

MISE AU POINT

ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN EQUILIBRE
D'ADSORPTION A PARTIR D'UNE SOLUTION

J. PIRO ET A. BELLAGI

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès (Tunisie)

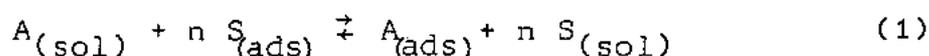
RESUME : L'adsorption réversible solide-liquide est étudiée thermodynamiquement. Ceci conduit à une formulation qui inclue les différentes isothermes connues et applicables à ce cas, pour peu qu'on utilise les hypothèses appropriées sur les interactions particules-particules.

La physicochimie des surfaces solides occupe une place privilégiée dans la science des surfaces, dûe au fait qu'elle se trouve au point de rencontre de plusieurs disciplines et techniques (corrosion, électrolyse, catalyse hétérogène, ...). L'une de ses branches les plus développées est axée sur l'étude de l'adsorption des gaz sur une surface solide et, pendant longtemps, le cas de l'adsorption à partir d'une solution liquide a été étudiée en opérant des analogies avec le cas précédent.

Depuis quelques années des chercheurs ont tenté une approche thermodynamique globale de ces systèmes et actuellement la littérature fournit de nombreux modèles obtenus soit par cette voie, soit par analogie (1 à 8). Mais, d'une façon générale, il reste difficile d'apprécier les hypothèses de base et la signification physique des paramètres d'interaction qu'ils font intervenir. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier l'adsorption sur un solide à partir d'une solution dans des conditions réversibles.

A) Forme générale d'une isotherme d'adsorption pour
des couches monomoléculaires

Afin de simplifier le problème nous avons limité notre étude au cas des couches monomoléculaires. Ceci permet, en effet, de formuler un équilibre général d'adsorption sous la forme simple



où $A_{(sol)}$ représente une particule A dans la solution, $A_{(ads)}$ cette même particule adsorbée sur le solide, $S_{(ads)}$ le solvant adsorbé sur le solide et $S_{(sol)}$ le solvant au coeur de la solution. Bien que les support n'apparaisse pas dans la formule (1), il s'agira toujours de particules $A_{(ads)}$ ou $S_{(ads)}$ en contact direct avec la phase solide.

En utilisant la notion d'activité absolue

$$\lambda_i = \exp \frac{\mu_i}{RT} \quad (2)$$

avec λ l'activité absolue et μ le potentiel chimique, la condition d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$\frac{\lambda_{A(ads)} \cdot \lambda_{S(sol)}^n}{\lambda_{S(ads)}^n \cdot \lambda_{A(sol)}} = 1 \quad (3)$$

Lors de l'adsorption à une interface, les paramètres étudiés sont :

Ω : surface du support

$(n_j)_t$: nombre de particules j mises en solution

$n_{j,s}$: nombre de particules j dans la solution

$n_{j,a} = (n_j)_t - n_{j,s}$: nombre de particules adsorbées

$x_{j,s}, x_{S,s}$: fraction molaires de j et S en solution

$\Gamma_j = \frac{n_{j,a}}{\Omega}$: excès superficiel absolu de j

$$\Gamma_{j,S} = \Gamma_j - \Gamma_S \frac{x_{j,S}}{x_{S,S}} \quad : \text{excès superficiel retalif}$$

γ : tension superficielle

De l'équation de Gibbs

$$dG = - S dT + V dp - \Omega d\gamma + RT \sum_i \ln \lambda_i dn_i$$

on tire

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda_j}{\partial \gamma} \right) = - \frac{\Omega_j}{RT} \quad (4)$$

où Ω_j définit l'aire molaire partielle du composant j , soit pour le solvant

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda_S}{\partial \gamma} \right) = - \frac{\Omega_S}{RT} \quad (5)$$

On considère maintenant deux phases adsorbées (') et ('') et séparées par une membrane perméable au seul solvant, et on appelle à l'équilibre et toute autre variable physique maintenue constante γ' et γ'' les tensions superficielles et Γ'_A et Γ''_A les variables-composition en A de ces deux phases.

