

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE
POLYTECHNIQUE

3/66

جامعة الجزائر

المدرسة الوطنية للهندسة

1ex

PROJET DE FIN D'ETUDES

GENIE CHIMIQUE

Sujet : ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE
SUR LA CELLULOSE

F. HOUHOU

ANNEE : 65-66

ALGER

E R R A T A

- Page 6 : 9e ligne : lire solide au lieu de solvant
- Page 18 : 6e ligne : lire 4 à 10 Kcal.mole⁻¹ au lieu de 4 à 10 Kcal par liaison.
- Page 24 : dernière ligne lire adsorbant au lieu d'adsorbat
- Page 28 : 15e ligne : lire " " " "
- Page 35 : 1er ligne : lire : on enlève 10 ml des 50 ml de la solution à l'équilibre et on ajoute 10 ml d'eau...
- Page 18 : 16^e ligne : lire encombrement au lieu d'encoulement.

JE VOUDRAIS EXPRIMER , ICI , TOUTE MA
RECONNAISSANCE A L'ENSEMBLE DES PROFESSEURS QUI ONT
CONTRIBUE A MA FORMATION.

P L A N

Pages

INTRODUCTION.....	4
PARTIE THEORIQUE	
1-Spécificité de l'adsorption.....	5
2-Equations de FREUNDLICH et LANGMUIR.....	6
†3-Effet de la température	12
†4-Forces entre l'adsorbat et l'adsorbant.....	17
PARTIE PRATIQUE	
1-L'adsorbat et l'adsorbant utilisés.....	21
2-Courbes d'étalonnage	24
3-Adsorption à 25°C.....	24
4-Désorption à 25°C.....	34
5-Adsorption à 35°C.....	37
6-Type de liaisons.....	40
CONCLUSION.....	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	41

-:-:-:-

I N T R O D U C T I O N

Le but de ce travail est l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le papier filtre.

Il comprend :

- Le tracé des isothermes
- La vérification expérimentale des équations de LANGMUIR et FREUNDLICH
- La détermination du type de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat.

PARTIE THEORIQUE

Les molécules intérieures et superficielles d'un solide ou d'un liquide ne sont pas dans le même état. Les molécules (ou ions) qui sont à l'intérieur sont entourées de toutes parts par le champ de force uniforme des molécules (ou ions) voisins de la même substance. Les molécules superficielles sont au contact d'un côté avec leurs voisines de même espèce, mais de l'autre côté par un entourage complètement différent : ceci donne lieu au phénomène de tension superficielle. Lorsqu'on plonge un solide dans une solution, le solvant et le soluté ont tendance à s'adsorber sur sa surface pour réduire la tension superficielle.

Les données expérimentales relatives à l'adsorption des substances dissoutes, à l'interface solide-solution proviennent d'une étude analogue à celle utilisée pour l'adsorption des gaz sur les solides. L'analogie est soumise à quelques limitations. Alors qu'il est relativement simple de mesurer directement l'adsorption d'un gaz sur une surface solide, la mesure de l'adsorption d'un liquide n'est pas une entreprise facile.

Dans le cas d'une solution binaire, la quantité de soluté adsorbé, peut être seulement déterminée d'une manière relative, en supposant que le solvant n'est pas du tout adsorbé.

Spécificité de l'adsorption : (1)

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et de la nature du soluté. Il existe des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps, d'autres au contraire qui présentent des spécificités marquées. C'est ainsi que deux colorants, cependant chimiquement parents, l'un peut être adsorbé de façon apparente et l'autre pratiquement pas. Existe-t-il une loi pour justifier cette spécificité ? Nullement, mais il y a quelques règles pour certains composés.

TRAUBE a reconnu que dans des séries de composés organiques le solvant restant le même, l'adsorption augmente en général avec le poids moléculaire. Ce fait peut être interprété en remarquant que la solubilité diminue quand le poids moléculaire augmente; le soluté, présentant moins d'affinité pour le solvant, en présente relativement plus pour le solide adsorbant. D'autres expériences ont permis en effet d'établir, que si par un artifice quelconque, on diminue la solubilité d'un corps

dans un liquide (en ajoutant du sel ou en ajoutant un 2ème liquide miscible avec l'eau, mais n'étant pas un solvant pour le soluté), l'adsorption par un solide s'en trouve accrue; ces expériences ont porté sur des solutions aqueuses de matières colorantes (bleu de méthylène, bleu de nuit, rouge congo). Il n'est donc pas douteux que les affinités relatives du solide et du solvant pour le soluté jouent un rôle important dans l'adsorption.

Equations de l'adsorption : (2)

Pour tracer les isothermes d'adsorption il faut considérer la quantité de soluté adsorbée par unité de poids du solvant (adsorption spécifique) et la concentration d'équilibre. Par analogie avec l'adsorption des gaz sur les solides, de telles isothermes peuvent être représentées plus ou moins avec succès en suivant les 2 équations bien connues :

Equation de FREUNDLICH

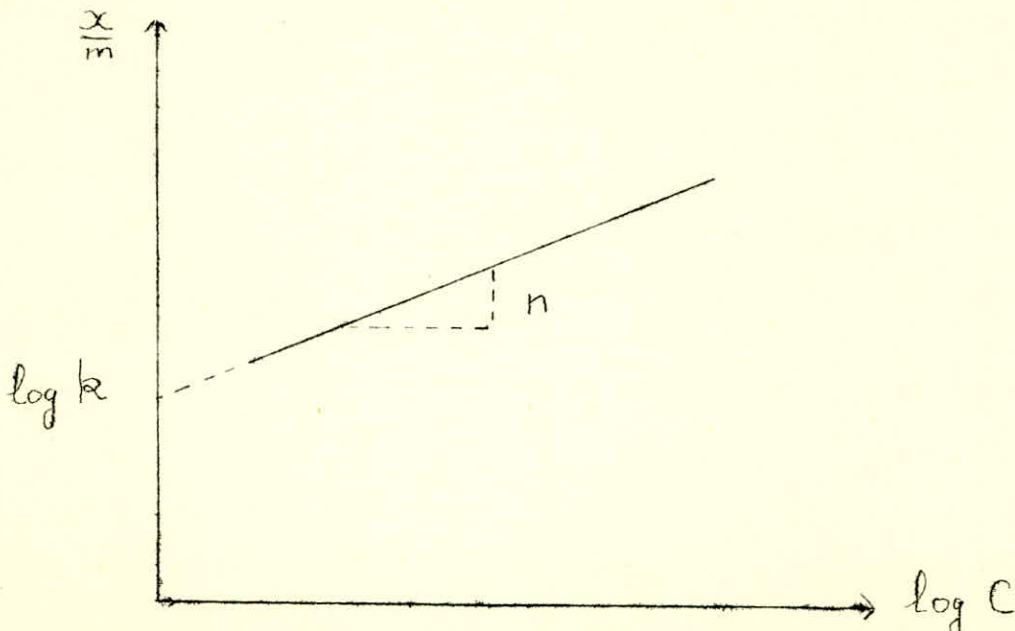
$$\frac{x}{m} = k C^n \quad (1)$$

x : quantité de soluté adsorbée sur m gramme du solide à la concentration d'équilibre C

k et n : constantes expérimentales

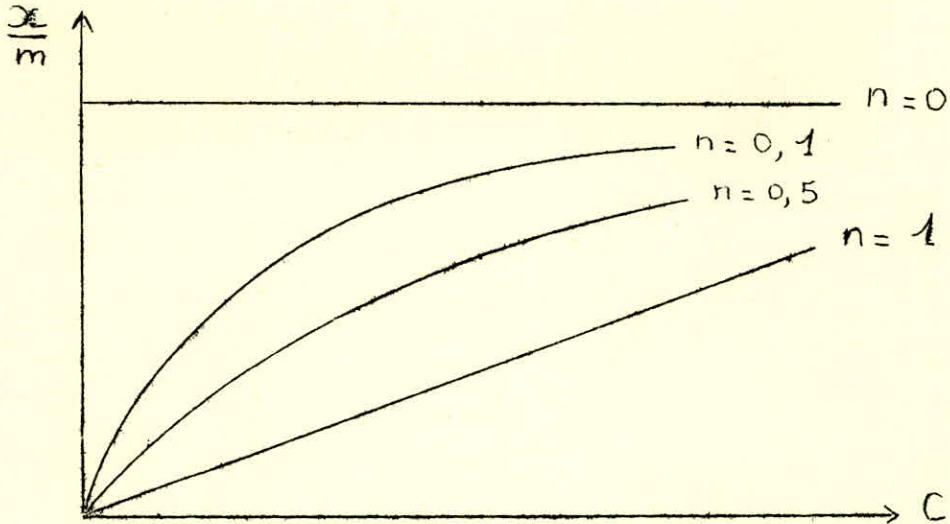
Les constantes expérimentales sont déterminées de la façon suivante :

on a : $\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C$



La pente de la droite est égale à n
Les deux limites pour n sont 0 et 1.

graph e : Représentation des isothermes par l'équation (1)



L'adsorption des corps dissous est d'autant plus grande que n est petit.
Certains systèmes sont mieux représentés par une autre formule : celle de LANGMUIR

Equation de LANGMUIR

$$\frac{x}{m} = \frac{a C}{1 + b C} \quad (2)$$

où x : quantité de soluté adsorbée sur un gramme du solide à la concentration d'équilibre C .

