figure 4.1).

4.1.3. L'isotherme de LANGMUIR.

C'est un modèle de base où l'adsorption a lieu en monocouche sans qu'il y ait interaction entre particules, basé sur l'adsorption d'un gaz sur une surface solide, dont les hypothèses nécessaires et suffisantes ont été énoncées par FOWLER [9,14] comme suit :

- Les atomes (ou molécules) du gaz sont adsorbés dans leur totalité sur des points d'attachement bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Chaque point d'attachement peut fixer un et seul atome adsorbé.
- Les énergies des états de tout atome adsorbé sont indépendantes de la présence ou de l'absence d'autres atomes adsorbés sur les points d'attachement voisins.

Dans le calcul cinétique original la couche adsorbée est en équilibre dynamique avec la phase gazeuse. Et le flux ou le nombre de choc (atomes ou molécules) frappant l'unité de surface pendant l'unité de temps est donné par la théorie cinétique des gaz (ou formule de KNUDSEN [3,14]) :

$$\phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (34)$$

P : pression du gaz dans l'enceinte.
 T : température du gaz.
 k : constante de Boltzmann
 m : masse d'une molécule de gaz.

Si α est la fraction de molécules condensées (retenues par les forces de surface) ou adsorbées et θ la fraction de sites déjà remplie, la vitesse à laquelle les molécules passent à l'état adsorbé est : $\alpha \phi (1 - \theta)$, et celle à laquelle elles quittent l'état adsorbé est $v\theta$ (où v est la vitesse d'évaporation à partir d'une surface complètement couverte).

On écrit qu'à l'équilibre le nombre de molécules à l'état adsorbé est constant à tout instant et donc :

$$\alpha \phi (1 - \theta) = v\theta \quad (35)$$

Ce qui donne :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (36)$$

avec : $b = \frac{\alpha}{v \sqrt{2\pi mkT}}$

Si V est le volume adsorbé à la pression P et V_m le volume adsorbé à la pression P infinie (c'est à dire quand tous les sites sont remplis) ; alors le taux de recouvrement devient :

$\theta = V/V_m$ et l'équation (36) devient :

$$V = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad \left\{ \begin{array}{l} V \rightarrow V_m \\ P \rightarrow \infty \end{array} \right. \quad (37)$$

(Nous remarquons qu'à très basses pressions $\Rightarrow bP \ll 1 \Rightarrow$ (37) devient :

$$V = V_m b P \quad \text{qui n'est autre que la loi de HENRY.}$$

L'équation (37) mise sous la forme : $P/V = P/V_m + 1/bV_m$ (38) nous renseigne sur V_m et b .

En effet si nous traçons $P/V = f(P)$ nous obtenons une droite ayant pour pente $1/V_m$ et pour ordonnée à l'origine $1/bV_m$ (d'où les paramètres b et V_m qui peuvent être obtenus par régression linéaire).

Le calcul statistique de l'équation de Langmuir donné par FOWLER[9] éclaire le caractère thermodynamique et conduit à une définition explicite de la constante b de l'équation (36) :

$$b = \frac{h^3 f_a(T)}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} f_g(T)} \cdot e^{\varepsilon/kT} \quad (39)$$

où $f_a(T)$ et $f_g(T)$ sont les fonctions de partition interne pour une molécule dans les états adsorbé et gazeux respectivement.

ε est l'énergie nécessaire pour transférer une molécule de l'état adsorbé le plus bas à l'état gazeux le plus bas.

h = constante de PLANCK.

La forme générale de l'isotherme de LANGMUIR est donnée à la figure 4.2

Le fait que l'équation de LANGMUIR puisse adéquatement représenter mathématiquement une courbe d'adsorption ne signifie pas pour autant que le phénomène d'adsorption décrit répond aux hypothèses de départ.

Dans la plupart des cas, l'équation de LANGMUIR doit être considérée comme utile, mais empirique et l'interprétation de la signification des coefficients doit être faite avec précaution, surtout dans le cas de l'adsorption sur liquide.

4.1.4. le modele de williams-henry.

C'est une isotherme qui dérive du modèle de Langmuir. En effet l'isotherme a été établie thermodynamiquement par WILLIAMS [57,14] et cinétiquement par HENRY [6,14].

Ces derniers ont modifié le modèle en supposant que chaque molécule adsorbée occupe n sites voisins. Donc la vitesse à laquelle les molécules passent à l'état adsorbé est :

$\alpha \phi (1 - \theta)^n$ (par analogie avec l'équation (35)). Et l'isotherme prend la forme :

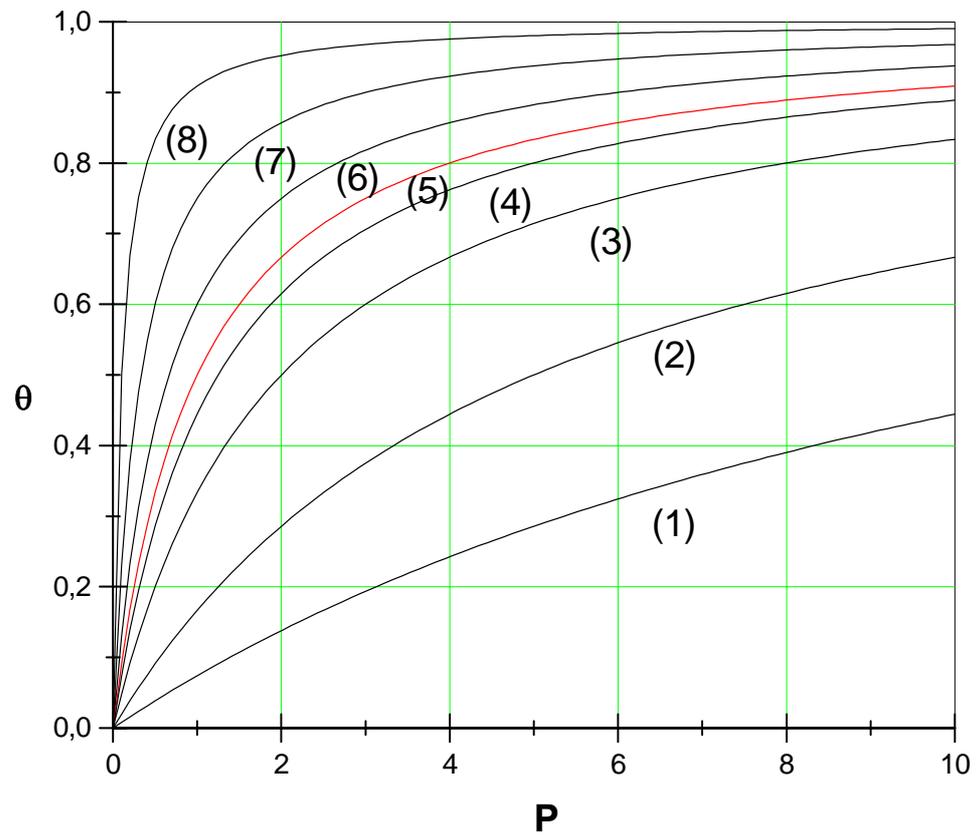
$$V = V_m b P (1 - V/V_m)^n \quad (40)$$

Où $\theta = bP (1 - \theta)^n$, dont la forme générale est donnée à la figure IV.3.

En prenant les logarithmes, en développant et en ne laissant que le 1^{er} terme on obtient :

$$\ln V/P = \ln b V_m - n V/V_m \quad (41)$$

Isotherme connue sous le nom de WILLIAMS-HENRY.



courbe(1): $b=0.08$, courbe(2): $b=0.2$, courbe(3): $b=0.5$, courbe(4): $b=0.8$,
courbe(5): $b=1$, courbe(6): $b=3$, courbe(7): $b=10$, courbe(8): $b=50$.

Figure 4.2. Allures de l'isotherme de Langmuir pour différentes valeurs de b .

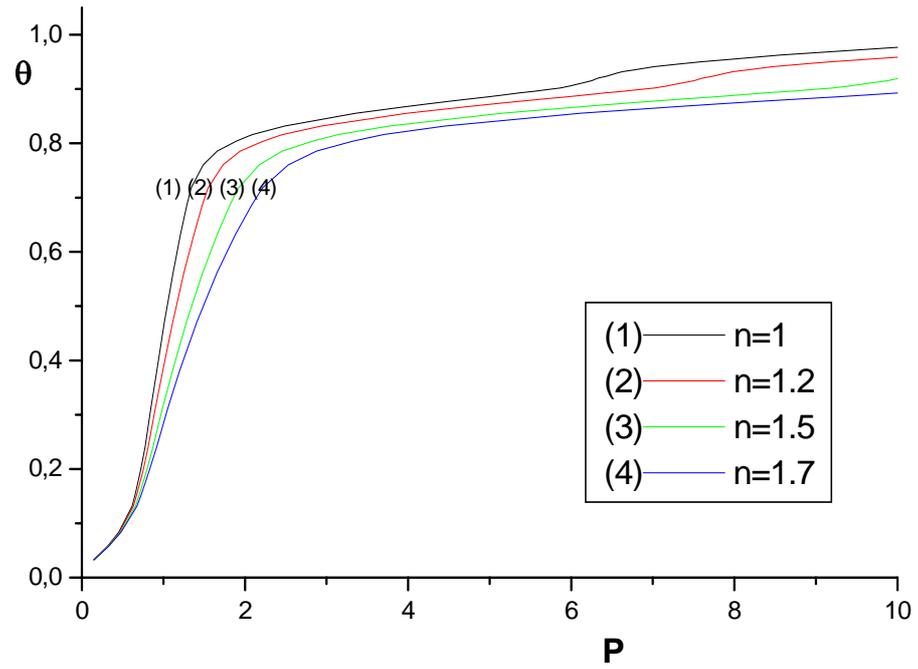


Figure 4.3. Allure de l'isotherme de Williams-Henry pour $b=5$ et différentes valeurs de n .

