

II / Caractérisation des particules 3) Sorption et Charge de Surface

3) Sorption et Charge de Surface

A. DEFINITIONS

B. PROCESSUS DE SORPTION EN GEOSCIENCES

C. GROUPES FONCTIONNELS DE SURFACES

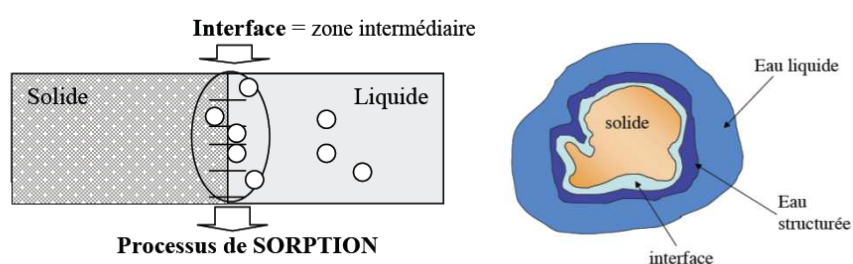
D. MECANISMES DE SORPTION AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE

E. CHARGE DE SURFACE DES PARTICULES SOLIDES

F. EQUILIBRES DE COMPLEXATION DE SURFACE

G. LES ISOTHERMES DE SORPTION

A. DEFINITIONS



Sorption:

- Ensemble des processus aboutissant au transfert de soluté présent dans un liquide vers un solide immergé dans celui-ci.
- La sorption représente une accumulation de matière sur un solide. C'est un terme qui s'emploie communément lorsqu'on se place à l'échelle atomique (atome, ion, molécule simple).

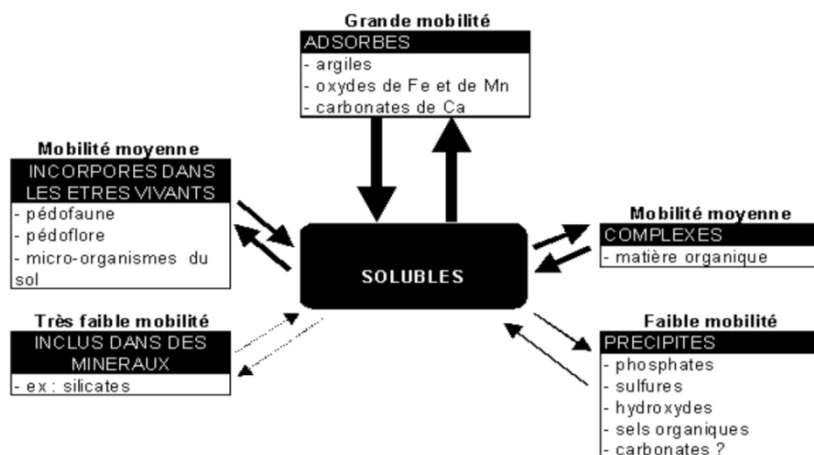
B. PROCESSUS DE SORPTION EN GEOSCIENCES

Les processus de sorption aux interfaces solide-liquide interviennent directement dans de nombreux procédés industriels.

- **Filtres** absorbants utilisés pour la dépollution → résines échangeuses d'ions (notamment dans le domaine nucléaire)
- **Capteurs de mesure** (la membrane de verre des électrodes de pH)
- **Catalyseurs** abaissent l'Ea de réaction par sorption à sa surface
- **Séparation solide-liquide par flottation**
- **Processus de corrosion** - lutte contre l'**altération et le vieillissement des matériaux**
- **Biologie - médecine** (ex: fluor pour la prévention des caries dentaires, ostéoporose...)
- **Datation**: décroissance radioactive de l'uranium prenant la place des groupements calcium dans la structure osseuse

• Environnement :

les phénomènes de sorption jouent un rôle **fondamental** dans la distribution des substances chimiques, entre phases solides et phases liquides, dans tous les milieux naturels. Ils **contrôlent** le **transport** des substances naturelles ou bien des substances toxiques ou encore radiotoxiques générées par les activités humaines.



Les réactions aux interfaces influencent:

- Les propriétés électrostatiques des particules et colloïdes en suspension
- La vitesse des réactions de dissolution/précipitation
- La solubilité des minéraux
- Les réactions Red/Ox (rôle catalyseur)
- La distribution des éléments chimiques (métaux, polluants...) entre phase dissoute et phase solide (transport, temps de résidence, devenir ultime...)

Voir Fig 1 et 2 du poly

C. GROUPES FONCTIONNELS DE SURFACE

Ce sont les groupes fonctionnels de surface qui sont à l'origine des processus de sorption et de la formation de complexes de surface.

a) Oxyde, hydroxydes, oxy-hydroxide (Fig. 5 du poly)

ex: Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH

notation S-OH (S pour surface) ; M-OH (M pour cation métallique)

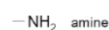
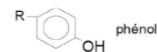
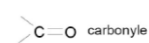
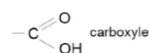
b) carbonates et sulfures (Fig. 5 du poly)

c) matière organique

carboxylique, phénolique, alcool, amine

d) Les alumino-silicates (Fig. 4 du poly)

couches octaédriques (groupe aluminol: Al-OH)
couches tétraédriques (groupe siloxanes non hydr)
cavités ditrigonales
bordures de feuillet