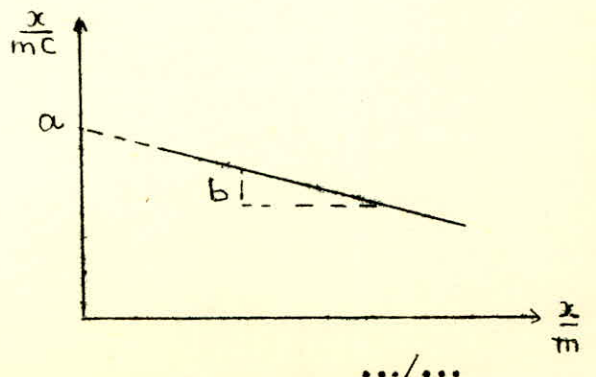
a et b : constantes expérimentales qu'on détermine graphiquement de la manière suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{a C}{1 + b C} \quad \text{d'où} \quad \frac{x}{m} + \frac{x}{m} b C = a C$$

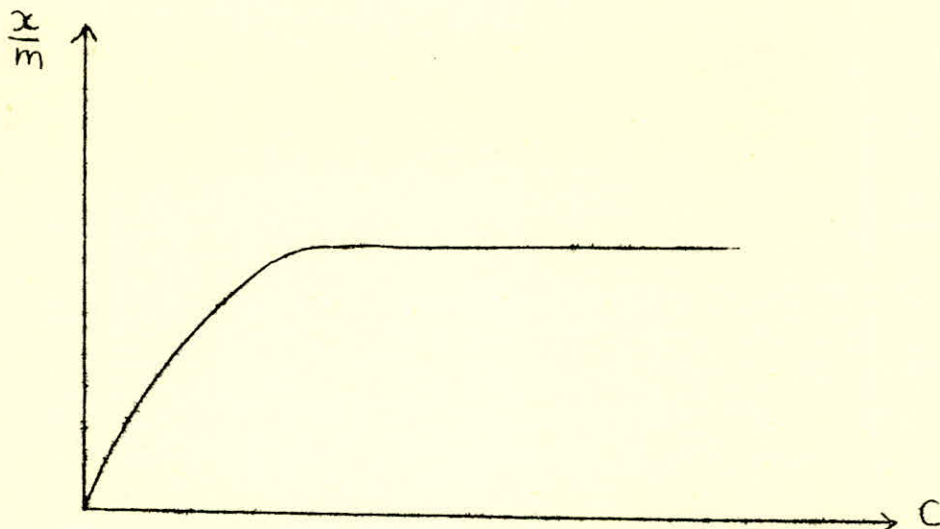
Divisons par C on aura :

$$\frac{x}{m C} + \frac{x}{m} b = a \quad \text{et finalement}$$

$$\frac{x}{m C} = - b \frac{x}{m} + a$$

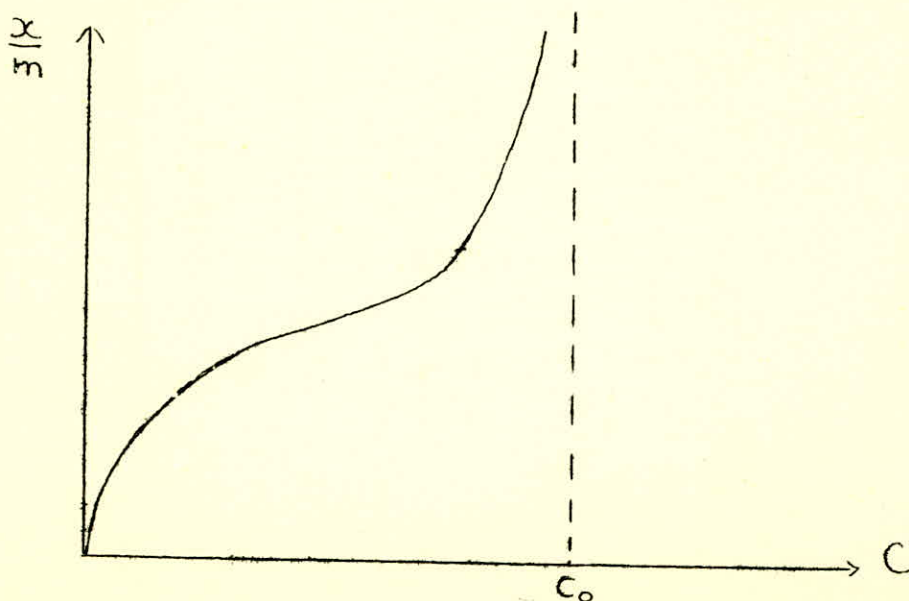


Pour certains systèmes l'adsorption tend vers une limite quand la concentration du soluté devient élevée.



On est conduit à penser que l'adsorption se ferait par couche monomoléculaire et s'arrêterait quand toute la surface du solide serait pratiquement recouverte.

Effectivement les couches d'adsorption sont souvent monomoléculaires. Toutefois la possibilité d'existence de couches polymoléculaires à la surface de solides n'est pas douteuse pour certains systèmes, et on obtient une courbe de la forme suivante :



(3) La formule de Fu, HANSEN et BARTELL (modification de l'équation B.E.T.) permet d'interpréter de nombreux faits expérimentaux :

$$\frac{C}{\frac{x}{m}(C_0 - C)} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)_m^k} + \frac{k-1}{\left(\frac{x}{m}\right)_m} \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

C : concentration du corps dissous

C₀ : solubilité " " "

$\left(\frac{x}{m}\right)_m$: adsorption spécifique d'une monocouche

k : constante expérimentale

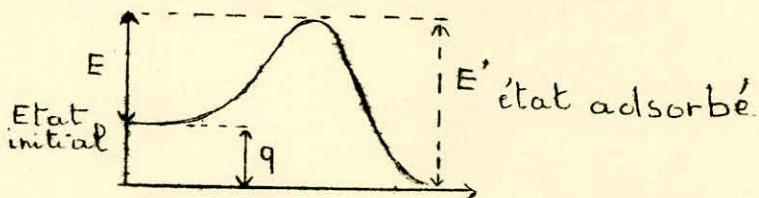
L'adsorption de ce type se rencontre chez certains colorants où il y a formation de micelles qui sont des agrégats de molécules ou d'ions; la cohésion des agglomérats est assurée par des liaisons analogues à celles des corps condensés, liaisons physiques de van der WAALS.

- L'équation (1) était empirique lorsqu'elle fut publiée en 1909, tandis que l'équation (2) peut être déduite de la méthode cinétique originale mais critiquée de LANGMUIR. Maintenant on peut obtenir les deux équations à partir d'arguments thermodynamiques en passant par l'équation de Gibbs et aussi à partir des statistiques. Toutes ces méthodes supposent la formation d'une seule couche adsorbée. Les deux équations étaient à l'origine proposées pour les gaz mais elles peuvent être facilement transformées pour être utilisées dans l'étude de l'adsorption des corps dissous en remplaçant la pression par la concentration. D'après la théorie gazeuse de la solution on peut dire que les molécules d'un soluté se comportent comme si elles étaient celles d'un gaz parfait occupant le même volume que celui de la solution (pour les solutions diluées). On suppose que l'adsorption du soluté n'est pas accompagnée d'une quantité importante du solvant.

(4) Démonstrations :

Méthode cinétique : équation de LANGMUIR

Alors que l'adsorption peut se produire, avec ou sans énergie d'activation, la désorption est toujours activée.



Si la chaleur d'adsorption est q et l'énergie d'activation de l'adsorption E, la figure montre que l'énergie d'activation de désorption E' est :

$$E' = q + E \quad \text{lorsque } E = 0 \quad E' = q$$

Vitesse d'adsorption :

Pour une pression p, la vitesse d'adsorption U exprimée en molécules adsorbées par cm² et par seconde est donnée par l'expression suivante :

$$U = \frac{S p}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

S : probabilité pour qu'une molécule atteigne la surface et qu'elle s'y fixe.

k : constante de Boltzmann

m : masse de la molécule.

la différence entre l'adsorption activée et l'adsorption normale se ramène à la nature du facteur S. Pour une simple adsorption activée on a :

$$S = \sigma f(\theta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

σ : la probabilité pour qu'une molécule soit adsorbée pourvu qu'elle ait l'énergie d'activation E.

f(θ) : fonction de la surface couverte.

La vitesse d'adsorption est donc :

$$u = \frac{G p}{\sqrt{2 \pi m k T}} \cdot f(\theta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Vitesse de désorption :

Elle est donnée par l'expression suivante

$$u' = K f'(\theta) \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

K et E' sont respectivement la constante de vitesse et l'énergie d'activation de la désorption.

$f'(\theta)$: surface favorable à la désorption.

A l'équilibre : on suppose que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption :

$$u = u'$$

sachant que $q = E - E'$ on aura :

$$P = \frac{K}{G} \sqrt{2 \pi m k T} \frac{f'(\theta)}{f(\theta)} \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$$

On obtient une isotherme de Langmuir si on suppose que $\frac{K}{G} \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$ est indépendant de θ .

