

ISOTHERME D'ADSORPTION

1. BUT

Le but de cette manipulation est de déterminer les constantes n et k qui apparaissent dans la loi de Freundlich et Travers.

En effet, les deux constantes lient le taux de recouvrement de la surface d'un solide à la concentration de l'espèce adsorbée.

Ils seront déterminés par les séries d'expérience effectuées pendant ce TP ou la quantité d'espèce adsorbée est obtenue par dosage en fonction de la quantité introduite.

2. PRINCIPE

2.1. Définition

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation des molécules du soluté en contact avec la surface du corps sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant.

Pour notre étude on va supposer que cette surface est homogène et proportionnelle à la masse du soluté. Plusieurs lois ont été dans ce cadre dont les plus rencontrées sont celles de Langmuir et de Freundlich.

2.2. Relation de Langmuir

L'établissement de cette loi est faite à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de cette du solide s'effectue en couche mono moléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- Il n'y a pas de gênes stériques des molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

Soit Θ le taux de recouvrement, on a donc en tenant compte des hypothèses énumérées ci-dessus et pour une surface unitaire :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{dés}}$$

Soit $k_{\text{ads}} C (1 - \Theta) = k_{\text{dés}} \Theta$ avec C la concentration

$$(k_{\text{ads}} / k_{\text{dés}}) C = \Theta / (1 - \Theta)$$

Posons $b = (k_{ads}/k_{dés})$; on peut écrire alors $\Theta = b C/(1+b C)$

Or dans le cas de solutions diluées ou lorsque le coefficient d'adsorption est faible, on a donc 1 très supérieur à $b C$ et on peut écrire $\Theta = b C$

Dans le cas général, la relation de Langmuir s'écrit sous la forme :

$$\Theta = b C^n \quad \text{avec } n = \text{constante comprise entre } 0 \text{ et } 1$$

3.2. Loi de Freundlich et Travers.

L'isotherme de Freundlich et Travers a une origine purement empirique.

En effet contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement et on a :

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{ads}H_0 - \alpha \ln \Theta$$

α : constante

Θ : le taux de recouvrement de la surface du solide.

$\Delta_{ads}H$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

$\Delta_{ads}H_0$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand Θ tend vers zéro.

On a alors : $b = b_0 \exp(-\Delta_{ads}H/RT)$

Et comme à l'équilibre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption sont égales, on a

$V_{ads} = V_{dés}$, ce qui donne successivement :

$$(k_{ads}/k_{dés}) C = \Theta/(1-\Theta)$$

$$b C = \Theta/(1-\Theta)$$

$$b_0 \exp(-\Delta_{ads}H/RT) C = \Theta/(1-\Theta)$$

$$b_0 \exp(-\Delta_{ads}H_0/RT) \exp(\alpha \ln \Theta/RT) C = \Theta/(1-\Theta)$$

$$\text{Posons } \lambda_0 = b_0 \exp(-\Delta_{ads}H_0/RT)$$

$$\text{On obtient } \lambda_0 \exp(\alpha \ln \Theta/RT) C = \Theta/(1-\Theta)$$

$$\lambda_0 C \Theta^{(\alpha/RT)} = \Theta/(1-\Theta)$$

En considérant que le taux de recouvrement est égal à un demi et posant $n = \alpha/RT$ on a :

$$\Theta = \lambda_0^n C^n$$

Puisque le taux de recouvrement est proportionnel à la quantité de substance adsorbée par unité de masse du produit adsorbé, y , on a la relation de Freundlich et Travers

$$Y = K C^n$$

K et n sont des constantes qui dépendent de l'adsorbant, de l'adsorbat et de la température.

3. MODE OPERATOIRE

3.1. Appareillage

On a utilisé un agitateur oscillant schématisé comme suit :



3.2. Manipulation

a) Préparation des solutions :

Dans un premier temps nous avons préparé 250 mL de solution d'acide acétique 0,5 M à partir d'acide RP ($M=60,05$ g/mol et $d=1,05$) et 200mL de solution de soude 0,1 M à partir de soude 1 M.

Nous avons prélevé 7,15 ml de la solution idéale d'acide que nous avons introduit dans une fiole de 250ml ; nous avons complété ensuite avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Pour la solution de soude nous avons prélevé 20ml de la solution de soude 1M que nous introduisons dans une fiole de 200ml.

Nous complétons ensuite avec de l'eau.