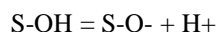
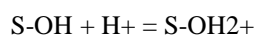


Détermination de la densité de site de surface

a) Echange au tritium

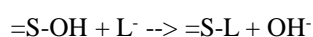
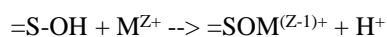
solide + eau tritié --> filtration --> séchage du filtrat --> solide + eau --> filtration --> dosage du tritium

b) Titration acide base



(cette méthode donne généralement un nombre de site de surface supérieure à celui trouvé par la méthode au tritium)

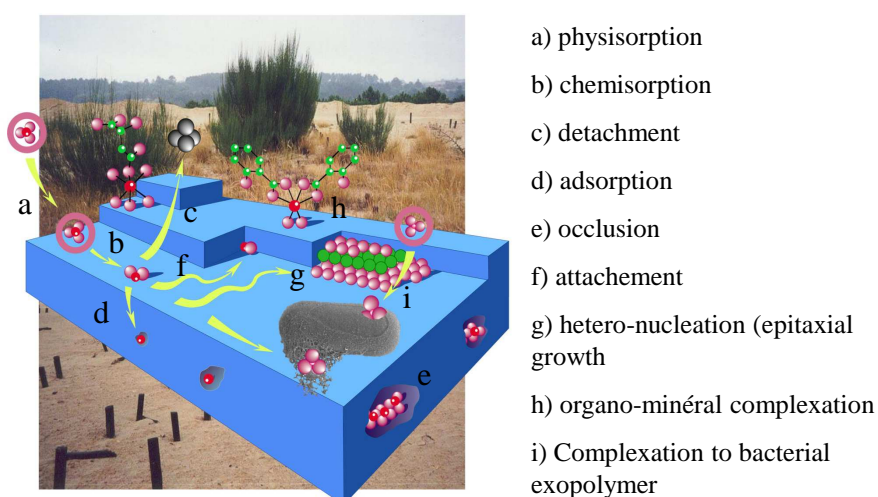
c) Mesure du maximum d'adsorption d'un cation ou d'un anion



le nombre de site obtenu est spécifique du cation ou du ligand utilisé

d) Estimation basé sur la structure cristalline (EXAFS, XPS, AFM, MEB, TEM)

D. MECANISMES DE SORPTIONS AUX INTERFACES EAU/MINERAUX



Manceau et al., 2002

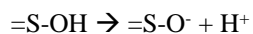
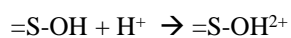
• La **physisorption** due à des interactions inter-atomiques (de type liaison hydrogène), intermoléculaires (interaction de type van der Waals) ou bien électrostatiques. Ces interactions sont le plus souvent réversibles et d'une intensité modérée. Selon le cas, ces interactions peuvent être ou non attachées à un site de surface.

• La **chimisorption** implique, quant à elle, la formation de liaisons chimiques. En d'autres termes, l'interaction se produit par échange électronique entre deux atomes. Ces liaisons, de courte portée ($< 30\text{\AA}$), sont sélectives quant au site d'adsorption et peuvent être irréversibles : intensité forte.

• **Réactions d'adsorption/désorption = complexation de surface**

Principaux types:

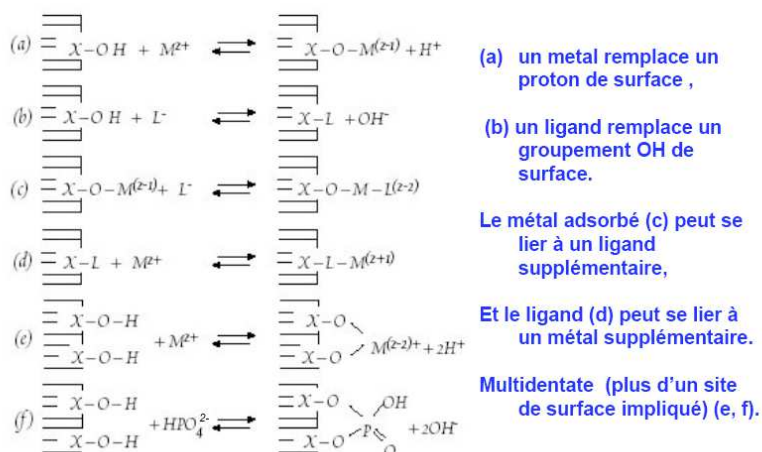
- Réaction acide/base



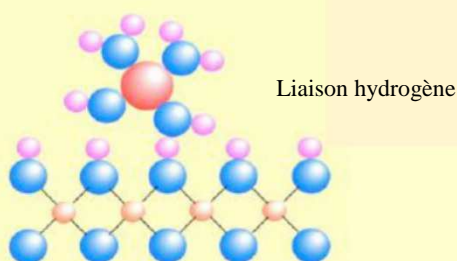
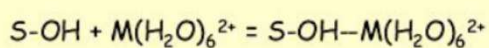
- Réaction de complexation avec les cations (écrire la réaction tableau)

- Réaction de complexation avec les anions ou échange de ligand (écrire la réaction au tableau)