4.1.5. L'isotherme de FREUNDLICH

$$\text{Donnée par : } V = V_m kP^{1/n} \text{ ou : } \theta = kP^{1/n} \quad (42)$$

k et n sont les constantes de FREUNDLICH, caractéristiques du système considéré.

n est tel que : $n > 1$. Lorsque ce dernier est égal à 1, l'isotherme de FREUNDLICH se réduit à l'isotherme linéaire, et plus $1/n$ est petit, meilleure est l'adsorption. Contrairement à l'isotherme de LANGMUIR, celle de FREUNDLICH ne présente pas de maximum (Fig.4 .4).

Les paramètres de l'isotherme de FREUNDLICH s'estiment à partir de mesures en laboratoire de quelques points de l'isotherme. La régression non linéaire permet d'obtenir directement les paramètres k et n après linéarisation de l'équation (42) : $\log\theta = \log k + 1/n \log P$ avec $1/n$ la pente de la droite $\log\theta = f(\log P)$ et $\log k$ l'intersection de cette droite avec l'axe $\log \theta$.

4.1.6. L'isotherme empirique de BET (BRUNAUER, EMMET ET TELLER)

Qui elle, est valable pour une gamme de pression $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Elle est souvent utilisée pour déterminer l'aire de la surface réelle d'un matériau. Elle est donnée par :

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P) \left[1 + (c - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (43)$$

Qui est connue comme l'équation BET "simple" ou "de la forme ∞ " [58], où :

V : volume réduit aux conditions standard.

V_m est le volume nécessaire de gaz (conditions TPN) pour recouvrir la totalité du solide (adsorbant) d'une monocouche de gaz.

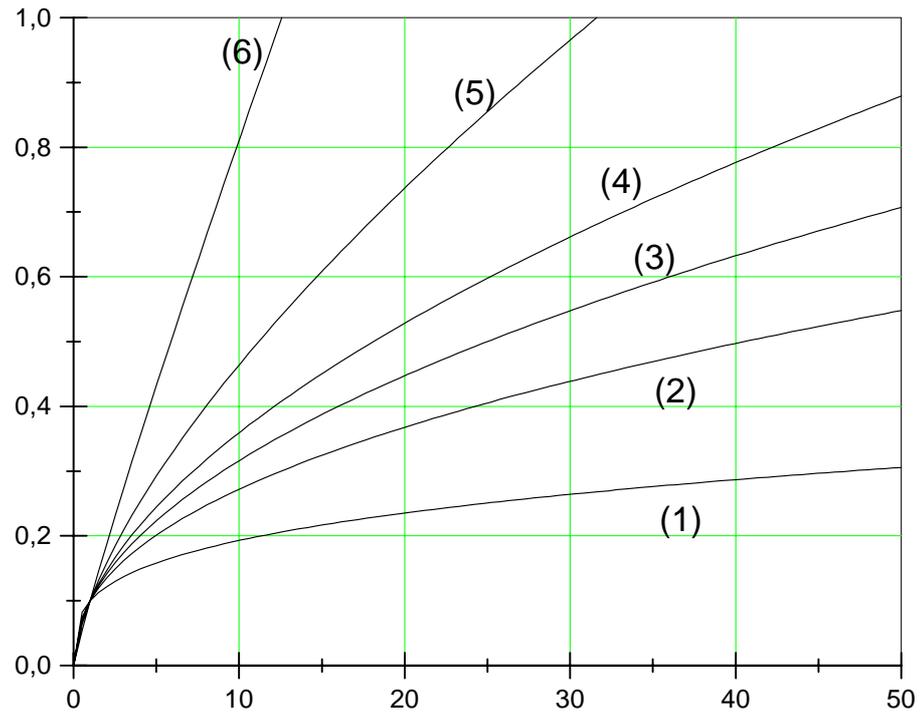
P_0 : tension de vapeur du gaz liquéfié à la température de l'isotherme.

c : est une constante qui dépend de la température et des énergies de formation de la première couche E_{ad} et de l'énergie de liquéfaction E_{liq} soit :

$$c = \exp\left(\frac{E_{ad} - E_{liq}}{RT}\right) \quad (44)$$

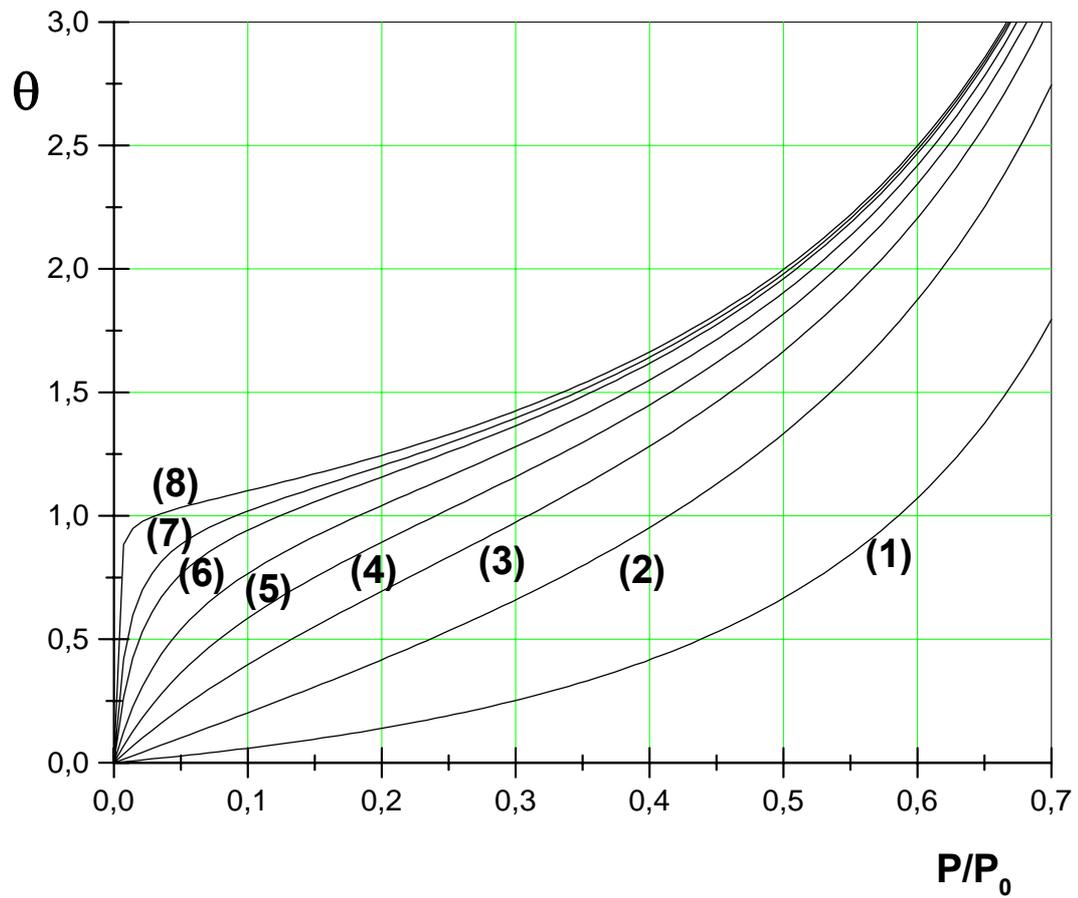
En général la chaleur de formation de la 1^{ère} couche $<$ à la chaleur de liquéfaction E_{liq}

Son allure générale est donnée par la figure 4.5.



$n = 3.5$ courbe(1); $n = 2.5$ courbe(2); $n = 2$ courbe(3);
 $n = 1.8$ courbe(4); $n = 1.5$ courbe(5); $n = 1.1$ courbe(6).

Figure 4.4. Allure de l'isotherme de Freundlich pour $k = 0.1$ et différents n .



courbe(1): $c=0.5$, courbe(2): $c=2$, courbe(3): $c=5$,
courbe(4): $c=10$, courbe(5): $c=20$, courbe(6): $c=50$,
courbe(7): $c=100$, courbe(8): $c=1000$.

Figure 4.5. Allures de l'isotherme de BET pour différentes valeurs de c .

En transformant l'équation (43) en :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (45)$$

On obtient, en portant $P/[V(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 , une droite de pente $(c - 1)/V_m c$ et une ordonnée à l'origine $1/V_m c$; d'où les paramètres V_m et c .

* Connaissant le diamètre d'une molécule, si l'on calcule le nombre de molécules contenues dans une monocouche physisorbée sur une surface, on peut déterminer l'aire de la surface réelle.

En effet, le nombre de molécules dans une monocouche est déterminé par l'isotherme de BET, équation (43) où le taux de recouvrement est calculé à travers la pente d'une droite dans les coordonnées BET $[P/P_0, P/V(P - P_0)]$. (Voir annexe A).

4.1.7. Le modèle de DRK (DUBININ, RADUSHKEVICH et KAGANER)

Ce dernier décrit assez bien l'isotherme pour les substrats poreux de type V, ainsi que les isothermes à très basses pressions sur des substrats métalliques et verres.

Contrairement à l'isotherme de BET, l'isotherme DRK semble valable pour les basses pressions. Elle est donnée par [59] :

$$\ln\theta = \ln\theta_m - D \left[kT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right) \right]^2 \quad (46)$$

Où : θ_m est le nombre de molécules par unité de surface pour une monocouche.

D est une constante en $(eV)^{-1/2}$

k la constante de BOLTZMANN

T la température du substrat (K)

Son allure générale est donnée à la figure 4.6.