L'équilibre implique

$$\lambda_S(\gamma', \Gamma'_A) = \lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A) \quad (6)$$

Divisions par $\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)$ et passons aux logarithmes :

$$\ln \frac{\lambda_S(\gamma', \Gamma'_A)}{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)} = \ln \frac{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)}{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)} \quad (7)$$

En tenant compte de (5) et en intégrant il vient

$$\int_{\gamma''}^{\gamma'} \frac{\Omega_S}{RT} d\gamma = - \ln \frac{\lambda_S(\gamma', \Gamma'_A)}{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)} = - \ln \frac{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)}{\lambda_S(\gamma'', \Gamma''_A)} \quad (8)$$

Si les valeurs γ' et γ'' sont peu différentes, Ω_S peut être considéré comme constant ou une bonne approximation peut être obtenue en prenant $\langle \Omega_S \rangle$, la valeur moyenne de Ω_S entre γ' et γ'' :

$$-\frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} (\gamma' - \gamma'') = \ln \frac{\lambda_S(\gamma'', \Gamma_A'')}{\lambda_S(\gamma'', \Gamma_A')} \quad (9)$$

Si la phase superficielle (") est constituée par le solvant pur, la quantité

$$\gamma_o - \gamma = \pi \quad (10)$$

définit la "pression superficielle", et de (9) on obtient

$$\frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \cdot \pi = - \ln \frac{\lambda_S(\gamma)}{\lambda_S^o(\gamma)} \quad (11)$$

Mais dans le cas général nous avons

$$\int_0^\pi \frac{\Omega_S}{RT} d\pi = - \ln \frac{\lambda_S(\gamma)}{\lambda_S^o(\gamma)} \quad (12)$$

Si nous nous en tenons à la constance de $\langle \Omega_S \rangle$, l'équation (11) devient

$$\lambda_{S(ads)}^n = \left(\lambda_{S(ads)}^o \right)^n \cdot \exp \left(-n \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \pi \right) \quad (13)$$

et l'équation d'équilibre d'adsorption (3) s'écrit

$$\frac{\lambda_{A(ads)}}{\lambda_{A(sol)}} = \left(\frac{\lambda_{S(ads)}^o}{\lambda_{S(sol)}^o} \right)^n \cdot \exp \left(-n \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \pi \right) \quad (14)$$

En tenant compte des expressions suivantes

$$\lambda_{A(sol)} = \lambda_{A(sol)}^o \cdot a_{A(sol)} \quad (15)$$

$$\lambda_{A(ads)} = \lambda_{A(ads)}^o \cdot a_{A(ads)} \quad (16)$$

où $(a_{A(sol)})$ et $(a_{A(ads)})$ sont les activités de A respectivement au sein de la solution et dans l'interphase, on obtient

$$\frac{a_{A(ads)}}{a_{A(sol)}} = \frac{\lambda_{S(ads)}^o \cdot \lambda_{A(sol)}^o}{\lambda_{S(sol)}^n \cdot \lambda_{A(ads)}^o} \cdot \exp \left(-n \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \pi \right) \quad (17)$$

$\lambda_{S(ads)}^o$, $\lambda_{A(sol)}^o$ et $\lambda_{A(ads)}^o$ dépendent de l'hypothèse faite sur l'état de référence choisi :

Dans l'hypothèse symétrique l'état de référence est représenté par une phase pure (soluté ou solvant) .

Dans l'hypothèse dissymétrique l'état de référence pour le solvant est la phase pure et pour le soluté la solution infiniment diluée.

En général, on choisit pour l'interphase l'hypothèse symétrique puisque les proportions relatives entre la soluté et le solvant peuvent varier de l'état pur en solvant à l'état pur en soluté. L'hypothèse dissymétrique ne sera utilisée que pour les très faibles taux de recouvrement.