Posons $\frac{1}{a} = \frac{K}{G} \sqrt{2 \pi m k T} \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$; l'équation de l'isotherme se réduit à :

$$p = \frac{1}{a} \frac{f'(\theta)}{f(\theta)}$$

Dans le cas d'une monocouche :

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad f'(\theta) = \theta$$

$$p = \frac{\theta}{a(1-\theta)} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{ap}{1+ap} = \frac{p}{\frac{1}{a} + p}$$

D'autre part θ est proportionnelle à $\frac{x}{m}$ $\begin{matrix} \longrightarrow & \text{masse adsorbée} \\ \longrightarrow & \text{masse du solide} \end{matrix}$

$$\Theta = k \frac{x}{m} \quad \text{et comme } a = f \quad (T)$$

$$\frac{x}{m} = \frac{p}{\frac{k}{a} + k p} = \frac{\alpha p}{e^{-E/RT} + \beta p} \quad (4)$$

$e^{-\frac{E}{RT}}$ augmente lorsque T augmente, la fraction $\frac{x}{m}$ diminue.

Ainsi l'adsorption diminue lorsque la température augmente.

La méthode cinétique de LANGMUIR est critiquée car elle suppose que :

- la surface est homogène donc la chaleur d'adsorption est indépendante de Θ .

- Les polycouches ne se forment pas.

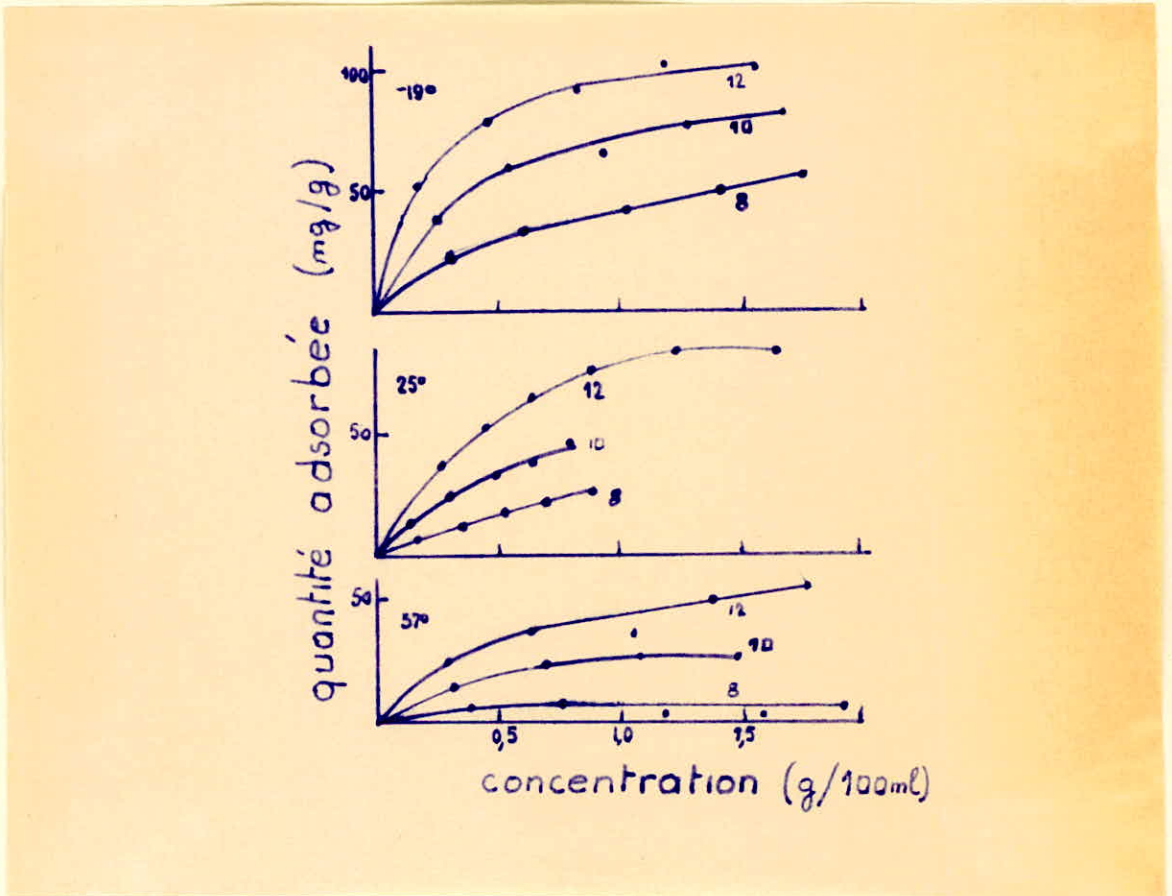
Or pour l'adsorption de l'hydrogène par le nickel pur la chaleur d'adsorption décroît graduellement de 28.000 cal/mole à 10.000, au fur et à mesure qu'augmente la quantité d'hydrogène adsorbé. Ce résultat a été interprété par TAYLOR comme une conséquence de l'hétérogénéité de la surface, l'adsorption se fait d'abord sur des centres actifs, ensuite elle devient difficile à cause de la répulsion entre les molécules adsorbées et celles qui s'approchent. La chaleur dégagée est toujours la même, mais une partie est utilisée par les molécules pour vaincre la répulsion et s'adsorber.

Effet de la température : (5)

L'effet d'une élévation de température sur l'adsorption est double : d'une part, il y a élévation des vitesses d'adsorption et de désorption, c'est-à-dire élévation de la vitesse avec laquelle l'équilibre est atteint, et d'autre part, il y a réduction du taux d'adsorption. En ce qui concerne la variation des isothermes d'adsorption HAGDAHL et HOLMAN ont représenté (fig. 1) les isothermes d'adsorption des acides caprylique $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 - \text{CO}_2\text{H}$, caprinique $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 - \text{CO}_2\text{H}$ et laurique $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{CO}_2\text{H}$ sur le charbon Darco - G 60 à différentes températures - 19°C, 25°C et 57°C.

On peut voir que les isothermes ont tendance à s'abaisser et à devenir rectilignes lorsque la température s'élève.

Remarque : Les courbes montrent aussi que l'adsorption augmente avec le poids moléculaire.



Effet de la température sur les isothermes d'adsorption. (fig. 1)

- Méthode thermodynamique :

- Equation de LANGMUIR :

Sans faire d'hypothèse sur la nature de la couche adsorbée, il est possible de déduire l'équation thermodynamique suivante :

$$\frac{1}{A} = - \frac{p}{RT} \frac{d \delta}{dp} \quad (5)$$

γ : tension superficielle

A : aire occupée par une mole adsorbée sur le solide

p : pression.

Cette équation ressemble à l'équation d'adsorption de Gibbs si la couche adsorbée se comporte comme un gaz bi-dimensionnel, la pression de surface F est égale à ;

$$F = \gamma_0 - \gamma \quad (6)$$

γ_0 : tension superficielle de l'eau.

en différentiant : on aura :

$$dF = - d\gamma \quad (6')$$

Portant cette valeur dans l'équation (5)

$$\frac{1}{A} = \frac{p}{R T} \frac{dF}{dp} \quad (7)$$

VOLMER a montré qu'une isotherme de LANGMUIR peut être obtenue si la couche adsorbée obéit à l'équation d'état :

$$F (A - A^0) = RT \quad (8)$$

A^0 : aire des molécules adsorbées. Ce terme est analogue au covolume de l'équation d'état de van der Waals.

Démonstration :

De l'équation (8) on tire :

$$F = \frac{RT}{A - A^0} \quad (8')$$

Différentiations :

$$\frac{dF}{dp} = - \frac{RT}{(A - A^0)^2} \frac{dA}{dp} \quad (9)$$

Portons dans (7) cette valeur :

$$\frac{1}{A} = - \frac{p}{(A - A^0)^2} \frac{dA}{dp} \quad \text{d'où}$$

$$\frac{dp}{p} = - \frac{A dA}{(A - A^0)^2}$$

Pour intégrer cette équation posons $A - A^{\circ} = \alpha$ d'où $dA = d\alpha$

$$\text{et : } \frac{d p}{p} = - \frac{A^{\circ} + \alpha}{\alpha^2} d\alpha = - \frac{A^{\circ}}{\alpha^2} d\alpha - \frac{d\alpha}{\alpha}$$

$$\ln p = \frac{A^{\circ}}{\alpha} - \log \alpha + B$$

$\ln p \alpha = \frac{A^{\circ}}{\alpha} + B$ en posant $e^B = C$: constante nous aurons :

$$p \alpha = c e^{\frac{A^{\circ}}{\alpha}}$$

$$\text{Or } A^{\circ} \ll A \text{ donc } \frac{A^{\circ}}{\alpha} = \frac{A^{\circ}}{A - A^{\circ}} \simeq \frac{A^{\circ}}{A}$$