Adsorption des métaux sur les surfaces d'oxyde en solution aqueuse



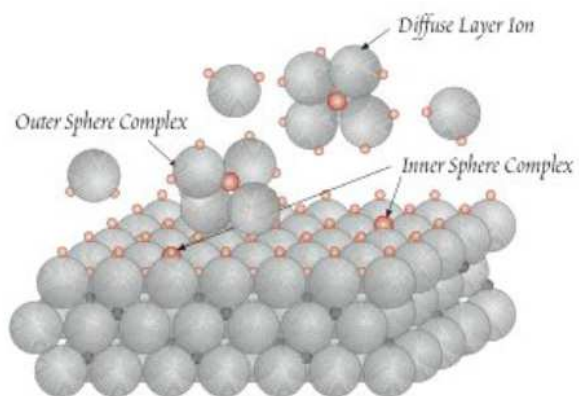
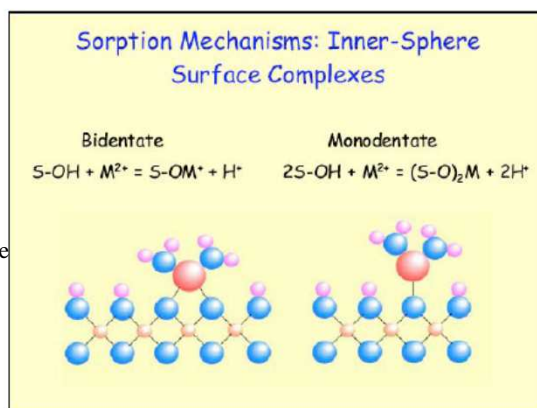
Sorption Mechanisms: Outer-Sphere Surface Complexes



Voir aussi Fig. 9 du poly

Formation de complexes de surface : Formation de liaisons entre métaux et ligands de surface (similaire à la formation de complexes en solution).

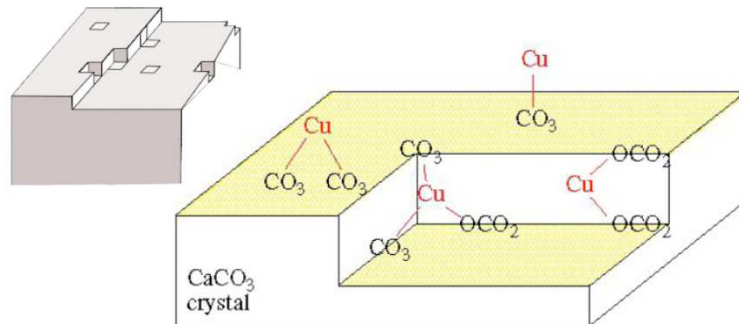
Liaison covalente



Troisième possibilité. Ion dans la double couche par forces électrostatiques.

Complexation de surface

Des complexes de surface stables se forment préférentiellement sur les défauts des surfaces tels que marches, ce qui peut permettre à ces métaux de s'incorporer au sein de la structure du solide. De plus, peut bloquer la croissance.



E. CHARGE DE SURFACES DES PARTICULES SOLIDES

a) Mise en évidence des charges de surface

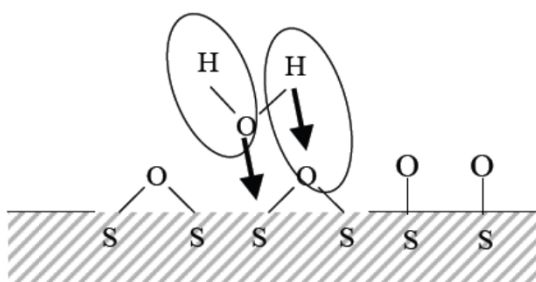
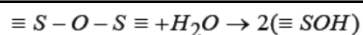
- Electrophorèse: migration des particules en suspension et soumises à un champ électrique
- Electro-osmose: gradient de potentiel créé par la migration d'un fluide à travers une colonne remplie de particules chargées
- Variation de pH lors de l'immersion d'un solide (*Fig 6 du poly.*)

b) Origine de la charge de surface

Principalement **quatre** processus sont à l'origine de la charge de surface d'un solide:

(1) Les réactions chimiques en surface.

La plupart des solides possèdent des groupements fonctionnels ionisables superficiels (-OH, -COOH, -SH...), en particulier les oxydes pour lesquels des groupements -OH de surface ont été mis en évidence. Ces groupements peuvent apparaître par chimisorption de l'eau suivant la réaction :



La charge de surface dépend alors du degré d'ionisation de ces groupements qui, par réactions acide base en solution, vont évoluer vers l'une des trois formes $\equiv S-OH$, $\equiv S-OH^2+$ ou $\equiv S-O^-$, porteurs d'une charge électrostatique positive, nulle ou négative suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact (pH, force ionique...). Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées, peuvent se complexer en surface et modifier la charge

'intrinsèque' du matériau.
(Fig. 7 et 8 du poly)

La spéciation de surface dépend du pH

Les domaines de prédominance des espèces surfaciques dépendent des constantes de réactions R1 et R2

PZNPC = Point of zero net proton charge (correspond au pH auquel la surface est neutre) (Voir Fig. 8 du poly)