Pour les grandeurs thermodynamiques des particules au sein de la solution on pourra choisir l'une des deux hypothèses à condition d'être cohérent pour l'expression de $\lambda_{S(sol)}$:

$$\lambda_{S(sol)} = \lambda_S^{\circ} \cdot a_{S(sol)} \quad (18)$$

Dans l'hypothèse symétrique on a

$$\lambda_{S(sol)} = \lambda_{S(sol)}^{\circ} f_S \cdot x_S \quad (19)$$

x_S étant la fraction molaire du solvant.

Dans l'hypothèse dissymétrique on a

$$\ln \lambda_{S(sol)} = -\phi \sum_i r_i \ln \lambda_{S(sol)}^{\circ} \quad (20)$$

où ϕ est le coefficient osmotique du solvant et r_i le rapport molaire de la particule i .

Dans les deux cas $\lambda_{S(sol)}$ dépend du solvant, de la particule adsorbable mais aussi des particules qui n'entrent pas en excès dans l'interphase. En particulier, dans l'hypothèse dissymétrique et pour une solution d'électrolyte

$$1 - \phi = 1/3 \frac{\sum_i z_i^2 C_i}{\sum_i C_i} I^{1/2} \quad (21)$$

où C_i est la concentration en espèce i et I la force ionique du milieu.

L'expression (17) peut être mise sous la forme :

$$\frac{a_{A(ads)}}{a_{A(sol)}} = K \exp \left(-n \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \pi \right) \quad (22)$$

avec

$$K = \frac{\lambda_{S(ads)}^{on} \lambda_{A(sol)}^{\circ}}{\lambda_{A(ads)}^{\circ} \lambda_{S(sol)}^{\circ n} (f_{X_S})^n} \quad (23)$$

L'expression (23) peut être exploitée à condition de choisir un modèle pour la substance adsorbée, c'est à dire pour $(n \cdot \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \pi)$ et $a_{A(ads)}$. Mais avant de choisir ce modèle, il est nécessaire de vérifier que cette équation est applicable au processus d'adsorption qu'on étudie. En effet, le support n'apparaît pas dans cette expression sinon de façon évanescence au travers de $\lambda_{A(ads)}^{\circ}$ et $\lambda_{S(ads)}^{\circ}$. Or, il peut intervenir de plusieurs autres façons : par le champs qu'il exerce dans le cas d'une électrode, ou par la formation de composés superficiels en chimisorption. Dans la plupart des cas, cela se traduit par un travail qui peut être mis sous la forme XdY et une hypothèse simplificatrice consiste à écrire

$$\begin{aligned} \beta(X) \cdot a_{A(sol)} &= G(\theta) \\ \beta'(Y) \cdot a_{A(sol)} &= G'(\theta) \end{aligned} \quad (24)$$

où θ est le taux de recouvrement.

Ceci revient à séparer dans les isothermes les interactions particules/support inerte des interactions particules/support actif. Dans ces conditions, on peut travailler à X ou Y constant et on dira que l'isotherme est congruente par rapport à X ou à Y.

Bien qu'en général ce problème ne puisse se poser qu'à posteriori, c'est à dire grâce aux résultats expérimentaux, nous allons dès maintenant chercher une condition thermodynamique de congruence des isothermes.

B) Condition thermodynamique de congruence

1°) Choix de la variable

Le taux de recouvrement θ peut être défini par

$$\theta = \Omega_{A(ads)} \cdot \Gamma_A \quad (25)$$

où $\Omega_{A(ads)}$ est l'aire molaire partielle de la particule A. Pour p et T constants l'équation de Gibbs s'écrit

$$dY = -XdY - RT \sum_i \Gamma_i d \ln C_i \quad (26)$$

En posant

$$B = \frac{RT}{\Omega_{A(ads)}} \quad (27)$$

on obtient pour un seul constituant adsorbé

$$dY = -XdY - B.\theta. d \ln C \quad (28)$$

D'autre part si Y est pris comme variable, l'équation (24) s'écrit, en confondant activité et concentration