Dans un deuxième temps nous préparons 6 solutions contenant chacune une masse m de charbon végétal ; à l'aide d'une burette de 50ml nous ajoutons les volumes suivants :

Solution 1 (masse pesée=5,12g) :50 ml CH_3COOH

Solution 2 (masse pesée=4,95g) :30 ml CH_3COOH et 20 ml H_2O

Solution 3 (masse pesée=5,07g) :25 ml CH_3COOH et 25 ml H_2O

Solution 4 (masse pesée=5,19g) :20 ml CH_3COOH et 30 ml H_2O

Solution 5 (masse pesée=5,03g) :15 ml CH_3COOH et 35 ml H_2O

Solution 6 (masse pesée=5,11g) :10 ml CH_3COOH et 40 ml H_2O

Après cette étape nous bouchons et fixons les erlenmeyers sur l'agitateur oscillant. Nous laissons agiter pendant 15 minutes, puis nous laissons décanter.

b) Dosage

Avant le dosage des solutions, il est important de contrôler le titre de la solution d'acide acétique préparée initialement.

Pour cela, nous prélevons 5 ml de la solution acide à laquelle nous ajoutons quelques gouttes de phénophtaléine puis nous dosons avec de la soude.

Une fois l'agitation et la décantation terminées, nous filtrons nos solutions sur du verre fritté puis nous les dosons avec la solution de soude 0,1 M

4. EXPLOITATION DES RESULTATS

-Détermination des concentrations massiques d'acide des solutions mères C_o

Soit n le nombre de moles d'acide acétique introduit dans chaque erlenmeyer, on a :

$$n = C_{\text{mère}} V_{\text{introduit}}$$

La concentration massique C_o est donnée par la relation :

$$C_o = n M / V_f \quad \text{Avec } M \text{ la masse molaire et } V_f \text{ le volume des solutions préparées.}$$

-Incertitudes sur C_o

Pour évaluer cette incertitude sur C_o , il est indispensable de considérer tout le processus expérimental de préparation des solutions c'est-à-dire tenir compte des solutions utilisées et du matériel utilisé pour ses différentes préparations.

Tout d'abord nous avons préparé une solution mère de concentration 0,5 M en prélevant 7,15 ml d'une solution idéale d'acide acétique que nous introduisons dans une fiole de 250 ml ; il faut alors calculer l'incertitude sur cette solution préparée ; nous avons :

$$(\Delta C/C)_{\text{mère}} = (\Delta n/n) + (\Delta V/V)_{\text{fiole}}$$

Or $n = d V_{\text{prél}} / M$ avec d la densité et M la masse molaire de l'acide acétique

$$\text{Donc } (\Delta C/C)_{\text{mère}} = (\Delta d/d) + (\Delta M/M) + (\Delta V_{\text{prél}} / V) + (\Delta V / V)_{\text{fiole}}$$

$$\text{Soit } (\Delta C/C)_{\text{mère}} = (0,0004/1,0499) + (0,01/7,15) + (0,015/250)$$

$$\text{Soit } (\Delta C/C)_{\text{mère}} = 1,8396 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Soit } \Delta C_{\text{mère}} =$$

C'est à partir de la solution mère que nous avons préparé les 6 autres solutions. Donc l'incertitude sur ses solutions se calculera en tenant compte de l'incertitude de la solution mère et on a :

$$(\Delta C/C)_o = (\Delta n/n) + (\Delta V/V) \quad \text{Or } n = C_{\text{mère}} V_{\text{prél}}$$

Donc $(\Delta C/C)_o = (\Delta C/C)_{\text{mère}} + (\Delta V_{\text{prél}}/V) + (\Delta V/V)$

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau suivant :

Solution	Co (mg/L)	Incertitude (mg/L)
1	29605	68,1184
2	17763	42,1014
3	14802	38,2373
4	11842	36,0071
5	8881	30,5057
6	5921	15,3542

Ensuite nous avons procédé par dosage colorimétrique pour déterminer les concentrations C en fin d'adsorption.

L'incertitude relative sur ses concentrations est calculée à partir de la formule suivante :

$$(\Delta C/C) = (\Delta C/C)_{\text{NaOH}} + (\Delta V/V)_{\text{NaOH}} + (\Delta V/V)_{\text{prél}}$$

Nous obtenons les résultats suivants consignés dans le tableau ci-dessous

Solution	C (mg/L)	Incertitude (mg/L)
1	14862	48,1816
2	5450	12,6967
3	3423	8,6475
4	1651	5,0709
5	646	1,8704
6	45	0,7425