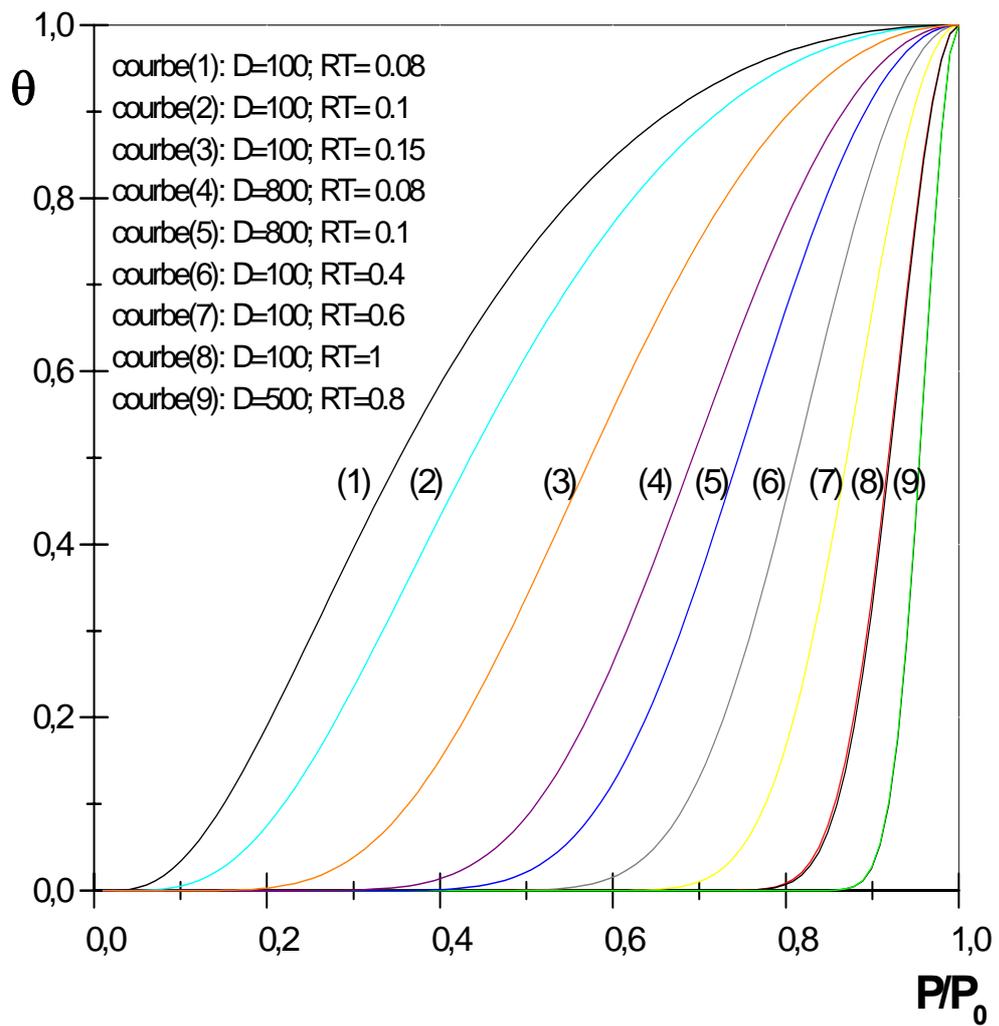


Figure 4.6. Allure de l'isotherme de DRK (Dubinin, Radushkevich et Kanager).

4.1.8. Les modèles de HILL-de BOER et de FOWLER-GUGGENHEIM

Il a été trouvé que les modèles les plus simples sont représentés par l'équation de VAN DER WAALS à deux dimensions (souvent reliés à l'équation de HILL-de BOER pour l'adsorption mobile et à l'équation de FOWLER-GUGGENHEIM pour l'adsorption localisée) [60].

$$(P + av_0^2)(v_0 - b) = RT. \quad (47)$$

4.1.8a. Le modèle de FOWLER-GUGGENHEIM (FG)

Pour une adsorption localisée ce modèle est basé sur les suppositions suivantes :

- 1.- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques, distincts chacun avec une aire S_0 et un potentiel d'adsorption U_0 ,
- 2.- Chaque molécule couvre uniquement un site à la fois,
- 3.- Les N_a molécules distinctes sont distribuées aléatoirement à travers les N_m sites.

Dont l'équation est la suivante [44] : $\ln P = \ln K_{loc} + \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) - k_{loc} \theta$ (48)

Avec : $k_{loc} = \frac{\omega}{kT}$ et ω : énergie d'interaction latérale d'une molécule dans une monocouche complète.

K_{loc} étant le paramètre de la force d'adsorption dans l'état localisé (voir annexe C).

Son allure est donnée à la figure 4.7.

4.1.8b. Le modèle de HILL-de BOER (HdB)

Quand à ce modèle, il décrit une adsorption mobile en utilisant l'équation d'état de VAN DER WAALS bidimensionnelle, et il est basé sur ce qui suit :

- 1.- Les molécules adsorbées se meuvent librement sur la surface parfaitement lisse avec un potentiel d'adsorption U_0 .
- 2.- Ne prend en compte que les collisions bi moléculaires.

3.- L'énergie interne par molécule adsorbée décroît linéairement avec la densité de surface : N_a/A

dont l'équation est régie par (adsorption non idéale) [60] :

$$\ln P = \ln K_{\text{mob}} + \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) - k_{\text{mob}} \theta \quad (49)$$

Avec : $k_{\text{mob}} = \frac{2a_2}{b_2kT}$ a_2, b_2 sont les constantes bidimensionnelles de VAN DER WAALS.

Et K_{mob} étant le paramètre de la force d'adsorption dans l'état mobile (voir annexe C).

De forme générale à la figure 4.8.

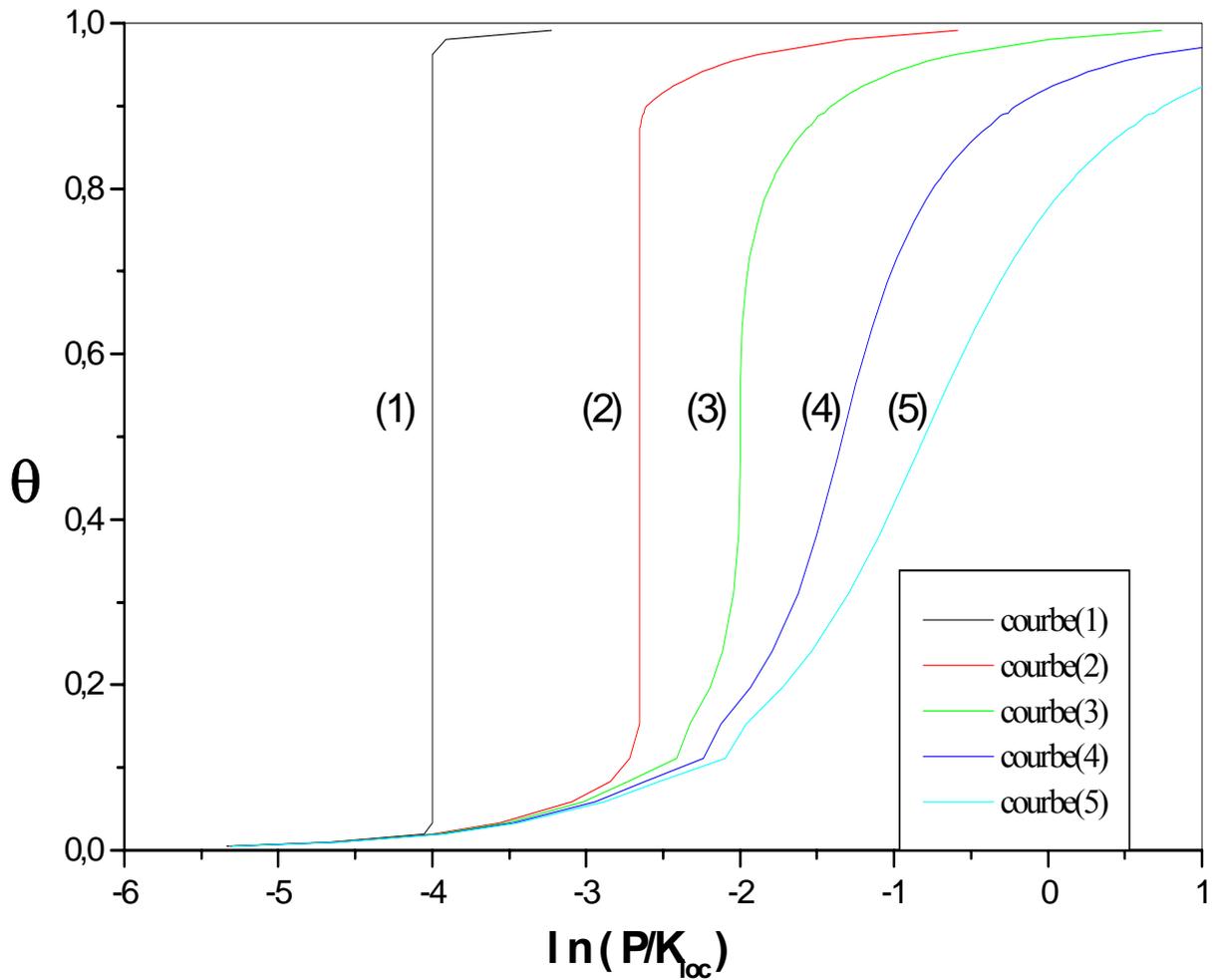


Fig.4.7. Isothermes théoriques pour une adsorption localisée obtenue avec l'équation de Fowler-Guggenheim aux températures réduites suivantes :
 $T/T_{cr} = 0.5$ (courbe1) ; $T/T_c = 0.75$ (courbe 2); $T/T_{cr}=1$ (courbe 3); $T/T_c=1.5$ (courbe4) ;
 $T/T_{cr}= 2.5$ (courbe 5).