$$C \beta'(Y) = G'(\theta) \quad (29)$$

avec, puisqu'on a séparé les variables

$$\left(\frac{\partial \ln G'(\theta)}{\partial Y} \right)_\theta = 0 \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \beta'(Y)}{\partial Y} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial \ln C}{\partial Y} \right)_\theta \quad (31)$$

de l'expression de Gibbs on tire :

$$\frac{1}{B} \left(\frac{\partial X}{\partial \ln C} \right)_Y = \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_C = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial X}{\partial \theta} \right)_Y \left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln C} \right)_Y \quad (32)$$

$$\frac{1}{B} \left(\frac{\partial X}{\partial \theta} \right)_Y = \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_C \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \theta} \right)_Y = - \left(\frac{\partial \ln C}{\partial Y} \right)_\theta = \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_\theta \quad (33)$$

et par intégration

$$X_Y = B \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_\theta . \theta + X_0 \quad (34)$$

Si $\left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_\theta$ est différent de zéro, pour que l'isotherme soit congruente par rapport à Y il faut que X, à Y = Cst, soit une fonction linéaire de θ .

Par exemple en électrochimie, en appelant q la charge et E le potentiel, cette expression devient

$$\sigma = C_{\theta=0} (1 - \theta)E + C_{\theta=1} (E - E_N)^\theta \quad (35)$$

où E_N est le potentiel de charge nulle et $C_{\theta=0}$ et $C_{\theta=1}$ les capacités de la double couche à recouvrement nul ($\theta=0$) et maximal ($\theta=1$) (9) , (10) .

Pour rechercher la condition de congruence de l'isotherme par rapport à X on peut définir une fonction ξ à partir de Y telle que

$$\xi = Y + \theta X$$

d'où

$$d\xi = YdX - \theta \cdot d \ln C \quad (36)$$

et le même raisonnement conduit à :

Pour que l'isotherme soit congruente par rapport à X il faut que Y, à X = Cst , soit une fonction linéaire de θ .

2°) Condition structurale

Utilisons l'excès relatif pour faire intervenir le solvant :

$$\Gamma_{A,S} = \Gamma_A - \Gamma_S \frac{x_{A,S}}{x_{S,S}} \quad (37)$$

Ecrivons l'isotherme sous la forme

$$\begin{aligned} G(\Gamma_A) &= C\beta'(Y) \\ \Gamma_A &= G^{-1}(C\beta'(Y)) \end{aligned} \quad (38)$$

Puisque C et $\beta'(Y)$ sont indépendants

$$\frac{\partial \Gamma_A}{\partial C} = \frac{\partial G^{-1}}{\partial (C\beta'(Y))} \frac{\partial C\beta'(Y)}{\partial C} = \beta'(Y) \frac{\partial G^{-1}}{\partial (C\beta'(Y))} \quad (39)$$

$$\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \beta'(Y)} = \frac{\partial G^{-1}}{\partial (C\beta'(Y))} \frac{\partial C\beta'(Y)}{\partial \beta'(Y)} = C \frac{\partial G^{-1}}{\partial (C\beta'(Y))} \quad (40)$$

$$\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \beta'(Y)} = \frac{C}{\beta'(Y)} \cdot \frac{\partial \Gamma_A}{\partial C} \quad (41)$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \ln C} \right)_{\beta'} = \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \ln \beta'} \right) C \quad (42)$$

ou encore

$$RT \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \mu_A} \right)_{B'} = \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial Y} \right)_C \left(\frac{\partial Y}{\partial \ln \beta'} \right)_C \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial Y} \right)_C = RT \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \mu_A} \right)_Y \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C \quad (44)$$