- Oxyde simple : le PZNPC est lié à la charge et au rayon du cation (potentiel ionique)

- Oxyde « composite » simple : le PZNPC peut être estimé en faisant la moyenne pondérée des oxydes simples qui le composent

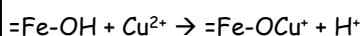
Ex: kaolinite $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ peut se décomposer en $2 \text{SiO}_2 + \text{AlOOH} + \text{Al}(\text{OH})_3$

$$\text{PZNPC estimé} = (2 \times 2 + 8.2 + 5) / 4 = 4.3$$

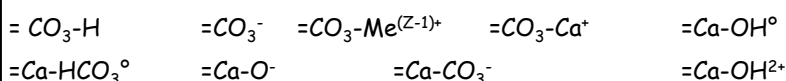
$$\text{PZNPC mesuré} = 4.6$$

- solide ionique : PZNPC dépend de la composition de la solution

Réaction de complexation avec un cation ou un anion



Pour la calcite par exemple, les espèces de surfaces suivantes pourront être envisagées:



Dans les solutions naturelles toutes ces réactions ont lieu simultanément

Point où la charge totale de surface est nulle: IEP (isoelectric point) ou PZC (point of zero charge)

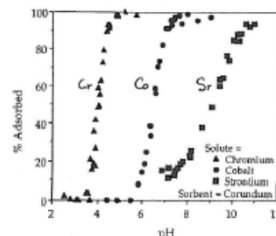
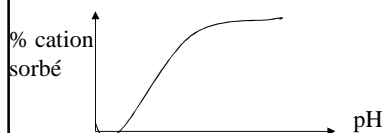
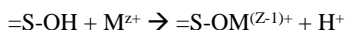
Règle:

- PZNPC uniquement échange de proton (solution pure sous azote et solide qui se dissout pas)

- PZC toutes les réactions possibles

Adsorption de cation

L'adsorption de cation est favorisée au pH basique car les groupes hydroxylés de surface ont tendance à perdre leur H^+ lorsque le pH augmente



Rque: il est possible d'adsorber un cation sur une surface déjà positive si l'affinité est très forte.

Les cations ne s'adsorbent pas tous de la même manière sur un minéral donné (*Fig. 12 du poly*). Ceux qui s'adsorbent le plus au pH les plus faible ont une grande affinité pour la surface. Les métaux de transitions (Cu, Zn, Ni, Co, Fe) et métaux lourds (Pb, Cd) forment en général des complexes forts de sphère interne. Les alcalins et alcalino terreux (Mg, Sr, Ca, Ba) forment en général des complexes faibles de sphère externe.

Dans les 2 cas on a pu relier la tendance des cations à former des complexes de surface à leur constante d'hydrolyse (*Fig. 14 du poly*)

Un même cation ne s'adsorbe pas de la même façon sur deux minéraux qui présentent, à priori, les mêmes groupes fonctionnels de surface ($=S-OH$) (*Fig 12*)

Il existe plusieurs types de groupe hydroxylé de surface

- groupes terminaux, $=S-OH$, très réactifs
- groupes pontants, $(=S)_x-OH$ peu réactifs
- Les quantités relatives de ces 2 types de groupes OH varient d'un hydroxyde à l'autre.

Le caractère plus ou moins basique d'un groupe OH dépend de la valence et de la coordination d'un cation majeur du réseau **Exemple:**

Quartz: Si^{4+} en coordinence 4 (tétraédrique) partage ses 4 charges avec 4 atomes d'oxygène voisins \rightarrow charge d'environ +1 sur chaque O

Corindon: Al^{3+} en coordinence 6 (octaédrique) partage ses 3 charges avec 6 atomes d'oxygène voisins \rightarrow charge d'environ $\frac{1}{2}$ sur chaque O

CCI : Si^{4+} attire plus d' e^- de l'oxygène du groupe OH que Al^{3+}

Les groupes OH du corindon ont un caractère plus basique que ceux du quartz

Le corindon forme des complexes plus forts que le quartz.

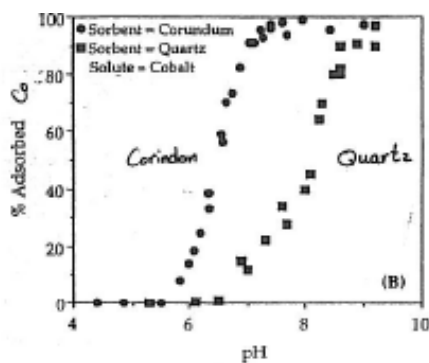


Fig 12. Allure générale des courbes d'adsorption du cobalt (cation) sur le quartz et le corindon

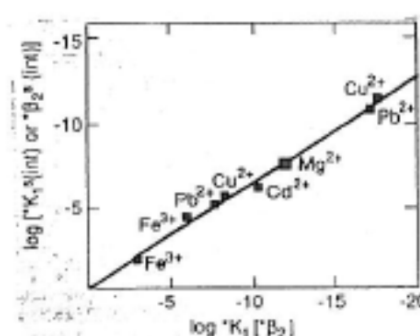
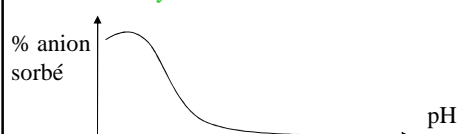
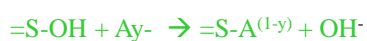