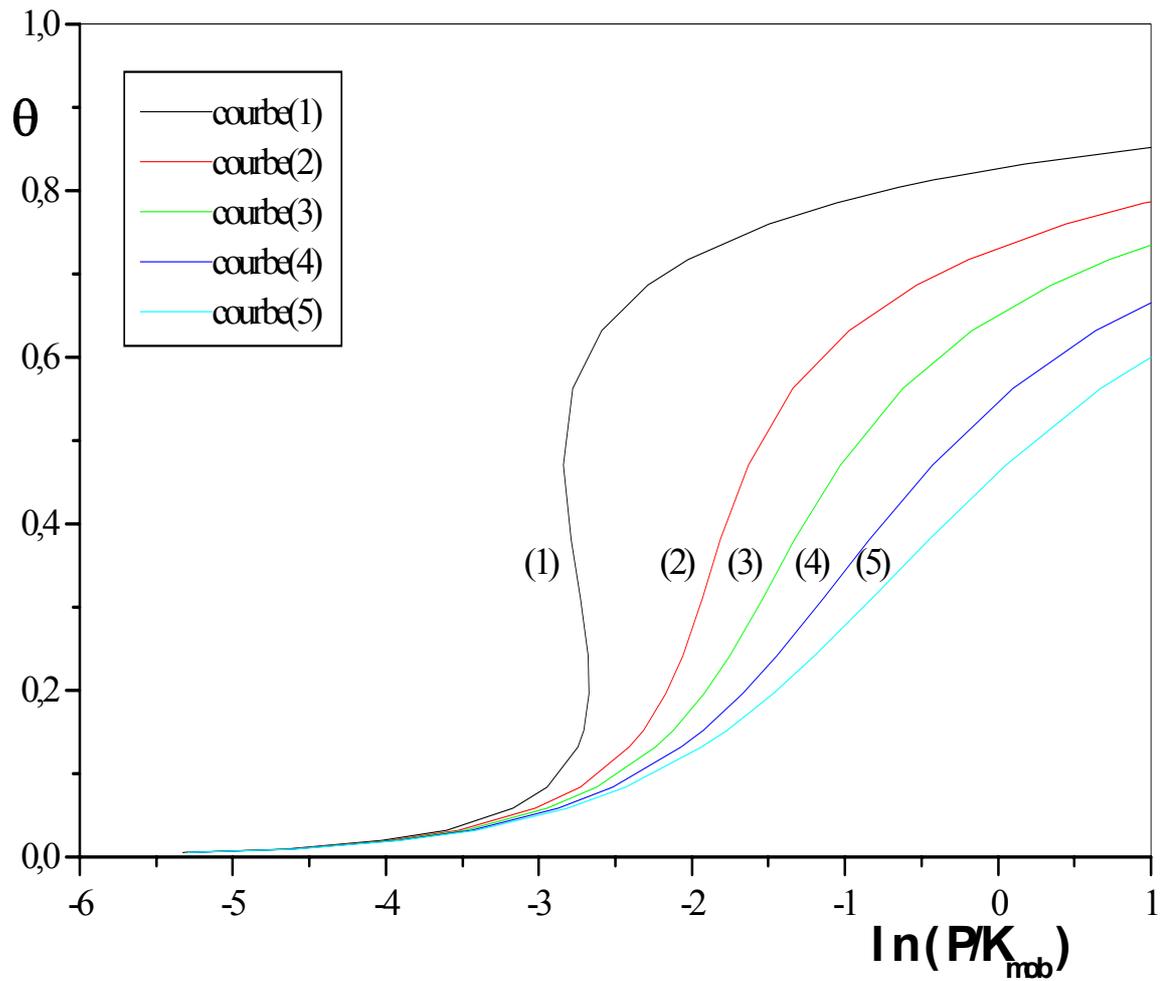


Fig.4.8. Isothermes théoriques pour une adsorption mobile obtenue avec l'équation de Hill de Boer aux températures réduites suivantes :
 $T/T_{cr}=0.5$ (courbe1) ; $T/T_c =0.75$ (courbe 2) ; $T/T_{cr}=1$ (courbe 3);
 $T/T_c=1.5$ (courbe4) ; $T/T_{cr}=2.5$ (courbe 5).

4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres. Cependant, il n'est pas toujours aisé d'accéder à leurs valeurs, aussi doit-on bien souvent, avoir recours à la modélisation de ces derniers.

Dans ce travail de recherche, nous avons adopté un choix afin de modéliser les isothermes et leurs paramètres.

Il est bien évident que le choix que nous avons effectué est discutable. Aussi, après une importante recherche bibliographique, et étant donné que la plupart des films sont soit localisés soit mobiles, nous avons discriminé un système de modélisation des isothermes d'adsorption.

Deux modèles se sont rapidement détachés :

- le modèle de FOWLER- GUGGENHEIM (FG) d'une part,
- le modèle de HILL-de BOER (HdB) d'autre part.

4.4. Représentation mathématique des isothermes.

4.4.1. Détermination de la chaleur d'adsorption.

La détermination de la chaleur d'adsorption Q_{ad} résulte de l'application de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON [42] : (voir l'équation (11) de la page 40)

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right] = - \frac{Q_{ad}}{R} \quad (50)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

La chaleur isostérique q_{st} est ensuite calculée par l'équation [61] :

$$q_{st} = Q_{ad} + RT \quad (51)$$

4.4.2. Chaleur isostérique d'adsorption.

La chaleur isostérique d'adsorption est une mesure de l'énergie d'interaction des molécules adsorbées, pas seulement avec l'adsorbant mais aussi entre elles.

Il a été montré [62] que la chaleur isostérique d'adsorption est reliée à l'entropie S_a de la phase adsorbée et à l'entropie S_g de la phase gazeuse par la relation :

$$q_{st} = T(S_g - S_a) \quad (52)$$

Dans le cas de la phase gazeuse idéale on a :

$$q_{st} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{N_a, A} \quad (53)$$

Expression d'une grande importance. En effet elle prédit une signification de l'évolution de la chaleur isostérique directement à partir des isothermes d'adsorption expérimentales (figure 4-14). D'un autre coté, elle peut servir à obtenir une expression théorique de q_{st} quelque soit le modèle d'adsorption, simplement en substituant l'équation d'adsorption appropriée.

Ainsi donc la chaleur isostérique d'adsorption quelque soit le degré de recouvrement θ peut être calculée graphiquement à partir de l'équation :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{q_{st}}{RT^2} \Rightarrow \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\theta} = - \frac{q_{st}}{R} \quad (54)$$

en traçant l'isostère d'adsorption d'équation : $\ln P = f(1/T)$ et en déterminant la pente qui est égale à : $-q_{st}/R$.

4.4.3. Conclusion.

Vu le manque de moyens et de matériels nécessaires pour étudier et tracer des isothermes d'adsorption physique par volumétrie d'adsorption (ou autres procédés), nous nous sommes proposés d'étudier un réseau de huit isothermes théoriques.

En effet un réseau de huit isothermes d'adsorption pour des températures relatives telles que : $0,5 < T/T_{cr} < 2,5$ est représenté sur les figures 4.10 et 4.11.

Les couples (T, P de transition) à demi taux de recouvrement ($\theta = 0,5$) sont reportés sur un diagramme CLAUSIUS-CLAPEYRON $\ln P$ fonction de (T_{cr}/T) (Figure 4.12).

Ces points sont alignés et peuvent être représentés par une droite obtenue par la méthode des moindres carrés d'équation :

$$\ln P^{(n)} = - A^{(n)}/T + B^{(n)} \quad (55)$$

On en déduit la chaleur isostérique d'adsorption à demi taux de recouvrement pour des températures critiques correspondantes aux différents adsorbats utilisés :

$$-q_{st}/R = -A \text{ soit : } q_{st} = RA \quad (56)$$

Exemple : pour la température critique du krypton : $T_c = 86,8\text{K}$ on trouve :

$$A^{(1)} = 920 \text{ (deg}^{-1}\text{)} \text{ et } B^{(1)} = 8.23, \quad \text{ce qui donne :}$$

$$q_{st}^{(1)} = R \ln 10 A^{(1)} = 2,30R A^{(1)} = 4.5752 \cdot 920 = 4.209 \text{ kcal/mole, c'est une valeur}$$

qui est proche de celles trouvées expérimentalement.