$\frac{A^{\circ}}{A}$ est petit et par suite $\frac{A^{\circ}}{\alpha}$ l'est aussi ; d'où

$$e^{\frac{A^{\circ}}{\alpha}} \simeq 1 + \frac{A^{\circ}}{A}$$

L'équation (10) devient alors :

$$p (A - A^{\circ}) = \left(1 + \frac{A^{\circ}}{A}\right) C \quad \text{ou bien}$$

$$p A^2 - (p A^{\circ} + C) A - A^{\circ} C = 0$$

$$\text{d'où : } A = \frac{p A^{\circ} + C \pm \left[(p A^{\circ} + C)^2 + 4 A^{\circ} p C \right]^{1/2}}{2 p}$$

$$\text{Puisque } A > 0 \text{ on aura } A = \frac{p A^{\circ} + C + \left[(p A^{\circ} + C)^2 + 4 A^{\circ} p C \right]^{1/2}}{2 p}$$

$$\text{d'où : } 2 p A = p A^{\circ} + C + \left[p^2 A^{\circ 2} + C^2 + 6 A^{\circ} p C \right]^{1/2}$$

en négligeant $A^{\circ 2}$ devant A° nous aurons

$$2 p A = p A^{\circ} + C + C \left(1 + \frac{6 p A^{\circ}}{C}\right)^{1/2}$$

$$\text{Or } \left(1 + \frac{6 p A^{\circ}}{C}\right)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{6 p A^{\circ}}{C}\right)$$

$$2 p A = p A^{\circ} + 2 C + 3 p A^{\circ} = 4 p A^{\circ} + 2 C$$

$$\text{d'où } p A = C \left(1 + \frac{2 p A^{\circ}}{C}\right)$$

$$\text{et } \frac{1}{A} = \frac{p}{C \left(1 + \frac{2 p A^{\circ}}{C}\right)}$$

Posons $k' = \frac{1}{C}$: constante qui ne dépend que de la température
 finalement :

$$\frac{1}{A} = \frac{k'p}{1+2A^0k'p}$$

$\frac{1}{A}$: nombre de moles adsorbées par cm^2 ; ce terme est proportionnel à la surface couverte Θ qui est proportionnelle à $\frac{x}{m}$ donc

$$\frac{1}{A} = k \frac{x}{m} \quad \text{en posant } a = \frac{k'}{k} \quad \text{et } b = 2 A^0 k'$$

nous aurons :

$$\frac{x}{m} = \frac{a P}{1+ bP} \quad (10)$$

- Equation de FREUNDLICH.

RIDEAL a montré que l'isotherme de FREUNDLICH peut être déduite de l'équation d'adsorption de Gibbs si l'on suppose que la couche adsorbée obéit à l'équation d'état suivante :

$$F A = n R T \quad (11)$$

où n est une constante qui tient compte de l'interaction mutuelle des molécules adsorbées.

En différentiant (11) :

$$\frac{d f}{d A} = - \frac{n R T}{A^2}$$

Portons cette valeur dans l'équation de Gibbs, nous aurons :

$$\frac{1}{A} = \frac{p}{R T} \cdot \frac{d F}{d p} = - \frac{n p}{A^2} \cdot \frac{d A}{d p}$$

d'où :

$$\frac{d p}{n p} = - \frac{d A}{A} = \frac{d v}{v}$$

où v est le volume du gaz adsorbé, il est proportionnel à $\frac{1}{A}$.

En intégrant :

$$v = k_1 p^{1/n}$$

k : constante d'intégration.

$$\text{Or } v = k_2 \frac{x}{m} \quad \text{en posant } \frac{k_1}{k_2} = C$$

$$\frac{x}{m} = C p^{1/n} \quad (12)$$

Forces entre l'adsorbant et l'adsorbat :

Les forces d'adsorption peuvent être de quatre sortes : liaisons de van der WAALS, liaisons de covalence, liaisons ioniques et liaisons par pont d'hydrogène.

On distingue deux types fondamentaux d'adsorption par les solides :

a) - L'adsorption chimique où les liaisons sont ioniques ou de covalence. L'adsorption peut en effet se faire par des forces électrostatiques dans les cristaux ioniques, cette adsorption se rencontre en particulier dans les adsorptions d'ions présents dans les solutions. La formation de liaisons covalentes dans l'adsorption d'une solution est un phénomène peu commun : cela arrive par exemple quand une substance acide est chimisorbée sur un oxyde basique.

La chimisorption d'une solution est caractérisée par le fait qu'elle est irréversible aux températures normales et l'isotherme obtenue est une droite horizontale. Si la solution est suffisamment diluée il est possible d'extraire entièrement le soluté par chimisorption sur le solide.

b) - L'adsorption physique où les liaisons sont du type dit de van der WAALS.

Deux autres mécanismes sont encore connus pour fixer les substances sur les solides : la liaison pont hydrogène et l'échange d'ions.

Liaison par pont d'hydrogène :

Considérons la liaison de covalence existant entre un atome d'hydrogène et un atome A, quelconque, mais très électronégatif. Dans la liaison A - H la déformation de l'orbitale se traduit par une forte augmentation de la densité électronique autour de A, d'où l'existence d'un fort dipôle admettant le même axe que celui de la liaison A - H.

Considérons maintenant un second atome fortement électronégatif B, lui même lié à un atome C; B forme l'extrémité négative d'un autre dipôle. Si ces deux aimants s'approchent l'un de l'autre dans l'axe A - H ... B - C, il se peut que l'attraction électrostatique entre l'extrémité positive - H du dipôle A - H et la charge négative portée par B soit plus forte que les répulsions entre charges semblables. L'association électrostatique entre B et H qui va en découler sera d'autant plus forte que B pourra s'approcher plus près de H.

La liaison par pont hydrogène est représentée par



les trois points alignés symbolisent la deuxième liaison échangée par l'hydrogène

et qui n'est pas sa liaison principale.

Du point de vue structural, il existe deux sortes de "pont hydrogène" : des liaisons intra-moléculaires entre atomes d'une même molécule et des liaisons inter-moléculaires, entre atomes de molécules distinctes.

Les énergies de liaison par liaisons hydrogène intermoléculaires sont de l'ordre de 4 à 10 Kcal. par ^{mol} liaison.

Liaisons de van der WAALS :

D'autres interactions sont caractérisées essentiellement par la petitesse des énergies mises en jeu (inférieures dans la plupart des cas à $2 \text{ Kcal. mole}^{-1}$) sont à mettre au compte de plusieurs phénomènes. Pour rappeler celui qui en suppose le premier l'existence on les appelle d'une façon générale les interactions de van der WAALS. Trois types d'interaction peuvent contribuer à la liaison van der WAALS.

a) Interaction de KEESOM :

L'interaction de deux dipôles subsiste même quand l'un de ceux-ci n'est pas terminé par un atome d'hydrogène; mais à la différence de la liaison hydrogène, comme l'encoulement spatial aux extrémités des dipôles empêche une trop grande approche des centres de signe opposé, l'attraction demeure faible et la liaison ne peut avoir qu'un caractère très lâche.

L'interaction de KEESOM ne permet pas de justifier des liaisons qui existent entre particules dont une seule a un moment dipolaire permanent comme les hydrates de gaz rares du type $A, 6H_2O$ ou $Kr, 6H_2O$.

b) Interaction de DEBYE

Aussi, à ces interactions entre dipôles permanents, DEBYE, a-t-il ajouté un deuxième type de liaison van der WAALS consistant en une attraction entre un dipôle permanent et le dipôle induit par le premier dans une molécule voisine. La valeur de ϵ_D de l'énergie d'interaction due à cette induction est égale à :

$$\epsilon_D = \frac{2 \alpha \mu^2}{r^6}$$

α : polarisabilité de la particule dans laquelle le premier dipôle de moment μ induit un second dipôle.

r : distance entre les deux particules.

Mais dans presque tous les cas, il n'y a absolument pas d'accord entre la valeur calculée de l'énergie d'attraction et celle déterminée expérimentalement.

.../...

c) - Intéraction de LONDON :

C'est une troisième forme de l'énergie d'interaction de van der WAALS appelée énergie de LONDON ou énergie de dispersion qui s'ajoute à l'énergie d'orientation de Keesom et à celle induite de Debye. On peut donner une image classique de ce troisième type d'interaction, typiquement ondulatoire. Si nous pouvions prendre des clichés instantanés d'une molécule, ou d'un atome, nous trouverions des arrangements de noyaux et des électrons tels que l'ensemble présente un moment dipolaire.

La formation de liaisons de van der WAALS relativement faibles et de quelques liaisons par pont d'hydrogène plus fortes, est accompagnée par une petite quantité de chaleur si bien que l'adsorption décroît avec l'augmentation de la température.

Echange d'ions :

Des recherches sur l'adsorption de sels montrent que le cation et l'anion peuvent ne pas être adsorbés en quantités équivalentes à tel point que l'un des ions peut être quantitativement adsorbable ou presque, tandis que l'autre ne l'est pas pour ainsi dire.

Mais une séparation notable des charges n'est pas possible, la solution ne pouvant acquérir une charge électrique élevée. Le phénomène d'adsorption devrait donc se trouver limité par les actions électrostatiques. L'adsorption peut cependant devenir notable si l'adsorption d'un ion de charge donnée peut s'accompagner de l'apparition dans la solution, d'un autre ion de charge équivalente. Cela est possible essentiellement de deux manières, selon que l'ion qui apparaît dans la solution est fourni par le solvant ou par l'adsorbant.

a) -L'ion est fourni par le solvant.