Ecrivons l'équation de Gibbs sous la forme

$$d\gamma = - \Gamma_{A,S} \cdot d\mu_A - X dY$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \mu_A} \right)_Y = \frac{\partial \Gamma_{A,S}}{\partial Y} = \frac{\partial \Gamma_A}{\partial Y} - \frac{x_A}{x_S} \cdot \frac{\partial \Gamma_S}{\partial Y}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \mu_A} \right)_Y = RT \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \mu_A} \right)_Y \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C - \frac{x_A}{x_S} \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial Y} \right)_C \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial Y} \right)_C = \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial Y} \right)_C = RT \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \mu_A} \right)_Y \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \mu_A} \right)_Y = RT \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \mu_A} \right)_Y \left(1 - \frac{x_A}{x_S} \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C \right) \quad (47)$$

et

$$(dX)_Y = RT \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C \left(1 - \frac{x_A}{x_S} \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C \right) (d\Gamma_A)_Y \quad (48)$$

soit par intégration

$$X_Y = RT \left(\frac{\partial \ln \beta'}{\partial Y} \right)_C \cdot \int_0^{\Gamma_A} \left(1 - \frac{x_A}{x_S} \left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C \right) (d\Gamma_A)_Y \quad (49)$$

Or, X_Y est une fonction, linéaire de θ ou de Γ_A , donc

$$\left(\frac{\partial \Gamma_S}{\partial \Gamma_A} \right)_C = 0$$

C'est à dire que le nombre de molécules de solvant déplacées par molécule de substance adsorbée ne varie pas avec le taux de recouvrement.

C) Les modèles d'interaction particule-particule

Pour simplifier l'écriture, écrivons l'équation (22) sous la forme

$$a_{ad} \cdot \exp\left(n \cdot \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} \cdot \pi\right) = K_a \quad (50)$$

où a_{ads} est l'activité de A adsorbé et a son activité en solution. Nous allons maintenant chercher quelques expressions possibles de cette isotherme, selon de modèles choisis pour la solution superficielle par analogie avec le corps de la solution.

1°) Hypothèse dissymétrique

Dans ce cas

$$\begin{aligned} a_{ad} &= f_A \cdot r_A \\ \frac{\pi \langle \Omega_S \rangle}{RT} &= \phi \cdot r_A \end{aligned} \quad (51)$$

où f_A et ϕ sont les coefficients d'activité de A et le "coefficient asymptotique" de S à l'interphase, r_A étant le rapport molaire

$$r_A = \frac{n_A}{n_S}$$

si r_A est très faible, on a les expressions suivantes

$$\begin{aligned} r_A \exp(n r_A) &= K_a \\ \theta = \Omega_A n_{A,a} \quad ; \quad 1 - \theta &= \Omega_S n_{S,a} \approx \frac{\Omega_A}{n} n_S \\ r_A &= \frac{\theta}{n(1-\theta)} \end{aligned}$$

D'où

$$f_A \cdot \frac{\theta}{n(1-\theta)} \cdot \exp\left(\phi \frac{\theta}{1-\theta}\right) = K_a \quad (52)$$

En particulier si n, f et ϕ sont égaux à 1, on a l'isotherme de Volmer (11) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = K_a \quad (53)$$

Lorsque θ devient négligeable devant 1

$$f_A \cdot \theta = K_a \exp(-\phi \cdot \theta)$$

ou, avec n, f et ϕ égaux à 1, et à la limite ($\theta \rightarrow 0$)

$$\theta = K_a \quad (54)$$

c'est à dire l'isotherme dite de Henry.

On peut essayer d'explicitier dans (52) les paramètres ϕ et f_A , en utilisant la relation de Bjerrum (12), (13), supposée valable à l'interphase

$$D\{(\phi-1) \sum_s r_s\} = \sum_s r_s D \ln f_s$$

qui, pour un seul soluté, se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial r} ((\phi-1)r) = r \frac{\partial \ln f}{\partial r} \quad (55)$$

Si on suppose (13) pour $(\phi-1)$ une relation du type :

$$\phi - 1 = Qr + Rr^2 \quad (56)$$

$$\ln f_s = 2 Qr + \frac{3}{2} Rr^2 + \dots \quad (57)$$

Si r est suffisamment petit, on peut négliger les termes en r^2 et on a, en négligeant les termes en θ^2

$$K_a = \frac{\theta}{(1-\theta)^n} \exp\left(2Q \frac{\theta}{(1-\theta)^n} + \frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (58)$$

Cette isotherme est à rapprocher de celle de De Boer (14) :

$$K_C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(2a \theta + \frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (59)$$

Ainsi retrouve-t-on pour les faibles concentrations superficielles les isothermes de différents auteurs, en utilisant le modèle et les approximations appropriées. Il en est de même pour le modèle des sphères rigides et l'isotherme de Helfand, Frisch et Lebowitz (15).