D'autre part, sachant que $A_0 = 579 \text{ (deg}^{-1}\text{)}$ et $B_0 = 7.74$, on tire :

$$\Delta H = -2.302 \cdot R (A - A_0) = -4.5752 (920 - 576) = -1.560 \text{ kcal/mole.}$$

$$\Delta S = -2.302R (B - B_0) = -4.5752 (8.23 - 7.74) = -2.242 \text{ cal/mole.deg.}$$

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -1.336 \text{ kcal/mole.}$$

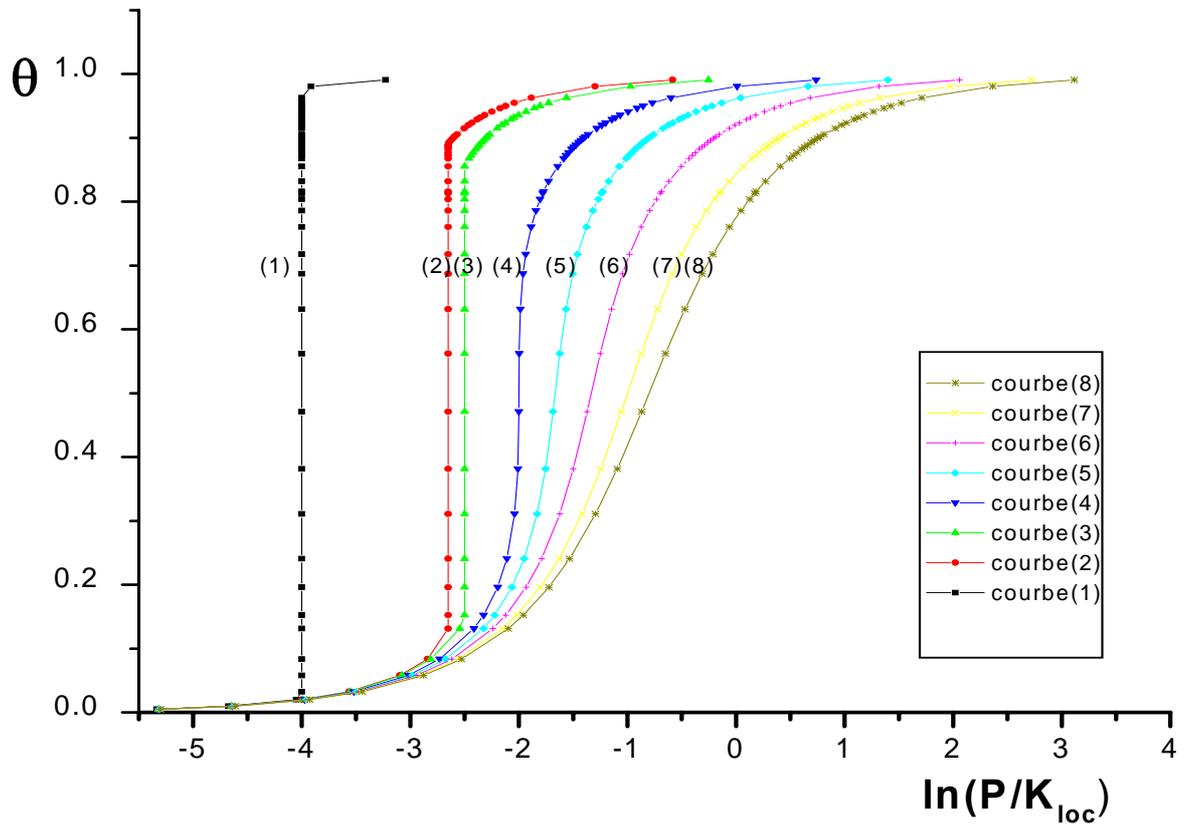


Figure.4.9 . Isothermes théoriques pour une adsorption localisée obtenue avec l'équation de Fowler-Guggenheim aux températures réduites suivantes :
 $T/T_{cr}=0.5$ (courbe1) ; $T/T_{cr}=0.75$ (courbe2) $T/T_{cr}=0.8$ (courbe3) $T/T_{cr}=1$ (courbe4)
 $T/T_{cr}=1.2$ (courbe5) $T/T_{cr}=1.5$ (courbe6) $T/T_{cr}=2$ (courbe7) $T/T_{cr}=2.5$ (courbe8)

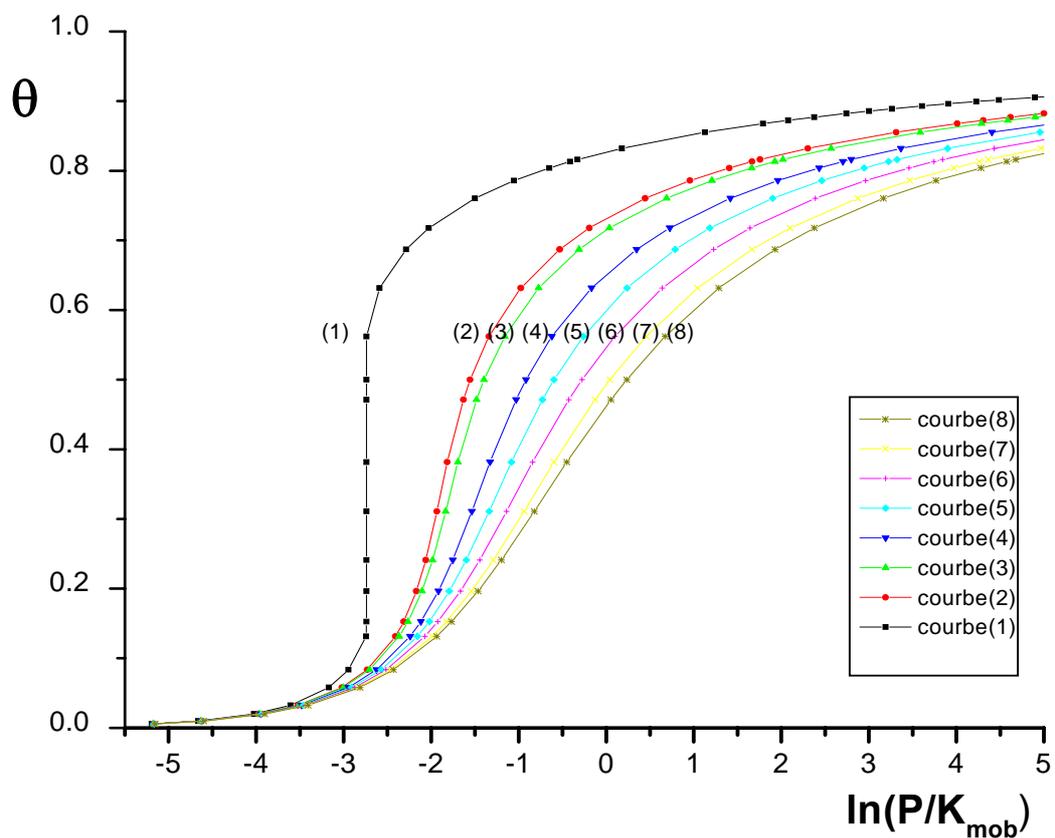


Figure.4.10. Isothermes théoriques pour une adsorption mobile obtenue avec l'équation de Hill - de Boer aux températures réduites suivantes :

$T/T_{cr}=0.5$ (courbe1) ; $T/T_{cr}=0.75$ (courbe2) $T/T_{cr}=0.8$ (courbe3) $T/T_{cr}=1$ (courbe4)

$T/T_{cr}=1.2$ (courbe5) $T/T_{cr}=1.5$ (courbe6) $T/T_{cr}=2$ (courbe7) $T/T_{cr}=2.5$ (courbe8)

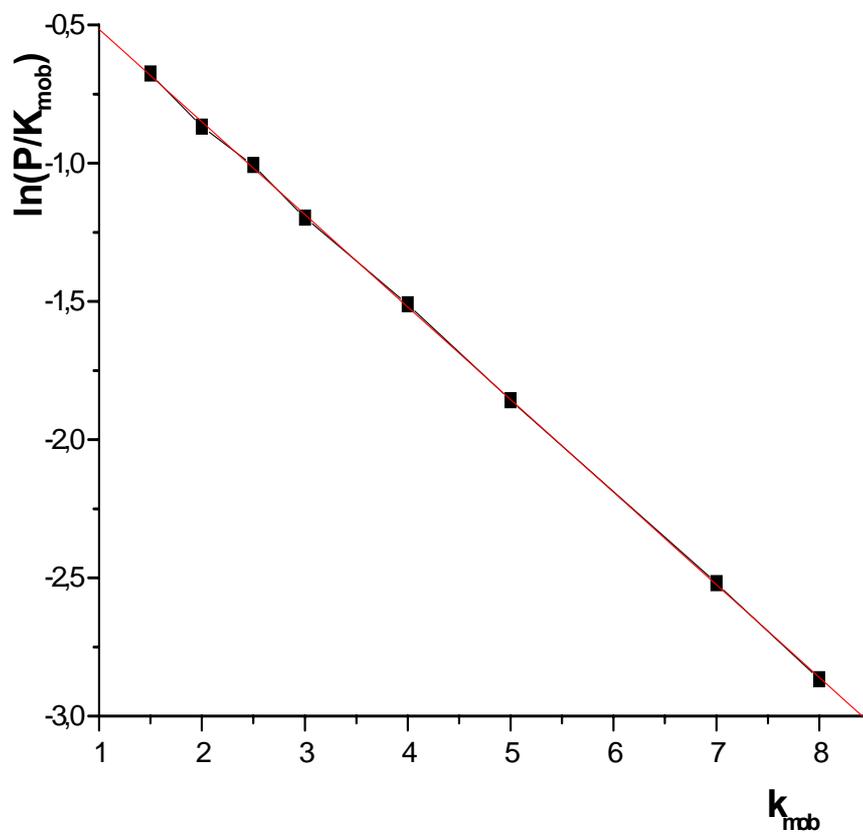
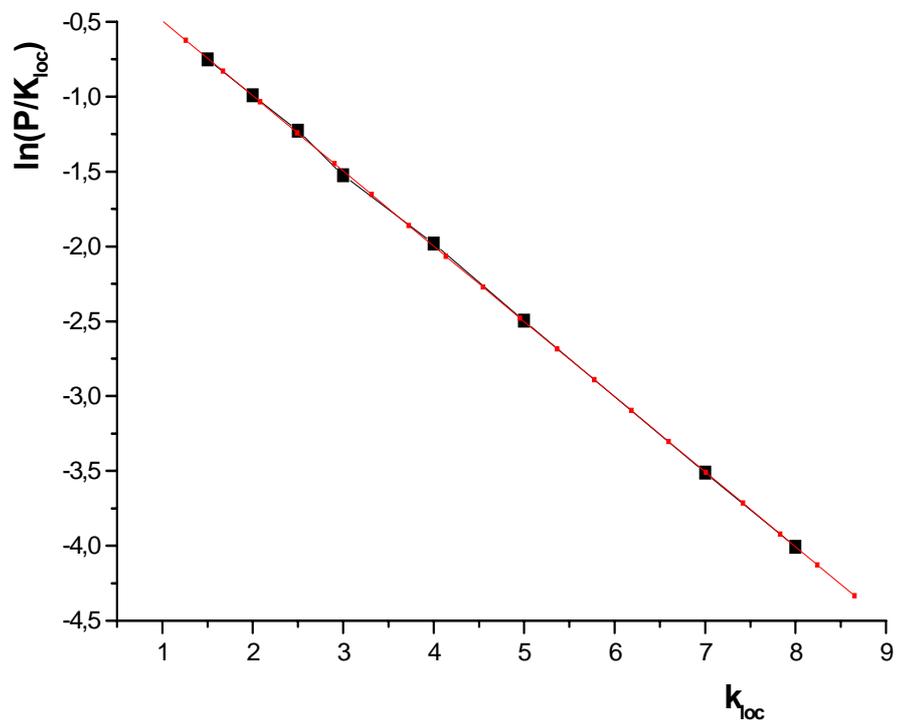