Il faut que le solvant soit lui-même ionisable, comme c'est le cas pour l'eau. Aussi bien parle-t-on dans ce cas d'adsorption hydrolytique. C'est ainsi qu'on sait que la présence d'un adsorbant peut modifier le pH de la solution d'un électrolytique. Si c'est le cation qui est le plus fortement adsorbé, la solution devient acide par apparition d'ions hydrogène, tandis que les ions oxyhydrile viennent se fixer sur la couche de cations adsorbés. Inversement, la solution devient basique si l'anion est le plus fortement adsorbé. Ces phénomènes sont particulièrement nets dans le cas des colorants organiques acides ou basiques.

b) -L'ion est fourni par l'adsorbant :

Il faut que l'adsorbant renferme lui-même des ions, comme c'est le cas pour

les adsorbants à structure ionique.

Le solide qui adsorbe un ion de la solution lui en restitue en échange un autre; on parle d'adsorption d'échange. C'est ainsi que la silicate de calcium adsorbe le cation coloré du bleu de méthylène, en envoyant dans la solution une quantité équivalente d'ions calcium. Il se produit alors une véritable réaction chimique de surface, le silicate de calcium se transformant dans sa couche superficielle, en silicate de bleu de méthylène. Un groupe important d'adsorbants permettent des adsorptions d'échange comprend les solides qui possèdent par eux-mêmes des propriétés acides ou des propriétés basiques. C'est ainsi que l'hydroxyde ferrique fixe les anions des colorants acides, tandis que la silice qui possède des propriétés acides fixe aisément les cations des colorants basiques.

L'adsorption par échange d'ions est athermique, elle est reconnue par le fait que l'isotherme n'est pas influencée par les variations de la température.

Adsorbant et Adsorbat :

a) L'adsorbant utilisé est le papier de chromatographie WHATMAN n°1. Il possède les qualités suivantes : résistance suffisante, homogénéité du "grain" et surtout absence d'impuretés. (8) Le papier filtre normal est fait à partir de la cellulose de bois, sans collage qui réduit la nature absorbante du papier. Pour avoir du papier filtre sans cendres employé dans l'analyse chimique, on lave la cellulose avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les minéraux, et avec de l'acide fluorhydrique pour enlever les traces de silice qui restent.

Détermination de l'humidité :

La cellulose adsorbe de la vapeur d'eau. Pour déterminer le pourcentage d'humidité, on opère de la manière suivante ;

- Peser un échantillon de papier,
- Le sécher dans une étuve à 100°C pendant une heure,
- Le laisser refroidir dans un dessiccateur et le peser,
- Recommencer la 2ème opération jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Résultats :

Poids de l'échantillon	0,329g
Poids de l'échantillon après 1h dans l'étuve	0,318g
" " " 1h30 " "	0,312g
" " " 2h " "	0,312g
Pourcentage d'humidité	$\frac{0,329 - 0,312}{0,329} \cdot 100 \approx 5,2 \%$

T A B L E A U I

Poids de l'échantillon	Poids de l'échantillon séché	% d'humidité
0,257	0,245	4,7
0,329	0,312	5,2
0,300	0,285	5
0,225	0,214	4,9

Le pourcentage d'humidité est environ de 5. Pour les expériences, il faut donc déduire le poids de l'humidité qui est environ de 5% du poids de l'adsorbat.

Cendres :

-22-

C'est le résidu exprimé en pourcentage de l'incinération à 800°C d'un poids de papier séché auparavant à l'étuve.

Résultats :

Poids du papier séché	0,9650g
Poids du creuset + Cendres	17,9517g
Poids du creuset	17,9515g
Poids des cendres	0,0002g

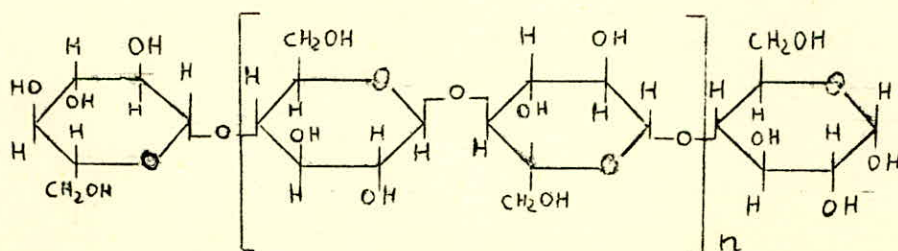
Pourcentages des cendres : $\frac{0,0002}{0,9650} \cdot 100 = 0,02 \%$

T A B L E A U II

Poids du papier sec (g)	Poids (g) des cendres	% des cendres
0,9650	0,0002	0,02
1,0130	0,0003	0,03
0,9780	0,0003	0,03

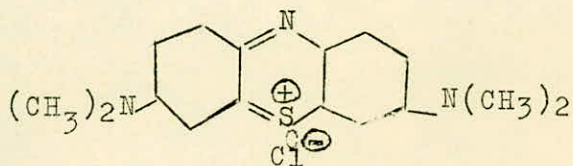
Donc notre papier ne contient pratiquement pas d'impuretés.
D'autre part, l'adsorbant est constitué pratiquement de cellulose (renseignement fourni par la CELLUNAF) .
Formule de la cellulose : $(C_6H_{10}O_5)_n$

L'unité chimique de la cellulose est le groupe anhydroglucose : deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 , une fonction alcool primaire en position 6 ; les groupements anhydroglucose sont reliés entre eux dans la chaîne moléculaire par des ponts d'oxygène .



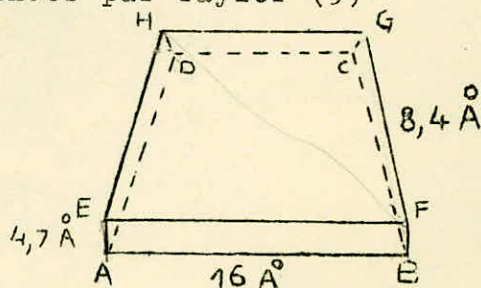
b) L'adsorbat est le bleu de méthylène.
Il fait partie des colorants basiques solubles dans l'eau ,
c'est un sel dont le cation est coloré.

Formule :



Dimensions de la molécule:

Elles sont données par Taylor (9)



-D'après GALBRAITH , GILES , HALLIDAY , HASSAN, Mc ALLISTER
MACAULAY , MACMILLAN (10) , l'adsorption du bleu de méthylène
sur le graphite peut se faire de trois façons :

-à plat suivant ABCD et l'aire d'une molécule sera :

$$16 \times 8,4 = 135 \text{ Å}^2$$

-suivant AEHD : aire

$$\text{aire : } 4,7 \times 8,4 = 39,5 \text{ Å}^2$$

-suivant ABFE :

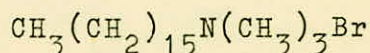
$$\text{aire : } 16 \times 4,7 = 75 \text{ Å}^2$$

Pour l'adsorption d'une couche monomoléculaire , c'est le
premier cas qui est le plus probable.

Remarque importante :

Le verre est constitué de silicate de sodium, en présence d'eau,
le petit cation Na^+ quitte les parois d'une fiole qui seront
donc chargées négativement. Le cation coloré du bleu de méthylène
va s'adsorber sur ces parois. Pour diminuer cet effet, on lave
les fioles, pipettes et surtout les cellules du colorimètre avec
une solution aqueuse (environ 1g/l) d'un produit tensioactif
incolore dont le cation est fortement adsorbé sur le verre.

Ceci empêche l'adsorption du colorant. Le produit utilisé est le bromure d'hexadécyl triméthyl d'ammonium :



B -Courbes d'étalonnage :

La méthode colorimétrique a été employée pour faire les dosages

a) Colorimètre du type HILGER : "BIOCHEM"

C'est un colorimètre à filtre.

-filtres employés : 61 et 70

-Cellules : longueur 15 mm.

Les mesures ont été faites avec les cellules lavées au ~~non~~ au bromure d'hexadécyl triméthyl d'ammonium.

-Résultats : voir tableau III page 25

-Courbe d'étalonnage : figure (2) page 26

Le meilleur filtre est le 61 car la densité optique varie plus rapidement lorsqu'on passe d'une concentration à l'autre.

D'autre part, il est nécessaire de laver les cellules avec le produit tensioactif.

Pour l'adsorption et la désorption à 25°C, on a utilisé la courbe d'étalonnage obtenue à partir du colorimètre HILGER.

b) Spectrophotomètre type CONSTANT .

Il est plus précis car il possède un monochromateur.

-longueur d'onde utilisée : 6500 Å

-cellules : longueur 20 mm

-résultats : voir tableau IV page 25

-courbe d'étalonnage : figure 3 page 27

Cette courbe a été utilisée pour l'adsorption à 35°C.