Fig 14. Relation entre la tendance des cations à former des complexes en solution et leur tendance à former des complexes de surface

Adsorption d'anion

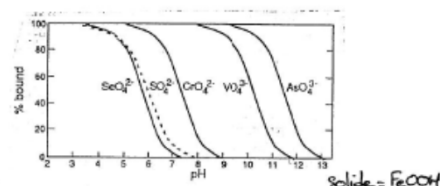
L'adsorption d'anion est favorisée au pH acide car les groupes hydroxylés de surface ont tendance à fixer des H⁺ lorsque le pH diminue



Voir aussi Fig. 13 du poly

On a pu relier la tendance des anions à former des complexes de surface à leur tendance à former des complexes en solution (Fig. 14)

Contrairement au cas des cations, tous les groupes OH de surface ont la même affinité pour tous les anions



Charge permanente:

Substitution isomorphe: cas des minéraux argileux

substitution de Si^{4+} par Me^{3+} dans les sites Td, Substitution de Al^{3+} par Me^{2+} dans les sites Oh

Charge globale négative et permanente → CEC

(2) La présence de défauts ou de substitutions isomorphes d'ions dans le réseau cristallin.

Par exemple dans des argiles, si un atome de Si^{4+} est remplacé au centre de la structure tétraédrique par un ion Al^{3+} alors une charge négative apparaît (Al possède un électron de valence de moins que Si). Il s'agit dans ce cas de matériaux échangeurs d'ions au sens strict du terme.

(3) L'adsorption d'espèces hydrophobes ou de surfactants (formation de liaisons spécifiques appelées hydrophobes ou bien de liaisons hydrogène).

(4) La rupture des liaisons de surface.

Dans le modèle MUSIC on considère que la charge de surface provient d'une non compensation de la charge formelle des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyle du solide, charge apparue par suite de la rupture des liaisons de surface

c) ESSENTIEL: Evaluation de la charge de surface à l'aide des courbes de titration acide-base

- Cas où la charge de surface n'est due qu'à des réactions de protonation/déprotonation

Principe: Titration à l'aide d'un acide puis d'une base, d'une suspension réalisée avec une quantité connue de solide dans une solution de force ionique constante et fixée par un électrolyte inerte (ne s'adsorbe pas) (**Exemple Fig. 10 et 11 du poly**)

A chaque point de la courbe de titration, on peut écrire l'équation d'électroneutralité

$$\text{EN: } [\text{H}^+] + C_B + [=Fe-OH^+] = [\text{OH}^-] + C_A + [=Fe-O^-]$$

avec $C_B = [\text{Na}^+]$ et $C_A = [\text{ClO}_4^-]$

on a en réarrangeant: $[=Fe-OH^+] - [=Fe-O^-] = [\text{OH}^-] + C_A - [\text{H}^+] - C_B$

Connaissant C_A , C_B et le pH on peut en tout point de la courbe de titration calculer la **charge moyenne en proton de la surface, Q_h**

$$Q_h(\text{mol/g}) = (C_A - C_B + \text{OH}^- - \text{H}^+)/M = \{=Fe-OH^+\} - \{=Fe-O^-\}$$

avec: M masse de solide en g/L, $[i]$ et C_i en mol/L et $\{i\}$ en mol/g

La densité de charge de surface, σ_h (C.m⁻²) = F. Q_h /S

avec F = 96490 C/mol et S = surf spécifique de la poudre en suspension m²/g

On peut également exprimer σ_h en fonction de la **densité d'espèce sorbé** (mol/m²)

$$\Gamma_i (\text{mol/m}^2) = \{i\}_{\text{ads}}/S$$

A ce moment là: σ_H (C.m⁻²) = F.($\Gamma_H - \Gamma_{OH^-}$)/S

Remarque importante: au PZNPC nous avons: $\sigma_H = 0$

- Expression de la charge dans le cas général

Densité de charge due à des réactions d'adsorption de cation et d'anion

$$\sigma_{MZ^+} (\text{C.m}^{-2}) = F. [\sum Z_M \cdot \Gamma_M]$$

$$\sigma_{AZ^-} (\text{C.m}^{-2}) = F. [\sum Z_A \cdot \Gamma_A]$$

Densité totale de charge due aux réactions de d'adsorption:

$$\sigma_0 = \sigma_H + \sigma_{MZ^+} + \sigma_{AZ^-} = F. [\sum Z_i \cdot \Gamma_i]$$

Densité totale de charge de la particule:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_s \text{ avec } \sigma_s \text{ densité de charge permanente ou structurale}$$

Remarque importante: au PZC ou IEP nous avons: $\sigma_p = 0$

Charge de Surface des particules

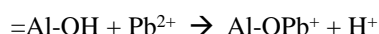
POINT OF ZERO NET
PROTON CHARGE OF COMMON
SEDIMENTARY PARTICLES

Material	pH
SiO ₂ (quartz)	2.0
SiO ₂ (gel)	1.0-2.5
α-Al ₂ O ₃	9.1
Al(OH) ₃ (gibbsite)	8.2
TiO ₂ (anatase)	7.2
Fe ₃ O ₄ (magnetite)	6.5
α-Fe ₂ O ₃ (hematite)	8.5
FeO(OH) (goethite)	7.8
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	8.5
δ-MnO ₂	2.8
β-MnO ₂	7.2
Kaolinite	4.6
Montmorillonite	2.5

From Stumm (1992).