Figure 4.11. Courbe $\ln(P/K_{loc})$ vs k_{loc} et k_{mob} pour $\theta = 0.5$. Cas du krypton/graphite

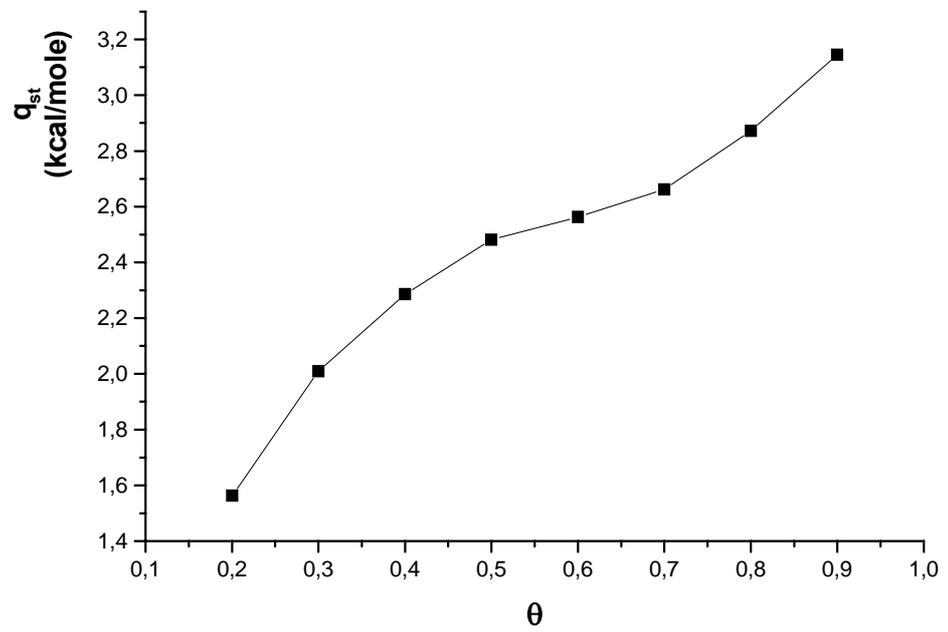


Figure 4.12. Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement θ .

4.3.4. Résultats:

4.3.4.a. Isothermes théoriques

Les isothermes théoriques se voient sur la figure 4.10, pour l'adsorption localisée et sur la figure 4.11, pour l'adsorption mobile.

- Les courbes θ en fonction de $\ln(P/K)$ montrent clairement que l'isotherme de FG tend vers $\theta = 1$ plus rapidement que l'isotherme de HdB.

Apparemment il existe une forte résistance à compléter la monocouche dans le cas de l'adsorption mobile que dans l'adsorption localisée (formation d'îlots...).

- Les isothermes de FG sont symétriques par rapport au point $\theta = 1/2$ (point d'inflexion).
- Dans le cas de l'adsorption mobile (HdB), ce point d'inflexion est repéré pour $\theta = 1/3$.
- L'influence de la température est forte pour les forts taux de couverture, et faible aux faibles recouvrements dans les deux cas d'adsorption.

4.3.4.b. Chaleur isostérique d'adsorption.

On trace les droites de CLAUSIUS-CLAPEYRON pour les taux de recouvrement de 0.2 à 0.9 fournissant ainsi la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement.

Les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption déterminées dans le domaine de températures relatives $0.5 < T/T_{cr} < 2.5$ en fonction de la pression de l'adsorbat sont représentées sur la figure 4.13, où l'on peut noter que la chaleur d'adsorption augmente au fur et à mesure que la pression du gaz diminue.

Le maximum de chaleur d'adsorption est de l'ordre de 3.145 kJ/mole.

Il est reconnu d'une manière générale que la chaleur isostérique q_{st} est indépendante du recouvrement (θ) dans la région de condensation.

Ce graphe $q_{st} = f(\theta)$ nous permet de déterminer l'énergie d'adsorption d'une molécule (q_{st} à $\theta = 0$).

D'autre part on détermine aussi l'entropie différentielle d'adsorption ΔS .

CONCLUSION

Les travaux actuels de la microélectronique qui tendent à réduire la taille des composants, ainsi que le développement des microsystèmes sont d'un grand apport pour l'usage de modèles et de simulations à l'échelle atomique.

L'intérêt des simulations est évident dans la mesure où elles permettent d'éviter de nombreux et longs essais expérimentaux en offrant à l'utilisateur une description microscopique simplifiée des phénomènes observés.

La volumétrie d'adsorption, la diffraction d'électrons lents, la diffraction aux rayons X, sont des techniques très ingénieuses, cependant elles sont lentes et souvent coûteuses pour un travail d'expérimentation excessif.

Cependant, l'expérience a montré qu'il existe d'habitude plusieurs modèles qui, par un choix approprié de quelques paramètres, peuvent donner une isotherme d'une forme particulière, à une température donnée. Il est donc important d'obtenir des isothermes à plusieurs températures, que l'on peut comparer avec les différents modèles par l'application des fonctions thermodynamiques.

Dans cette thèse nous avons axé nos efforts sur l'étude de modèles d'isothermes d'adsorption physique sur des substrats non poreux. Ce qui nous a permis à mettre en évidence les modèles de FOWLER-GUGGENHEIM (FG) et de HILL-De BOER (HdB) pour une adsorption localisée et mobile respectivement. Nous avons établi un certain nombre d'hypothèses pour le calcul de la chaleur d'adsorption Q_{ad} , des enthalpie et entropie différentielles d'adsorption ΔH et ΔS , de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} ainsi que le calcul de la surface spécifique $S_{spé}$ d'un adsorbant.

En d'autre terme, cette approche se limite à fournir et à justifier les grandeurs physiques, telles que la température, la pression, le taux de couverture et les différentes énergies d'interaction mises en jeu dans ce système d'adsorption..

Il existe plusieurs relations pour l'ajustement des données expérimentales de la courbe d'adsorption. Citons par exemple les fonctions suivantes :

- Exponentielle

- Puissance
- Logarithme
- Boltzmann
- Fowler Guggenheim et Hill de Boer.

Parmi les expressions mentionnées, celle de FG et HdB restent néanmoins les plus satisfaisantes. Elles fournissent des expressions analytiques de la courbe caractéristique et permettent également de déterminer une expression analytique pour les courbes isothermes relatives, laborieuses à déterminer en laboratoire mais indispensables à la modélisation.

Toute fois, en raison de la multiplicité des paramètres physico-chimiques, il n'existe pas de modèle universel applicable au phénomène d'adsorption. Les meilleures conditions d'adsorption seront donc obtenues par une combinaison judicieuse de la température et de la pression d'équilibre.

Perspectives :

Il aurait été souhaitable que des études de volumétrie d'adsorption ou de diffraction d'électrons lents soient faites dans nos laboratoires, pour déterminer expérimentalement des isothermes d'adsorption (physique ou chimique), en vue de faire une comparaison avec les différents modèles choisis.

Il serait très intéressant d'étudier les différentes isothermes d'adsorption en utilisant la diffraction d'électrons lents (DEL) qui permet à la fois la connaissance de la structure et de l'épitaxie des adatoms ou admolécules.

En outre elle permet d'étudier le comportement thermodynamique des systèmes condensés, dans un domaine de potentiel chimique (basse température et basse pression) qui restent inaccessible par volumétrie d'adsorption.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- \check{A} : Aire occupée par N_a molécules adsorbées.
- A et B** : Coefficients de la droite semi-log. obtenus par régression linéaire.
- $A^{(n)}$ et $B^{(n)}$: Valeurs de A et de B pour la $n^{\text{ième}}$ couche.
- $A^{(\infty)}$ ou A_0 et $B^{(\infty)}$ ou B_0 : Valeurs de A et de B à saturation ($n \rightarrow \infty$, ou $P = P_0$).
- Å : Angstrom (10^{-8} cm).
- E_a : Energie d'activation.
- E_l : Energie de liaison moléculaire.
- K_{loc} : Paramètre de la force d'adsorption dans l'état localisé.
- K_{mob} : Paramètre de la force d'adsorption dans l'état mobile.
- M** : Masse molaire.
- N** : Nombre total de sites sur la surface du substrat.
- N_{ad} ou n_s : Nombre d'atomes (ou molécules) adsorbés sur la couche.
- N_0 : Nombre d'AVOGADRO.
- P** : Pression d'équilibre dans la phase gazeuse.
- P_0 , $P^{(\infty)}$ ou P_{sat} : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat.
- Q_{ad} : Chaleur d'adsorption.
- $Q_{\text{ad}}^{(n)}$: Chaleur d'adsorption pour la couche n.
- R** : Constante des gaz parfaits.
- S_0 : Aire occupée par une molécule adsorbée.
- $S^{(g)}$: Entropie du gaz parfait(3D) sous la pression unité.
- $S^{(n)}$: Entropie de la $n^{\text{ème}}$ couche.
- $S^{(\infty)}$: Entropie de la couche infinie (à saturation).
- T** : Température du substrat.
- T_{cr} : Température critique
- T_{tr} : Température du point triple
- U_0 : Potentiel d'adsorption.
- V** : Volume adsorbé.