2°) Hypothèse symétrique

Lorsque le taux de recouvrement devient important, on doit

utiliser x , le titre de la solution

$$x = \frac{\theta}{\theta + n(1-\theta)}$$

et adopter l'hypothèse symétrique.

D'une façon générale on a

$$\pi \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} = -\ln(1-x) f_S$$

et pour un "mélange" binaire

$$n\pi \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} = -\ln f_S^n \frac{(n(1-\theta))^n}{(\theta + n(1-\theta))^n} \quad (60)$$

d'où

$$K_a = \frac{f_A}{f_S^n} \cdot \frac{\theta}{n^n (1-\theta)^n} (\theta + n(1-\theta))^{n-1} \quad (61)$$

Cette isotherme est celle de Bockris et Swinkels (14) à condition d'égaliser les coefficients d'activité superficiels à 1. Si de plus on pose $n = 1$

$$K_a = \frac{\theta}{1-\theta}$$

qui est l'isotherme de Langmuir (15).

Le problème étant maintenant l'expression des coefficients d'activité, opérons par analogie avec les solutions. Prenons le modèle proposé par Guggenheim (13) :

$$\begin{aligned} \ln f_S &= x^2 (A_0 + A_1(4x-3) + A_2(12x^2 - 16x + 5)) \\ \ln f_A &= (1-x)^2 (A_0 - A_1(1-4x) + A_2(12x^2 - 8x + 1)) \end{aligned} \quad (62)$$

Si on peut négliger les termes en A_1 et A_2 devant A_0 , on définit une "solution superficielle simple", ce qui permet de ne pas faire d'hypothèse sur la variation de A_0 avec la température, en définissant une solution régulière.

Dans ces conditions :

$$\begin{aligned} \ln f_S &= x^2 A_0 \\ \ln f_A &= (1-x)^2 A_0 \end{aligned} \quad (63)$$

L'isotherme d'absorption devient

$$\frac{\theta}{n^n(1-\theta)^n} [\theta + n(1-\theta)]^{n-1} = K a_0 \exp\left(-A_0 \frac{n^2(1-\theta)^2 - n\theta^2}{(\theta + n(1-\theta))^2}\right) \quad (64)$$

C'est l'expression proposée par Bennes (8) pour les solutions régulières. Si on pose en outre $n = 1$, on obtient en incluant $\exp(-A_0)$ dans K' , la relation

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K' a_0 \exp(2A_0 \theta) \quad (65)$$

qui est l'isotherme Frumkin (17). Ce résultat peut être trouvé en prenant

$$\pi \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} = -\ln(1-x) - A_0 x^2 \quad (66)$$

Le second terme $A_0 x^2$ apporte une correction par rapport à l'idéalité pour les interactions binaires. Cette équation d'état est une analogie par rapport à celle proposée pour les solutions et correspond à la théorie de Schuchowitzki (19) :

$$\pi \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} = -\ln\left(1-x \frac{c-1}{c}\right) \quad (67)$$

pour une solution idéale, avec

$$c = \exp\left(-\frac{\Omega_i}{RT}(\gamma_{oi} - \gamma_{os})\right) \quad (68)$$

où γ_{oi} est la tension superficielle qu'aurait l'espèce considérée à l'état pur. Supposer que $\frac{c-1}{c} = 1$, implique que c est bien plus grand que 1, c'est à dire que la substance A s'adsorbe beaucoup plus que le solvant.