Effet de l'adsorption d'un cation ou d'un anion sur la charge de surface

On considère une suspension d'Al₂O₃ dans laquelle on ajoute une solution diluée de Pb(NO₃)₂, sachant que Pb²⁺ s'adsorbe sur le solide suivant la réaction:



Donc l'adsorption de Pb²⁺ libère des H⁺ et donc la courbe de titration est déplacée vers les pH acides (if good timing then demo)

Fig 10 et 11a du poly

Inversement, lorsqu'un anion est adsorbé des ions OH⁻ sont libérés et la courbe de titration est déplacée vers les pH basique

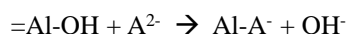


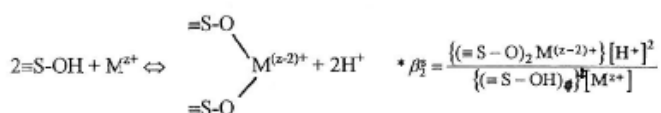
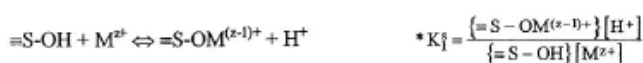
Fig 11b du poly

F. EQUILIBRE DE COMPLEXATION DE SURFACE

La modélisation par complexation de surface s'applique à la fois aux **courbes de titrage acide-base** obtenues par potentiométrie (sorption des ions hydroxyle) et aux **courbes de sorption spécifique** d'espèces anioniques et cationiques (sorption par complexation d'ions métalliques ou par échange de Ligands).

Dans un premier temps, la modélisation des courbes de charge en fonction du pH, obtenues par titrage acide-base permet de déterminer les constantes acido-basiques de surface du matériau étudié ainsi que la densité des sites. Ces constantes sont ensuite utilisées lors de la modélisation des courbes de sorption en fonction du pH des espèces anioniques ou cationiques (autres que les ions H⁺).

Les réactions de complexation de surface sont décrites en termes de constantes:



avec : [i]: concentration de i dans la phase aqueuse (mol.L⁻¹)
{i}: concentration de i en surface (mol.kg⁻¹).

Ces constantes, exprimées en concentrations, sont des constantes apparentes ou conditionnelles

⇒ elles ne sont valides qu'à une force ionique donnée

a - Estimation graphique à partir des courbes de titration acide - base:
exemple des constantes d'acidité K_{a1}^* et K_{a2}^*

Electroneutralité:

$$[\text{OH}^-] + C_A - [\text{H}^+] - C_B = [\text{S-OH}_2^+] - [\text{S-O}^-]$$

Charge moyenne en protons de la surface:

$$Q_H (\text{mol.g}^{-1}) = \frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{M} = \{\text{S-OH}_2^+\} - \{\text{S-O}^-\}$$

avec M : masse de solide en g.L^{-1} ,
[i] et Ci : concentrations en mol.L^{-1} ,
{i} : concentrations en mol.g^{-1}

Hypothèses:

$$|Q_H| \approx \{\text{S-OH}_2^+\} \text{ aux pH} < \text{pH}_{\text{PZNPC}}$$

$$|Q_H| \approx \{\text{S-O}^-\} \text{ aux pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$$

Bilan de masse sur les sites (densité totale de sites):

$$\{\text{S-OH}\}_{\text{Tot}} = \{\text{S-OH}_2^+\} + \{\text{S-OH}\} + \{\text{S-O}^-\}$$

⇒ Calcul des constantes en chaque point de la titration:

$$K_{a1}^* = \frac{(\{\text{S-OH}\}_{\text{Tot}} - |Q_H|) [\text{H}^+]}{|Q_H|} \quad \text{aux pH} < \text{pH}_{\text{PZNPC}}$$

$$K_{a2}^* = \frac{|Q_H| [\text{H}^+]}{(\{\text{S-OH}\}_{\text{Tot}} - |Q_H|)} \quad \text{aux pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$$

En général, les modèles d'adsorption se composent d'un **modèle de site et d'un modèle électrostatique**

En effet, du fait de la différence de potentiel régnant entre le coeur de la solution et la surface, l'enthalpie libre d'adsorption d'un ion sur une surface chargée $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ peut être décomposée en deux termes : un **terme d'adsorption intrinsèque** et un **terme coulombien** (Healy et White, 1978).

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta G^\circ_{\text{int}} + \Delta G^\circ_{\text{coul}}$$

A l'énergie intrinsèque d'adsorption mise en jeu lors d'une sorption sur une surface non chargée, s'ajoute une composante électrostatique lorsque la surface est chargée. Cette composante électrostatique représente alors le travail nécessaire pour amener un ion du coeur de la solution jusqu'à la surface c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour surmonter le gradient de potentiel qui règne au voisinage de la surface.