C -Adsorption à 25°C :

Pour tracer l'isotherme d'adsorption il faut connaître les adsorptions spécifiques x/m et les concentrations d'équilibre C_e

a) Méthode :

Des fioles contenant 50 ml de solution à différentes concentrations et un poids m de l'adsorbat sont placées dans un bain

COURBES D'ETALONNAGE 25

TABLEAU III COLORIMETRE "HILGER"

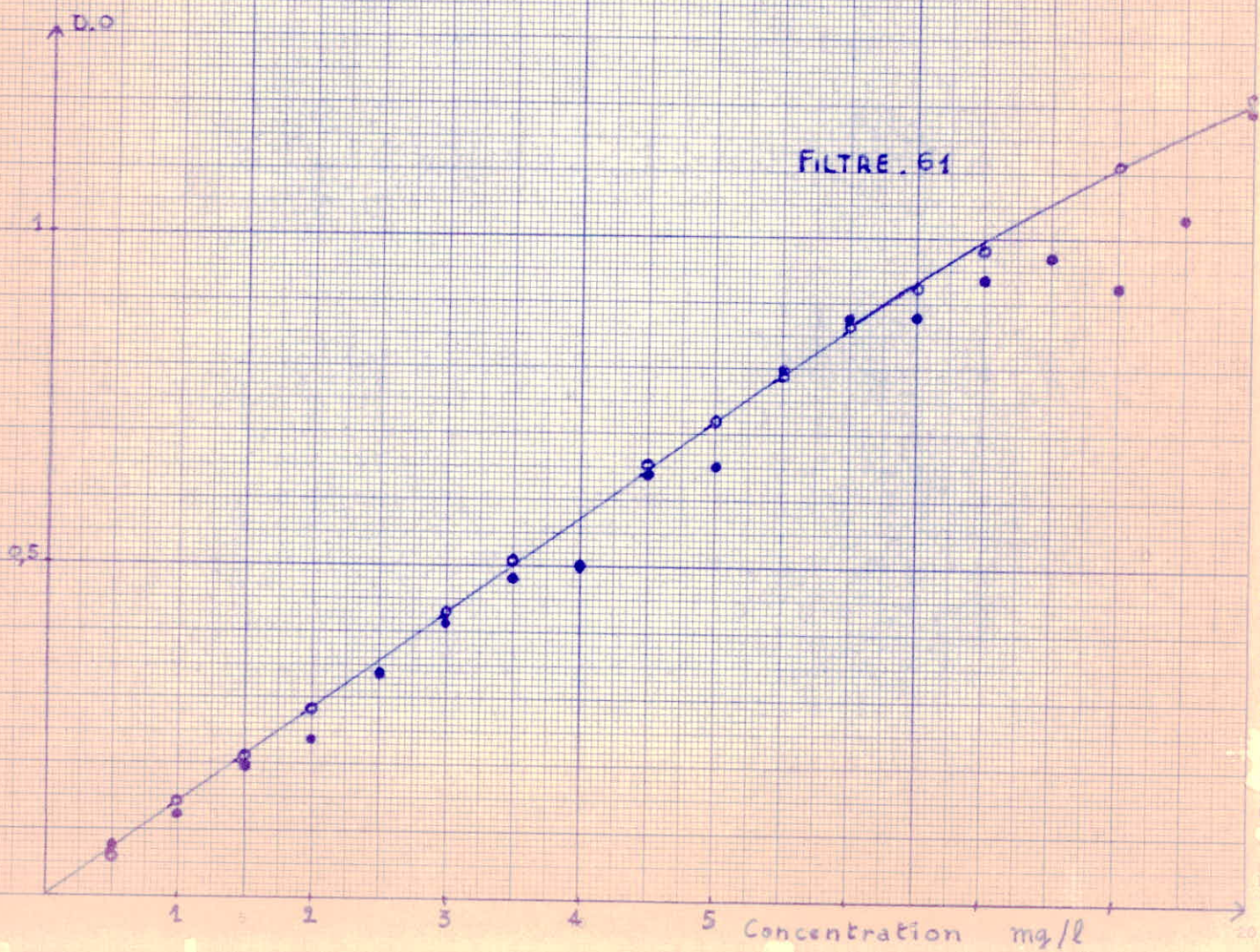
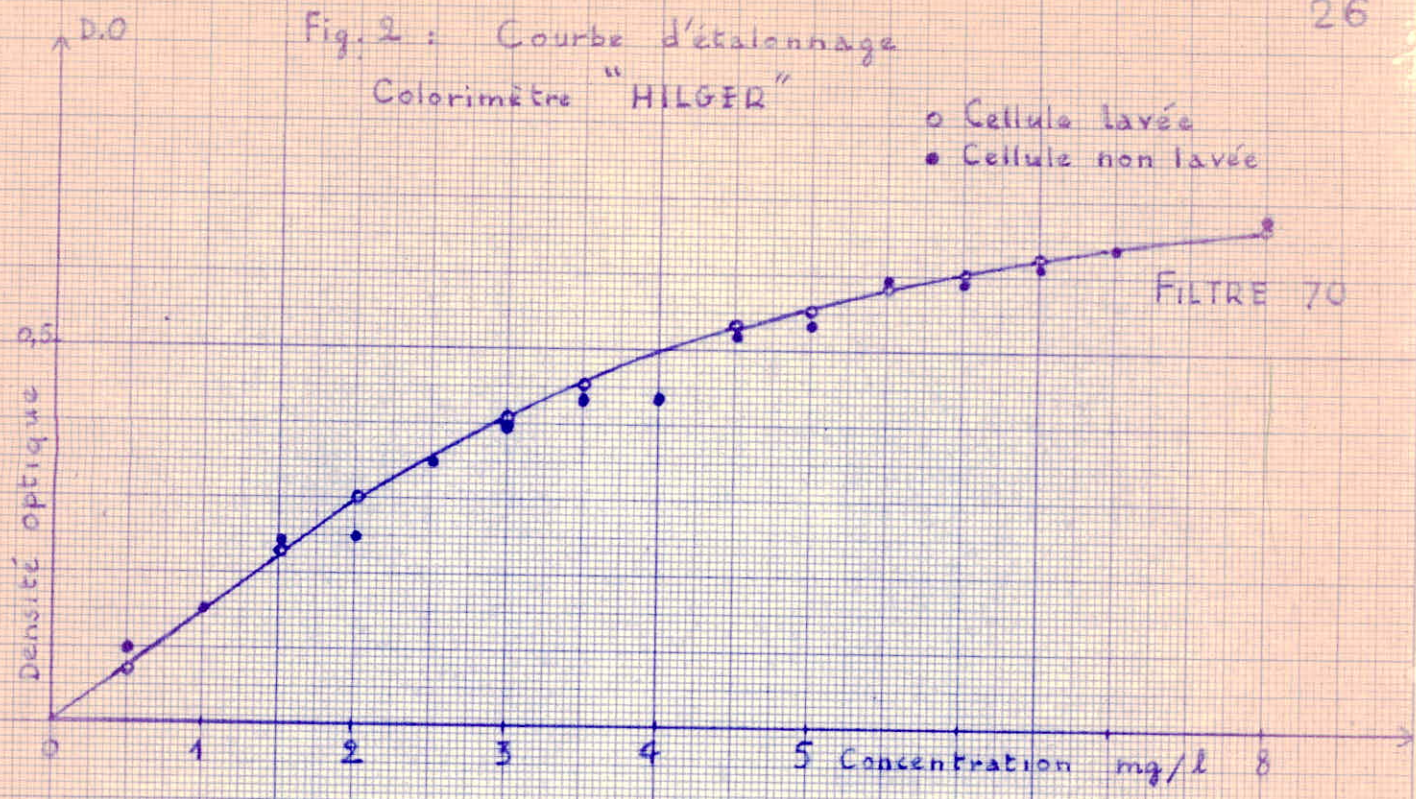
concentration (mg/l)	DENSITE OPTIQUE			
	cellule nonlavée au produit		cellule lavée au produit	
	61	70	61	70
0,5	0,07	0,10	0,06	0,07
1	0,12	0,15	0,14	
1,5	0,205	0,24	0,21	0,23
2	0,23	0,25	0,28	0,30
2,5	0,34	0,35		
3	0,41	0,40	0,43	0,41
3,5	0,48	0,44	0,51	0,48
4	0,50	0,44		
4,5	0,64	0,52	0,65	0,53
5	0,65	0,53	0,72	0,56
5,5	0,79	0,59	0,79	0,58
6	0,85	0,59	0,88	0,60
6,5	0,88	0,62	0,92	0,62
7	0,94	0,64	0,98	
7,5	1,07			
8	1,03	0,68	1,11	0,67
8,5	1,13			
9	1,20		1,22	

TABLEAU IV SPECTROPHOTOMETRE "CONSTANT"

concentration mg/l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	
K.D.O	23	42	65	88	102	118	136	146	158	164	