Si les coefficients A_1 et A_2 ne sont pas négligeables, c'est à dire si les interactions binaires ne suffisent pas à expliquer l'écart avec l'idéalité, l'équation devient plus complexe puisque f_A et f_S ne sont pas symétriques par rapport à x et $(1-x)$:

$$\pi \frac{\langle \Omega_S \rangle}{RT} = -\ln(1-x) - x^2 \cdot B_0 - B_1 x^3 \quad (69)$$

$$\ln f_A = B'_0 (1-x)^2 + B_1 x (1-x)$$

Bennes (8) se base sur l'équation (61) pour affirmer que les calculs thermodynamiques ne peuvent conduire à l'isotherme du type Flory-Huggins

$$KC = \frac{\theta}{n(1-\theta)^n} \quad (70)$$

C'est oublier que ce type d'isotherme est obtenu par analogie avec le modèle de Flory (20) des solutions athermiques et donc que (70) inclut obligatoirement les rapports des coefficients d'activité qui, dans ce cas, peuvent se mettre sous la forme

$$\ln f_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Omega_i}{\Omega_S} \quad (71)$$

avec

$$\phi_i = \frac{n_i \Omega_i}{n_A \Omega_A + n_S \Omega_S} \quad (72)$$

On arrive ainsi à

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} \cdot \exp(1-n) = KC \quad (73)$$

dont un cas limite représente l'équation cherchée.

D) Cas où l'aire molaire superficielle varie

Nous avons défini

$$\theta = \Omega_{A(ads)} \Gamma_{A(ads)}$$

Si l'aire de recouvrement de la molécule ne varie pas, on peut écrire,

$$\theta_A = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{A,max}}$$

ce qui est fait habituellement, car les Γ_A sont plus facilement obtenus par l'expérience que $\Omega_{A(ads)}$.
S'il n'en est pas ainsi

$$\Omega_{A(ads)} = f(\Gamma_A) \quad (74)$$

et

$$\frac{\Gamma_A}{\Gamma_{A,\max}} = \theta \quad (75)$$

θ est donc un taux de recouvrement apparent.

Supposons (9) que $\Omega_{A(\text{ads})}$ puisse être développé selon une fonction linéaire de Γ_A en se limitant aux premiers termes :

$$(\Omega_{A(\text{ads})})_\theta = a + b\Gamma_A \quad (76)$$

pour $\theta=0$, on a $(\Omega_{A(\text{ads})})_0 = a$

pour $\theta=1$, on a $(\Omega_{A(\text{ads})})_1 = a + b\Gamma_{A,\max} = (\Omega_A)_1$

Ce qui donne

$$-b = \frac{(\Omega_{A(\text{ads})})_0 - (\Omega_{A(\text{ads})})_1}{\Gamma_{A,\max}}$$

$$(\Omega_{A(\text{ads})})_\theta = (\Omega_{A(\text{ads})})_0 - \frac{(\Omega_{A(\text{ads})})_0 - (\Omega_{A(\text{ads})})_1}{\Gamma_{A,\max}} \Gamma_A \quad (77)$$

d'où

$$(\Omega_{A(\text{ads})})_\theta = \frac{k}{\Gamma_{A,\max}} - \frac{k-1}{\Gamma_{A,\max}^2} \cdot \Gamma_A \quad (78)$$

avec

$$k = \frac{(\Omega_{A(\text{ads})})_0}{(\Omega_{A(\text{ads})})_1} = (\Omega_{A(\text{ads})})_0 \cdot \Gamma_{A,\max}$$

d'où

$$\theta = k\theta' - (k-1)\theta'^2 \quad (79)$$

Première conséquence : l'isotherme exprimée en θ' ne peut pas être congruente puisque

$$X = \beta \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \gamma} \right)_\theta \cdot \theta + X_0$$

ce qui entraîne

$$X = \beta \theta' \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \gamma} \right)_\theta \cdot k - (k-1) \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \gamma} \right)_\theta \theta'^2 + X_0$$

En absence de champs, l'isotherme la plus simple dans le cas de l'hypothèse dissymétrique devient

$$K_a = f_A \frac{k\theta' - (k-1)\theta'^2}{n(1 - k\theta' - (k-1)\theta'^2)} \exp\left(\phi \frac{k\theta' - (k-1)\theta'^2}{1 - k\theta' - (k-1)\theta'^2}\right) \quad (80)$$

à condition que n puisse être considéré comme constante.