En première approximation, on peut donc écrire

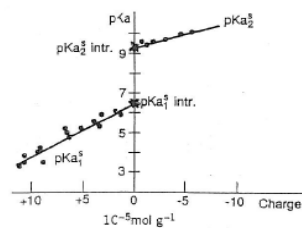
$$\text{Log } K_{\text{ads}} = \text{Log } K_{\text{int}} + \beta Q_H$$

Avec : K_{int} constante intrinsèque valable pour une surface non chargée (état standard hypothétique pour les espèces surfaciques), β coeff qui dépend du système considéré et Q_H charge de surface en mol/kg

$\Rightarrow \log K_{\text{a}(\text{int})}^{\pm}$ peuvent être estimés par extrapolation graphique, à $Q_H = 0$, de $\log K_{\text{a}}^{\pm}$ en fonction de Q_H .

Log de K_{int} à $Q_H = 0$

Exemple:



$$\text{pH}_{\text{PZNPC}} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

On peut alors calculer:

$$\text{pH}_{\text{PZNPC}} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_{\text{a}(\text{int})}^+ + \text{pKa}_{\text{a}(\text{int})}^-)$$

C'est une approche simple et pratique mais qui ne permet qu'une estimation des constantes intrinsèques car:

- basée sur l'hypothèse de la prédominance totale des sites positifs et négatifs de part et d'autre de pH_{PZNPC}
- l'effet du potentiel de surface et des interactions électrostatiques n'est défini que de façon empirique (terme βQ_H)

→ Modèles théoriques de complexation de surface

b) Modèle théorique de complexation de surface

L'enthalpie libre intrinsèque ΔG°_{int} est obtenue à partir de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre correspondant à la sorption :

$$\Delta G^{\circ}_{int} = -RT \ln K_{int}$$

L'enthalpie libre coulombienne est, quant à elle, fonction du potentiel de surface Ψ :

$$\Delta G^{\circ}_{coul} = -RT \ln K_{coul} = \Delta z F \Psi$$

où Δz est la variation de charge à l'interface par rapport à la réaction d'adsorption, F la constante de Faraday et Ψ le potentiel du plan situé à l'interface solide-liquide où se produit la réaction.

Par exemple, compte tenu de la contribution électrostatique et de la constante d'équilibre intrinsèque, on obtient pour l'équilibre $\equiv SO^- + H^+ \rightleftharpoons SOH$ la constante d'équilibre apparente suivante

$$K_{app} = \frac{[\equiv S-O^-](H^+)}{[\equiv S-OH]} * \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right)$$

K_{int} contribution électrostatique

6. LES ISOTHERMES DE SORPTION

Coefficient de distribution : K_d

Dans le cas de milieux complexes ou mal définis (mélange de plusieurs phases minérales avec ou non de la matière organique...) une **approche empirique** consiste à déterminer des **coefficients de distribution K_d** , représentant le rapport à l'équilibre de la quantité d'élément sorbé sur le solide en mol/kg ou mol/m² sur la quantité d'espèces restant en solution en mol/L, sans tenir compte des mécanismes de sorption mis en jeu (Echevarria, 2001).

Ces coefficients sont utilisés généralement dans les modèles macroscopiques de transport.

$$K_d = \frac{\Gamma}{[A]} : \text{coefficient de distribution.}$$

- Une autre approche repose sur l'**étude des isothermes de sorption** (Stumm (Chapitre 4), 1991) qui permettent entre autre la détermination des enthalpies libres d'adsorption ΔG°_{ads} (Mecherri, 1990, Tamura, 1997). Notons au passage qu'ils sont également à la base des méthodes de mesure des surfaces spécifiques des matériaux sous forme de poudre.

- Plusieurs types d'isothermes de sorption, c'est-à-dire **d'expressions mathématiques**, ont été développées pour décrire les courbes expérimentales de la concentration en éléments sorbés en fonction de la concentration en solution à l'équilibre.

· Isotherme de Langmuir

Si on considère (a) une réaction de sorption réversible entre un site de surface du sorbant S et une espèce à sorber A, la constante d'équilibre de cette réaction donnée par le loi d'action de masse peut s'écrire suivant l'expression (b).



$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[A][S]} = e^{-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT} \quad (b)$$

où [SA] est la concentration de l'espèce A dans le solide, [S] est la concentration en sites de surface et [A] celle de l'espèce A dans la solution.

Hypothèses de base:

- les sites de surface, S, sont occupés par l'ion, A, avec une stoechiométrie 1:1, suivant la réaction:



- il n'existe qu'un seul type de site (tous les sites ont la même affinité quel que soit A),
- le nombre total de site est fixe,
- A est la seule espèce adsorbée,
- A est adsorbé sous forme d'une monocouche ($\theta = 1$, avec $\theta = \frac{[SA]}{[S_T]}$).