Fig. 2 : Courbe d'étalonnage
Colorimètre "HILGER"

o Cellule lavée
• Cellule non lavée



LIBRARY OF ANSON SQUARE

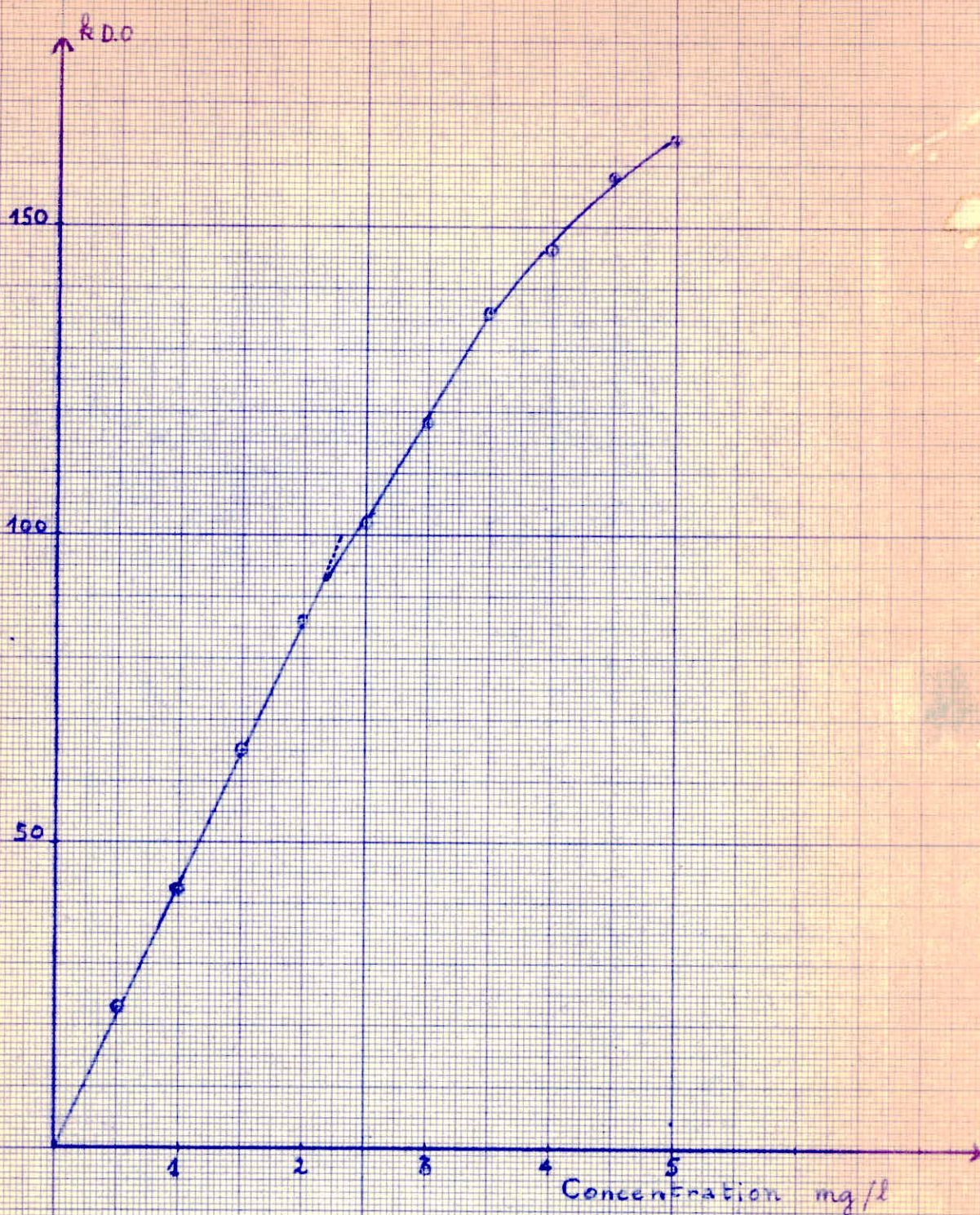


Fig.3 : Courbe d'étalonnage
Spectrophotomètre "Constant"

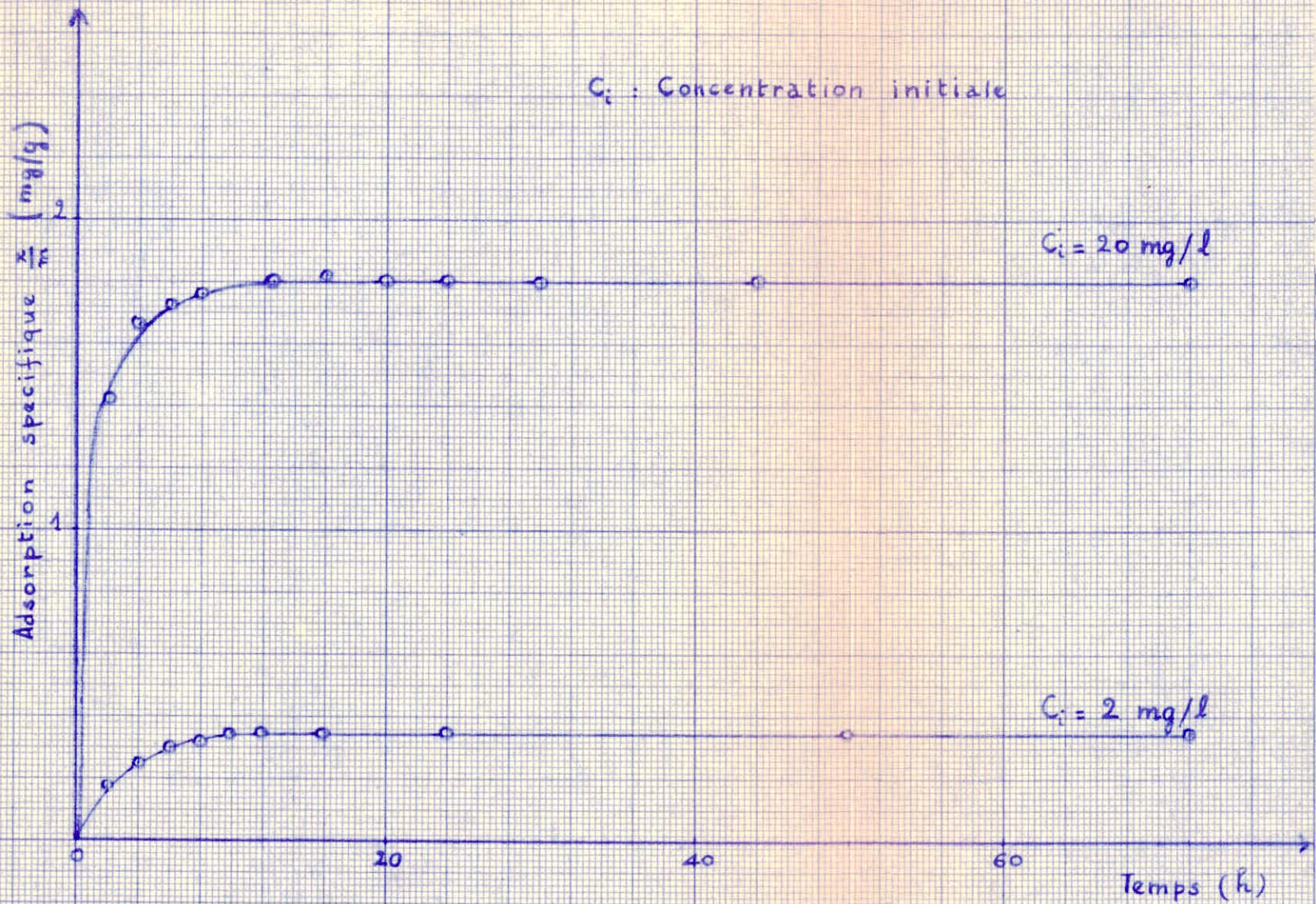


Fig. 4 : Etude de l'équilibre

thermostatique pendant un certain temps pour que l'équilibre soit atteint. On détermine la concentration d'équilibre C_e et par différence, on calcule la quantité x adsorbée et par suite l'adsorption spécifique x/m .

b) Temps nécessaire pour obtenir la concentration d'équilibre :

Il suffit de suivre les variations de x/m en fonction du temps. Lorsque x/m devient constant, l'équilibre est atteint.

Posons :

C_i = concentration initiale en mg/l

C = concentration à un instant quelconque de l'expérience; à l'équilibre $C = C_e$ (mg/l)

La quantité x adsorbée (mg) sera égale à :

$$x = \frac{C_i - C}{1000} \cdot 50 = \frac{C_i - C}{20}$$

à l'équilibre : $x = \frac{C_i - C_e}{20}$

m : masse de l'adsorbat (en g)

x/m : adsorption spécifique (mg/g)

Résultats : voir tableau V page 32

Figure (4) : étude du temps d'équilibre (voir ci-contre).