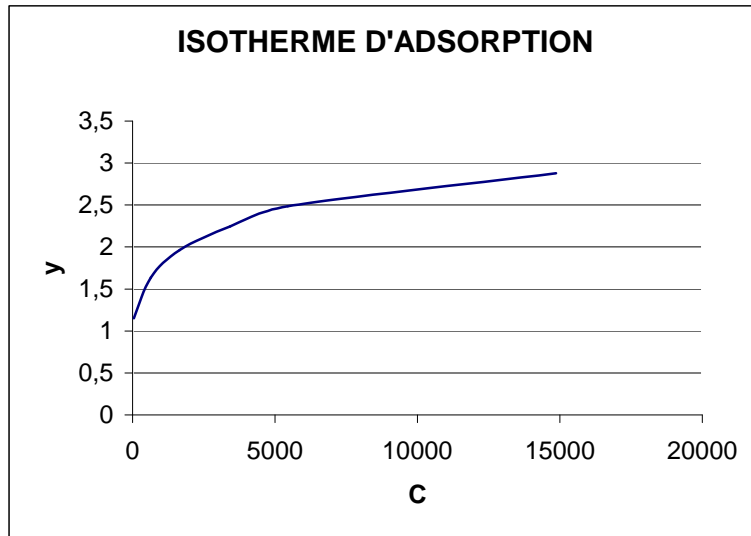
La quantité d'acide acétique adsorbée par unité de masse d'adsorbant, y, est donnée par la relation :

$$Y = (C_o - C)/m \text{ avec } m \text{ la masse de charbon prélevée.}$$

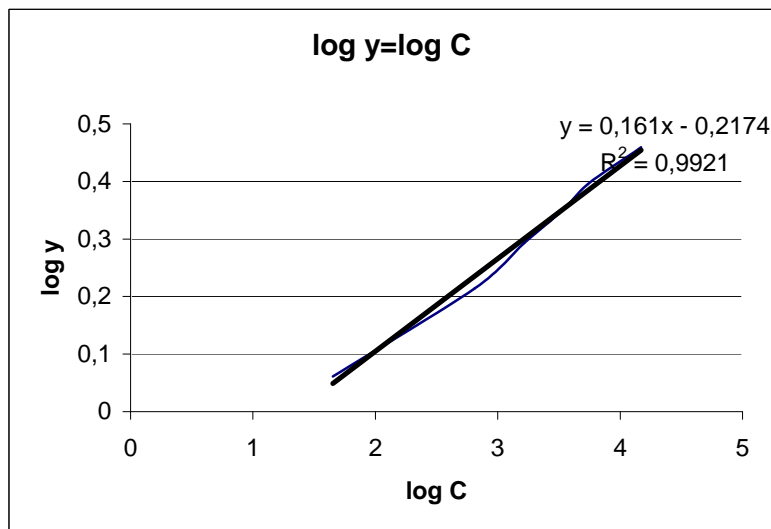
Tous les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Solution	Masse (mg)	Volume NaOH	Co (mg/L)	C (mg/L)	y	log C	log y
1	5120	12,4	29605	14862	2,8795	4,1721	0,4593
2	4950	9,1	17763	5450	2,4875	3,7364	0,3957
3	5070	5,7	14802	3423	2,2444	3,5344	0,3511
4	5190	2,8	11842	1651	1,9636	3,2177	0,2931
5	5030	2,2	8881	646	1,6372	2,8102	0,2141
6	5110	0,2	5921	45	1,1499	1,6532	0,061

Tracé de la courbe $y = f(C)$



Et comme d'après la relation de Freundlich établie plus haut donne $y = K C^n$, afin de déterminer K et n il faut alors tracer la courbe $\log y$ en fonction de $\log C$



D'après la relation de Freundlich et Travers on a :

$Y = K C^n$; ce qui implique que

$$\text{Log } y = n \text{ log } C + \text{log } K$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\log y = f(\log C)$ sont respectivement :

$$P_e = n \quad \text{et} \quad Y_o = \text{log } K$$

On déduit donc graphiquement les valeurs des deux constantes K et n

Ainsi on a $K = 0,6062$ et $n = 0,161$

L'incertitude sur K et n dépend de l'incertitude sur le graphe

En effet à partir de Excel nous avons déterminé les incertitudes sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine ; ce qui nous donne le tableau suivant :

0,16099072	0,21741444	-
0,00718803	0,02363012	
0,99208904	0,01417413	
501,627528		4
0,1007799	0,00080362	

D'après ce tableau on déduit que :

$$n = 0,161 \pm 0,007 \quad \text{et} \quad K = 0,606 \pm 0,0236$$

Les résultats trouvés sont satisfaisants car d'après la théorie n est compris entre 0 et 1.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de déterminer les constantes de l'isotherme de Freundlich et Travers.

En effet, cette isotherme s'applique principalement pour des solides en phase liquide.

Cela nous a aussi permis de mieux comprendre le phénomène d'adsorption en général et surtout l'adsorption sur du charbon et son efficacité.