Expression de l'isotherme de Langmuir:

Loi d'action de masse pour la réaction R1:

$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[S][A]} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad \text{éqn 1}$$

Concentration maximale de sites (densité de sites):

$$[S_T] = [S] + [SA] \quad \text{éqn 2}$$

En associant 1 et 2:

$$[SA] = [S_T] \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad \text{éqn 3}$$

Concentration de surface:

$$\Gamma = \frac{[SA]}{\text{masse de solide}} \quad \text{éqn 4}$$

Capacité maximale d'adsorption:

$$\Gamma_{max} = \frac{[S_T]}{\text{masse de solide}} \quad \text{éqn 5}$$

Expression de l'isotherme:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad \text{éqn 6}$$

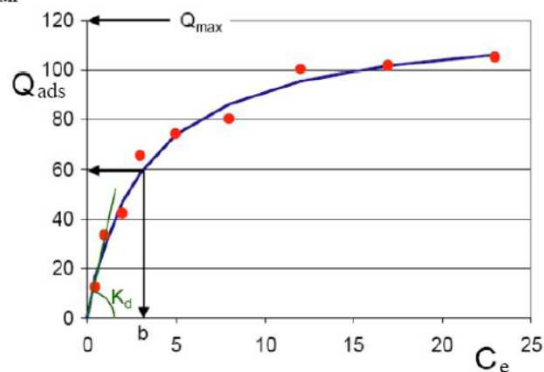
autre forme plus simple:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads} [A] \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{[SA]}{[S_T]}$$

Isotherme de langmuir à l'interface solide-liquide

$$Q_{ads} = \frac{Q_{max} K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \longrightarrow \text{Dérivée de l'équation,}$$

K_L coefficient de Langmuir



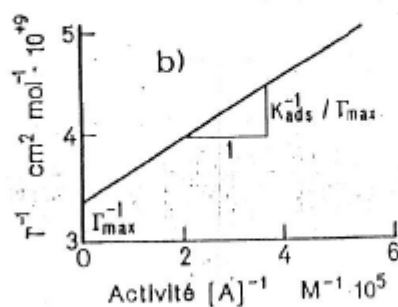
Attention aux unités de K_L (inverse d'une concentration)

Forme réciproque:

$$\Gamma^{-1} = \Gamma_{max}^{-1} + K_{ads}^{-1} \Gamma_{max}^{-1} [A]^{-1}$$

\Rightarrow relation linéaire entre Γ^{-1} et $[A]^{-1}$ dans un diagramme $\Gamma^{-1} = f([A]^{-1})$

\Rightarrow détermination de K_{ads} et Γ_{max} .



K_{ads} est une **constante apparente**.

\Rightarrow Elle n'est utilisable que dans certaines conditions expérimentales.

• Isotherme de Freundlich : $[\Sigma A] = m[A]^n$

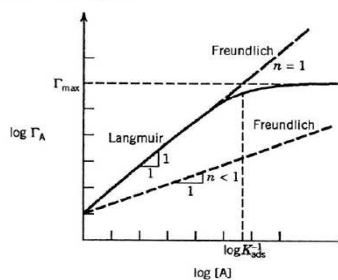
Courbe empirique qui convient pour des surfaces solides hétérogènes (l'adsorption décroît lorsque le taux de recouvrement augmente).
L'exposant n est en général fractionnaire.

Equation de Freundlich

■ Isotherme bi logarithmique

⇒ Langmuir:
pente initiale = 1

⇒ Freundlich:
pente $n < 1$ ou
 $n = 1$, mais
capacité infinie
de sorption



$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

$$\Gamma = m[Ce]^n$$

ou

$$\Gamma = m[A]^n$$

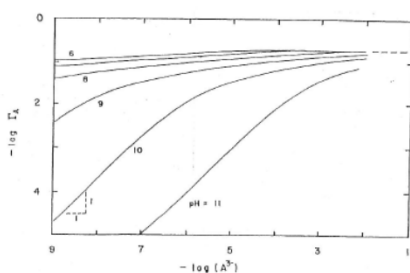
3) Allure des isothermes en fonction du pH:

a - Cas des anions:

Isothermes caractéristiques de type Langmuir.

⇒ La densité d'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'anion en solution jusqu'à saturation des sites (Γ_{\max}).

Effet du pH:



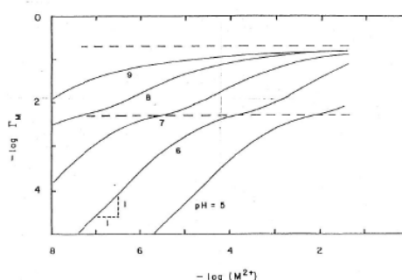
• L'adsorption est plus forte aux pH acides:
⇒ pentes plus faibles à cause de la saturation des sites.

b - Cas des cations:

Isothermes caractéristiques de type Freundlich.

⇒ La densité d'adsorption n'est pas proportionnelle à la concentration du cation en solution, ce qui est compatible avec l'existence de deux types de sites.

Effet du pH:



• L'adsorption est plus forte aux pH basiques:
⇒ pentes plus faibles lorsqu'on approche la saturation.
⇒ à faibles pH, la pente tend vers 1 ⇒ type Langmuir.

Remarque:

A forte concentration en ion (cation ou anion), la **précipitation** d'une espèce solide peut intervenir.

Mise en évidence:

- **cation:** augmentation brusque du taux d'adsorption au delà de Γ_{\max} (précipitation d'un oxyde ou hydroxyde).
- **anion:** aplatissement de l'isotherme pouvant être confondu avec une saturation des sites (précipitation d'une phase contenant un cation en quantité limitée).