V_m : Volume de gaz adsorbé quand tous les sites sont occupés.

V_0 : Volume occupé par une mole de gaz (parfait).

V_{ads} , V_{gaz} : Volume du gaz respectivement en phase adsorbée et en phase gazeuse.

a : Paramètre du réseau.

b : Constante de LANGMUIR.

c : Constante de B.E.T.

d : Epaisseur de la couche adsorbée

h : Constante de PLANCK.

$h^{(g)}$: Enthalpie du gaz parfait(3D) sous la pression unité.

k_F : Constante de FREUNDLICH.

k : Constante de BOLTZMANN.

$k_{loc} = \omega/kT$: paramètre d'interaction latérale pour une adsorption localisée ; ω étant l'énergie d'interaction latérale d'une molécule.

$k_{mob} = 2a_2/b_2kT$: paramètre d'interaction latérale pour une adsorption mobile, avec a_2 et b_2 les constantes bidimensionnelles de VAN DER WAALS.

m : Masse d'une molécule de gaz.

(n) : Numéro de la couche d'adsorption.

q_c : Chaleur de condensation (valeur de q_{st} pour $P = P_0$).

q_{st} : Chaleur isostérique d'adsorption

q_g : Fonction de partition pour une phase gazeuse idéale.

$u^{(n)}$: Energie interne de la $n^{ième}$ couche.

$u^{(\infty)}$: Energie interne à saturation.

v : Vitesse d'évaporation.

w_a et w_g : quantités d'énergie interne des molécules à l'état adsorbé et à l'état gazeux respectivement.

$x = P/P_0$: Pression relative.

ΔE : Energie libre

ΔF : Energie libre d'Helmholtz

ΔH : Enthalpie différentielle d'adsorption.

ΔS : Entropie différentielle d'adsorption.

Λ : Longueur d'onde de De- BROOGLIE d'une molécule de masse m .

Π : Pression bidimensionnelle du gaz.

α : Fraction de molécules adsorbées à la surface du substrat.

- α_c : coefficient de collage(sticking coefficient).
- $\beta = T_{2c}/T_{3c}$: Rapport des températures critiques bi et tridimensionnelles.
- β_0 : Aire occupée par une molécule par site d'azote.
- ε_0 : Energie d'interaction entre atomes (molécules) en phase gazeuse.
- ε : potentiel d'adsorption présumé constant.
- ν : Fréquence de vibration des atomes.
- μ : Potentiel chimique avant équilibre
- μ_e : Potentiel chimique après équilibre.
- μ_a : Potentiel chimique de la phase adsorbée.
- μ_g : Potentiel chimique de la phase gazeuse.
- σ : Aire d'un site de la surface d'adsorption.
- Φ : Flux ou le nombre de chocs (atomes ou molécules).
- θ : Taux de couverture(recouvrement).
- τ : Taux d'attachement des atomes sur la surface.
- (∞) : couche infinie ou couche de saturation.
- $\Delta \mu$: Variation du potentiel chimique à l'interface gaz-surface de la phase adsorbée.
- $\Delta \mu^g$: Variation du potentiel chimique du gaz.

APPENDICE B

1. Mesure de la surface spécifique d'un adsorbant.

L'importance des propriétés de surface, a poussé les chimistes et les physiciens à déterminer la valeur absolue de la surface développée par le solide pulvérulent.

L'évaluation de l'aire de la surface à partir d'une isotherme d'adsorption physique repose sur la détermination du volume de gaz nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire la totalité de la surface, soit V_m . Deux techniques sont retenues :

1⁰/ La méthode BET.

On calcule la surface active (ou surface spécifique) qui est identique à la surface efficace S_s exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant.

Cette théorie fut introduite par BET en 1938 sous la forme : $S_s = 0.269\sigma V_m$

σ : surface occupée (en Å^2) par une seule molécule adsorbée dans la monocouche complète et est identique à : $\frac{A}{n_s}$ (A étant l'aire de surface recouvrant une monocouche, et n_s le nombre de molécules adsorbées).

Quand à V_m c'est la capacité de la monocouche c'est-à-dire le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche mono moléculaire la totalité de la surface de l'adsorbant, il est exprimé en cm^3 TPN / g d'adsorbant.

Pour cela, on utilise généralement l'azote à très basse température (-185^0C) comme gaz de référence, d'où : $\sigma = 16.2 \text{ Å}^2 = 16.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Et V_m se calcule graphiquement à partir du graphe d'équation :

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

en traçant le graphe : $\frac{x}{V(1-x)} = f(x = P/P_0)$ on obtient une droite dont la pente et

l'ordonnée à l'origine sont données par la figure suivante :

Les valeurs de c et V_m sont calculées pour le système à partir de la meilleure droite passant par les points mesurés. La valeur de V_m étant le volume (en cc TPN/g de gaz adsorbé)

quand tous les sites sont occupés (monocouche) et c une constante qui dépend de la température et des énergies de formation de la première couche et de liquéfaction.

Soit : $c = \exp((E_{\text{ads}} - E_{\text{liq}})/RT)$, P la pression et V le volume total de gaz.

$1/cV_m$: intersection sur l'axe des Y ($P/V(P_0 - P)$).

$(c-1)/cV_m$: pente de la droite. (Voir figure 2.8).

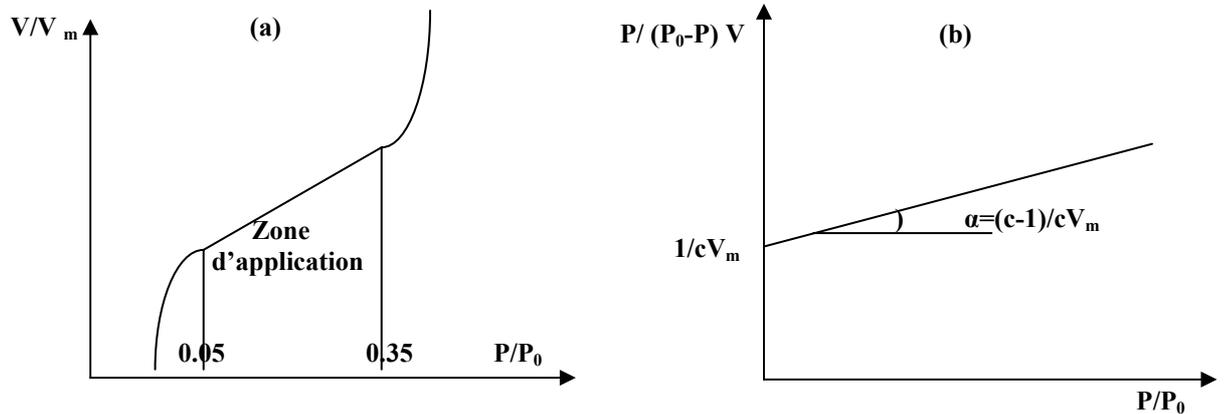


Figure 2.8. Représentations réelle et

A partir de la formule de BET on peut déterminer la surface spécifique (S_s) du matériau considéré:

$$\text{Soit : } V_m = \frac{S_{\text{spé}} \cdot V_0}{N_0 \beta_0} \quad \text{d'où : } S_{\text{spé}} = V_m \frac{N_0 \beta_0}{V_0} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

N_0 : nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes/mole.

V_0 : volume molaire du gaz (22.40 l/mole, conditions normales de T et P)

β_0 : 16.2 \AA^2 par site d'azote.

V_m : volume de gaz adsorbé quand tous les sites sont occupés (monocouche) en cm^3 .

2⁰/ La méthode d'HARKINS et JURA.

C'est la même que celle de BET à part qu'elle utilise la portion de l'isotherme située dans le domaine des pressions relativement élevées. Dans cette région, la surface de l'adsorbant est recouverte d'un film multimoléculaire de gaz condensé.

APPENDICE C

Détermination du paramètre de force K :

Soient :

\check{A} : aire occupée par \check{N}_a molécules adsorbées.

S_0 : aire occupée par une molécule adsorbée.

D'où : $\check{N}_m = \frac{A}{S_0}$ = nombre maximum de molécules dans la couche bidimensionnelle.

Et soit : $q_g = \frac{V_g}{\Lambda^3}$, la fonction de partition pour une phase gazeuse idéale où V_g est le volume de la phase gazeuse, et Λ la longueur d'onde de De BROGLIE pour une molécule de masse m est donnée par : $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$

Si chaque molécule dans une couche complètement remplie occupe une aire S_0 alors le degré de couverture est relié au nombre de molécules adsorbées N_a par :

$$\theta = \frac{N_a}{N_m} = \frac{N_a}{A/S_0} = \frac{N_a S_0}{A}$$

En éliminant N_a on obtient: $\theta = \frac{\Lambda^3 q P S_0}{k T A} \Rightarrow P = \frac{k T A}{\Lambda^3 q S_0} \theta$

La pression peut s'écrire : $P = K \theta$ avec $K = \frac{k T A}{\Lambda^3 q S_0}$ [47], qui est appelé le paramètre de la

force d'adsorption.