Si θ' est très faible et $n=1$, on a

$$f_A \frac{k\theta'}{(1-\theta')} \exp\left(\phi \frac{k\theta'}{1-k\theta'}\right) = K_a \quad (81)$$

ou, en négligeant θ' devant 1

$$f_A k\theta' \exp(\phi k\theta') = K_a \quad (82)$$

Pour l'hypothèse symétrique le problème devient très difficile, sauf si on pose $n=1$ et une variation faible de Ω .

(64) devient

$$K_a = \frac{k\theta' - (k-1)\theta'^2}{1 - k\theta' - (k-1)\theta'^2} \exp(-2A_0(k\theta' - (k-1)\theta'^2)) \quad (83)$$

E) Conclusion

Dans ce travail nous nous sommes attachés à étudier thermodynamiquement l'adsorption réversible et, faisant abstraction de tout nouveau modèle, nous avons montré que notre formulation contenait les différentes isothermes connues. Mais en même temps, un certain nombre d'hypothèses ont été mises en évidence, restreignant par là-même le champ d'application des isothermes envisagées: non variation de l'aire de recouvrement dans le domaine de tension superficielle mis en jeu, solution simple, forte différence d'adsorbabilité entre la substance étudiée et le solvant, entre autres choses. Cette mise en évidence, tout en étant fondamentale pour l'utilisation de ces isothermes, ouvre aussi la voie à d'autres recherches en définissant les voies à prospecter pour rendre le formalisme le plus général possible.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DAMASKIN B.B., BATRATOV V.V., PETRI O. : Adsorption of organics compounds on electrodes. Plenum Press N. Y. 1971
- (2) MOHILNER D.M. Electroanalytical Chemistry J. Bard (ed). Vol 1 MARCEL DEKKER N.Y. 1966 page 241
- (3) SCHUHMANN D. J. Chim. Phys. 64, (1967) 1399
- (4) ERIKSON J.C. ARKIV KEMI : Band 25 n° 32, (1965) 331
Band 25 n° 33, (1965) 342
Band 25 n° 5, (1966) 49
- (5) RANGLES J.E.B. et BEHR B. J. electroanal. Chem. 35, (1972) 389
- (6) RANGLES J.E.B., BEHR B., BORKOWSKA Z. J. electroanal. Chem. 65 (1975) 775
- (7) MOHILNER D.M., NAKADOMARI H. MOHILNER P. J. Phys. Chem. 80, (1976) 1761
J. Phys. Chem. 81, (1977) 244
- (8) BENNES R. J. electroanal. Chem. 105 (1979) 85
- (9) FRUMKIN A.N. Modern aspect of Electrochem. J. O'M BOKRIS et BE CONNVAY ed 3, Butterworth London (1964) page 149
- (10) FRUMKIN A.N. J. Chem. Phys. 63, (1966), 785
- (11) VOLMER M. Z. Phys. Chem. 115, (1925), 253
- (12) BJERRUM J. Z. electrochem. 24, (1918), 325
- (13) GUGGENHEIN J. Thermodynamique Dunod. Paris (1965)
- (14) DE BOER J.H. The dynamical char. of adsorption Oxford univ. Press (1953)
- (15) HELFAND E., FRISH H.L. et LEBOWVITS J.L. J. Chem. Phys. 34, (1961), 1037
- (16) BOKRIS J. O'M, SWINKELS D.A. J. electrochem. Soc. 111, (1964), 743
- (17) LANGMUIR I. J. Amer. Chem. soc. 39, (1917), 1183 - J. Amer. Chem. soc. 40, (1918), 1369
- (18) FRUMKIN A.N. Z. Phys. 35, (1926), 792
- (19) SCHUCHOWITSRY A. Acta Phys. Chem. U.R.S.S., , 19, (1944), 176
- (20) FLORY J. J. Chem. Phys. 9, (1941), 660 - J. Chem. Phys. 10, (1942), 51