K est donné aussi par : $K = A_0 \exp(-U_0/kT)$

Avec U_0 : potentiel d'adsorption et $A_0 = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} kT \left[1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \right]$ [64]

ν : fréquence de vibration de l'adsorbat.

K est fonction de la température seulement pour un substrat donné.

C'est aussi la quantité qui caractérise l'interaction spécifique entre une particule adsorbée et une particule du substrat.

APPENDICE D

Expression de la chaleur d'adsorption (Equation de Hill) [14,12]

En supposant que la phase gazeuse est en équilibre avec la phase adsorbée, donc le potentiel chimique μ_g de la phase gazeuse adsorbée est égal au potentiel chimique μ_s de la surface, soit :

$$\mu_g = \mu_s \quad D_1$$

Si on provoque à volume constant, une variation infinitésimale de la pression, l'équilibre se modifie légèrement de telle manière que l'on peut écrire :

$$d\mu_g = d\mu_s \quad D_2$$

En désignant par F_g et F_s les énergies libres molaires partielles dans les phases vapeur et surface respectivement, en tenant compte de l'identité entre F et μ , l'équation précédente s'écrit :

$$dF_g = dF_s \quad D_3$$

Et en considérant F_g comme fonction de P et T , et F_s comme fonction de Π et T . Sachant que Π est la pression bidimensionnelle (pression en surface), alors la relation D_3 s'écrit :

$$\left(\frac{\partial F_g}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial F_g}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial F_s}{\partial \Pi}\right)_T d\Pi + \left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_\Pi dT \quad D_4$$

D'autre part on a :

$$\left(\frac{\partial F_g}{\partial P}\right) = V_g \quad ; \quad \left(\frac{\partial F_g}{\partial T}\right) = -S_g \quad ; \quad \left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_\Pi = -S_s \quad D_5$$

où V_g et S_g représentent respectivement le volume et l'entropie d'une mole de gaz et S_s l'entropie d'une mole de gaz adsorbé.

En remplaçant dans D_4 il vient à écrire :

$$V_g dP = (S_g - S_s) dT + \left(\frac{\partial F_s}{\partial \Pi}\right)_T d\Pi \quad D_6$$

Et en admettant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, et donc : $V_g P = RT$ on peut écrire à pression Π constante que :

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{(S_g - S_s)}{RT} dT \Rightarrow \left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_\Pi = \frac{S_g - S_s}{RT} \quad D_7$$

La transformation étant réversible, la variation de pression est par hypothèse infiniment petite, on peut donc appliquer la seconde loi de la thermodynamique et écrire que : $T(S_g - S_s)$ est égale à la chaleur d'adsorption par mole. Le système est à tout instant infiniment près de l'équilibre on a :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{H_g - H_s}{T} = S_g - S_s \quad D_8$$

L'équation D₇ devient alors :
$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{\Pi} = \frac{H_g - H_s}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad D_9$$

Cette équation est due à HILL [12], elle permet de mesurer la chaleur d'adsorption ΔH à l'équilibre à partir d'un diagramme $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

REFERENCES

1. Gibbs J.W. - Scientific Papers, Vol.I Doven Press, New York, (1961).
2. Hertz H. - Ann. Phys. Leipzig 17 (1882) 177.
3. Knudsen M. - Ann. Phys. Leipzig 29 (1909) 179. (J.fripiat."Chim. Phys. Des phénomènes de surface". Ed. Masson & Cie. Paris (1971)).
4. Kossel W. – Noehr Ges. Wiss. Gotting, (1927) 135.
5. Burton W.K., Cabrera N. et Frank F.C. Phil.Trans. Roy. Soc.London. A243 (1951)299.
6. Henry D.C. - Phil. Mag. (6) 44, 689 (1922).
7. Wilkins F.J. – Proc. Roy. Soc. A 164, 496 (1938).
8. Langmuir I. – J. Amer.Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
9. Fowler R.H. - Proc. Camb. Phil. Soc. 31, 260 (1935).
10. Guggenheim E.A. - Trans. Faraday. Soc. 36, 397 (1940).
11. Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E. – J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
12. Hill T.L. – J. Chem. Phys. 18, 246 (1950).
13. Everett D.H. et Young D.M. – Trans. Far. Soc. 48, 1164 (1952).
14. Young D.M. et Crowell A.D., Phys.Ads.of gases, London.ChpV, 11(1967)
15. Meichel T. - Thèse de Doctorat, Univ. D'aix Marseille II (1987).
16. Coulomb J.P., Bienfait M. et Thorel P. – Phys. Rev. Lett., 42 (1979) 733.
17. Onsager L. –Phys. Rev. Lett. 65 (1944) 377.
18. Abraham F.F. – Phys. Rev. B 28 (1983) 1338.
19. Madih K. – Thèse, Faculté des Sciences de Luminy, Univ. Aix Marseille II (1986).
20. Thomy A. et Duval X. , J.Chim.Phys.1106 (1970).
21. Thomy A. et Duval X. – J. Chim. Phys. 66 (1969) 1966.
22. Kim H.K. et Chan M.H.W. – Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 170.
23. Robert P. et Larher Y. – Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1275.
24. Regnier J., Thomy A. et Duval X. – J. Colloid Interface Sci. 70 (1979)105.
25. Anderson P.R. ,"A model for localized physical adsorption on ionic solids", Surf. Sci. 27(1971) 60.
26. Madih K. – Thèse, Faculté des Sciences de Luminy, Univ. Aix Marseille II,22 (1986).
27. Coulomb J.P. et Vilches O.E. – J. Phys. Paris, 45 (1984) 1381.

28. Coulomb J.P. Madih K., Croset B. et Lanter H.J. – phys. Rev. Lett., 54 (1985) 1536.
29. Jordan J.L., McTague J.P., Hastings J.B. et Passel L. Surf. Sci. 150 (1985) 182.
30. Madih K. – Thèse, Faculté des Sciences de Luminy, Univ. Aix Marseille II, 22 (1986).
31. Fisher B.B. et McMillan W.G., J. Chem. Phys. 28 (1958) 549.
32. Takaishi T. et Mohri M., J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 68 (1972) 1921.
33. Furuyama S., Eujii H., Kawamura M. et Morimoto. J. Phys. Chem. 82 (1978) 1028.
34. Glachant A., Thèse, Aix-Marseille II (1981)
35. Morishige K. Kittaha S. et Morimoto, Surface Sci. 148 (1984) 401
36. Trabelsi M., Thèse, Univ. d'Aix-Marseille II (1991)
37. Dubinin M.M., Zaverina E.D. et Timofeev D.P. – Izvest. Akad. Nauk. Ussr., Otdel. Khim. Nauk. 670(1957).
38. Ross S. et Clarck H., J. Am. Chem. Soc. 76; 4291 (1954)
39. Fisher B.B. et Mc Millan W.G., J. Chem. Phys. 28(1958) 549
40. Dach J.G., Ecke R., Stoltenberg J., O.E. Vilches et D.J. Whittemore, J. Phy. Chem. 82(1978) 1450
41. Morishige K., Kittaka S et Morimoto T., J. Colloid. Interface, Sci. 89 (1982) 86
42. Clausius- Clapeyron. J. fripiat. "Chim. Phy. des phénomènes de surface". Ed. Masson & Cie. Paris (1971)
43. Duheim K., in Sparnay M.J. « Thermodynamics » FOM Instituut voor Atoom-en Molecuulfysica (AMOLF), Amsterdam 1984, Chp1, p 115.
44. Larher Y., Thèse, Orsay (1970)
45. Angerand F., Thèse, Uni. de Nancy I, (1987) .
46. Trabelsi M., DEA. Univ. d'Aix-Marseille II, 15 (198)
47. Trabelsi M. Thèse, Univ. d'Aix-Marseille II, 42 (1991)
48. Bienfait M. et Suzanne J., Eds. " Phases bidimensionnelles adsorbées ", J. Phys. C4 3 (1977)
49. Thomy A. et Duval X., J. Chem. Phy. 67, 86 (1970) 1101
50. Thomy A. et Duval X., CNRS 10 (1969)
51. Demirdjian B., Thèse Univ. d'Aix-Marseille II, 85 (2000)
52. Thomy A. et Duval X., J. Chem. Phy. 67 (1970) 1109
53. Reignier J. - Thèse, 3^e Cycle, Nancy (1969).
54. Larher Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70(1974) 320.
55. Suzanne J., Coulomb J.P. et Bienfait M. -Surf. Sci., 40(1973)414 ; Surf.

- Sci., 44(1974) 141.
56. Sposito G. "The Surf. Chem. of Soils" Univ. Press, Oxford. Chap.3 (1984)
 57. Williams A.M. – Proc.Roy.Soc.. Edimb. 38, 23(1918); 39, 48(1919);
Proc.Roy.Soc. A96, 287,298(1919).
 58. Young D.M. et Crowell A.D., Phys. Ads. Of gases, London.158(1967).
 59. Dubinin M.M. in "Characterisation of Porous Solids"(Ed.S.J.Gregg, K.S.W.Sing
and H.F. Stoeckli), Soc.Chem.Ind.,London 1979).
 60. Van Dongen R.H., Thèse de Doctorat, Delft 59, 64(1972)
 61. Young D.M. et Crowell A.D., Phys. Ads. of Gases, London. 81(1967).
 62. Klark A., "The theory of adsorption and catalysis", new -york (1970), chp1.
 63. Ross S., AIChE Symp, Series 67 n^o117 (1971), eq.20.
 64. Angot T., Thèse Univ. Aix-Marseille II (1990).
 65. Sidoumou M., Thèse Univ. Aix-Marseille II (1993).
 66. Young D.M. et Crowell A.D., Phys. Ads. of gases, London.278 (1967).