-Le temps minimum pour atteindre l'équilibre est environ 12 heures
-Si le temps est bien supérieur au temps minimum, aucun phénomène n'agit sur l'équilibre.

c) adsorption à 25°C

-Résultats : voir tableau VI page 29

-Isotherme d'adsorption : figure (5) page 30

Le palier de l'isotherme d'adsorption correspond à une couche monomoléculaire.

d) Vérification

TABLEAU N° VI
RESULTATS DE L'ADSORPTION A 25°C

poids du solide m(g)	concentration initiale C _i (mg/l)	concentration d'équilibre C _e (mg/l)	quantité adsorbée X(mg)	X/m mg/g
0,198		0,75	0,063	0,32
0,188	2	0,90	0,055	0,29
0,159		0,90	0,055	0,35
0,198		1,52	0,124	0,65
0,212	4	1,50	0,125	0,59
0,195		2,40	0,180	0,92
0,190	6	2,40	0,180	0,95
0,195		3,35	0,232	1,19
0,200	8	3,35	0,232	1,16
0,227		4,20	0,290	1,28
0,223	10	4,60	0,270	1,21
0,210		4,90	0,310	1,47
0,221	11,1	4,83	0,314	1,42
0,206		5,45	0,328	1,59
0,215	12	5,40	0,330	1,64
0,221		5,65	0,348	1,58
0,224	12,6	5,65	0,348	1,58
0,225		6,15	0,368	1,64
0,226	13,5	6,28	0,361	1,60
0,224		7,33	0,383	1,71
0,221	15	7,55	0,372	1,69
0,168		10,00	0,300	1,78
0,200	16	8,88	0,356	1,78
0,185		11,40	0,330	1,78
0,187	18	11,40	0,330	1,76
0,186		13,40	0,330	1,77
0,222	20	12,00	0,400	1,80
0,200		17,60	0,370	1,85
0,200	25	17,70	0,365	1,82
0,244		21,00	0,450	1,84
0,229	30	22,33	0,390	1,70
0,218		27,83	0,360	1,65
0,214	35	27,83	0,360	1,68
0,200		27,80	0,380	1,80
0,200		32,70	0,365	1,82
0,200	40	53,00	0,350	1,75
0,220		32,00	0,400	1,82
0,200		37,90	0,365	1,82
0,200	45	37,80	0,360	1,80
0,200		42,50	0,375	1,87
0,200	50	43,20	0,340	1,70

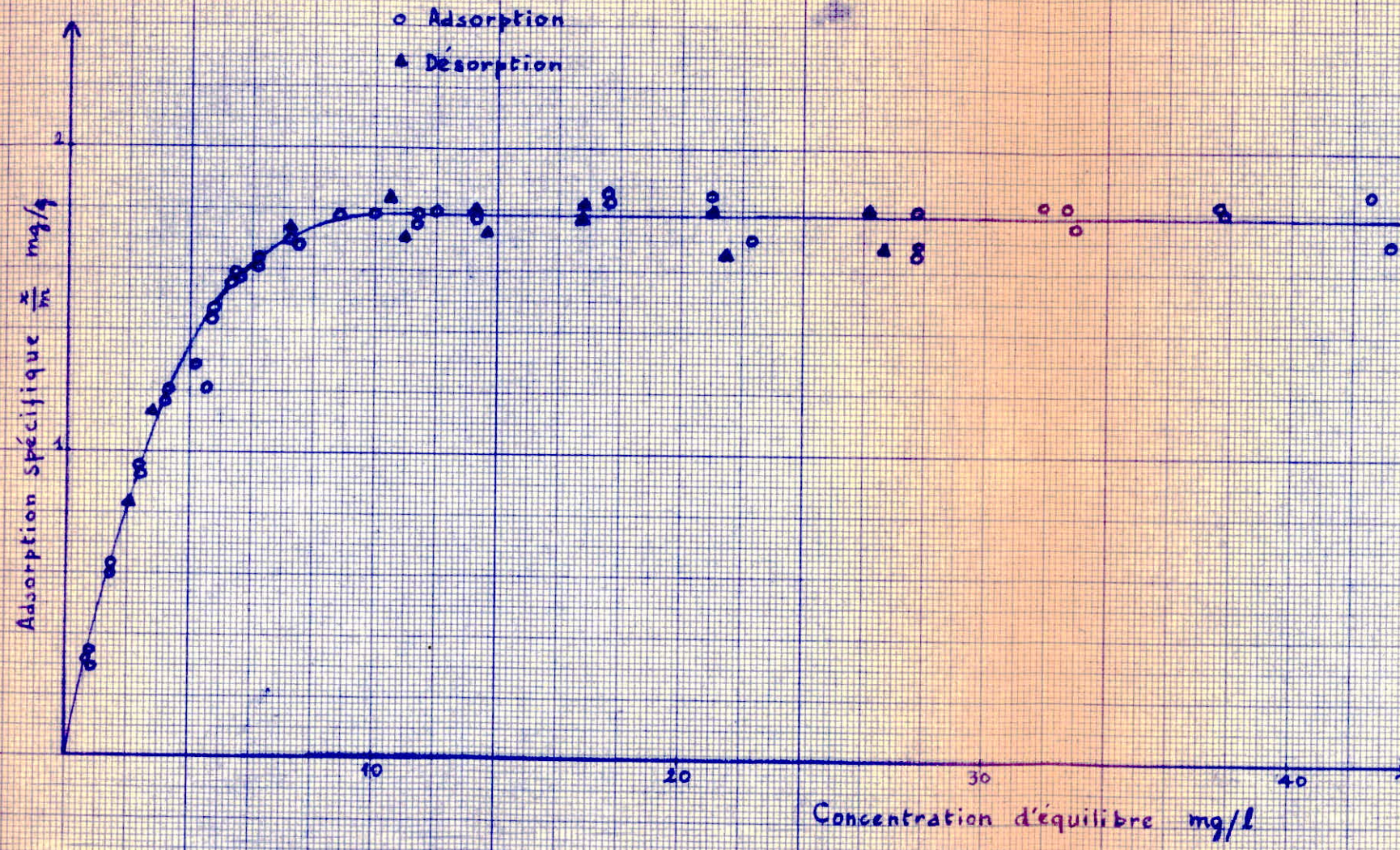


Fig.5: Isothermes d'adsorption et de désorption à 25°C.

d) Vérification expérimentale des équations de FREUNDLICH et LANGMUIR :

Sur la courbe d'adsorption, on prend quelques points (voir ~~tableau~~ tableau n° VII, page 32)

Equation de FREUNDLICH (voir page 33)

La figure (6) montre que l'équation de FREUNDLICH est vérifiée pour les concentrations dont le logarithme est compris entre $\bar{1},477$ et $0,531$, c'est-à-dire :

$$0,3 < c_e < 3,40 \text{ mg/l}$$

Le poids moléculaire du bleu de méthylène étant 319

$$\frac{0,3}{319 \cdot 10^3} < c_e < \frac{3,40}{319 \cdot 10^3}$$

$$0,94 \cdot 10^{-6} < c_e < 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ mole/litre}$$

calcul des constantes : figure (6)

$$\log k = \bar{1}, 64$$

$$k = 0, 44$$

$$n = \frac{0,36}{0,42} = 0,86$$

Equation de la courbe d'adsorption à 25°C pour

$$0,94 \cdot 10^{-6} < c_e < 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ mole / Litre}$$

$$x/m = 0,44 c_e^{0,86}$$

x : mole

c_e : mole/l

Equation de LANGMUIR: / (voir page 33)

La figure (7) montre que l'équation de LANGMUIR est vérifiée pour les adsorptions spécifiques :

$$0,4 < x/m < 1,5 \text{ mg/g}$$

$$\text{ou bien } 0,90 < c_e < 4,90 \text{ mg/l}$$

$$0,28 \cdot 10^{-5} < c_e < 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ mole/litre}$$

VERIFICATION DES EQUATIONS DE FREUNDLICH ET LANGMUIR

Adsorption Spécifique $\frac{x}{m}$ (mg/g)	Concentration d'équilibre C_e (mg/l)	$\log \frac{x}{m}$	$\log C_e$	$\frac{x}{m C_e}$
0,2	0,50	1,301	1,699	0,400
0,3	0,70	1,477	1,845	0,428
0,4	0,90	1,602	1,954	0,444
0,6	1,40	1,778	0,146	0,428
0,8	2	1,903	0,301	0,400
1,	2,60	0	0,415	0,385
1,2	3,40	0,079	0,531	0,353
1,4	4,30	0,146	0,633	0,325
1,6	5,90	0,204	0,771	0,271
1,78	10	0,250	1	0,178
1,78	15	0,250	1,176	0,119
1,78	20	0,250	1,301	0,089

TABIEAU N° V
ETUDE DE L'EQUILIBRE

Temps h	C_i : Concentration initiale $C_i = 20$ mg/l m : masse $m = 0,222$ g C : concentration			$C_i = 2$ mg/l $m = 0,159$ g		
	C	x	x/m	C	x	x/m
2	13,70	0,315	1,42	1,43	0,028	0,176
4	12,60	0,370	1,66	1,20	0,040	0,252
6	12,30	0,385	1,73	1,03	0,048	0,302
8	12,20	0,390	1,76	0,97	0,051	0,320
10				0,90	0,055	0,346
12				0,90	0,055	0,346
12,5	12,	0,400	1,80			
16	11,90	0,405	1,82	0,88	0,056	0,352
20	12,	0,400	1,80			
24	12,	0,400	1,80	0,88	0,056	0,352
30	12	0,400	1,80			
44	12	0,400	1,80			
50				0,90	0,055	0,346
72	12	0,400	1,80	0,90	0,055	0,346
98				0,88	0,056	0,352

Fig.6: Vérification de l'équation de Freundlich.

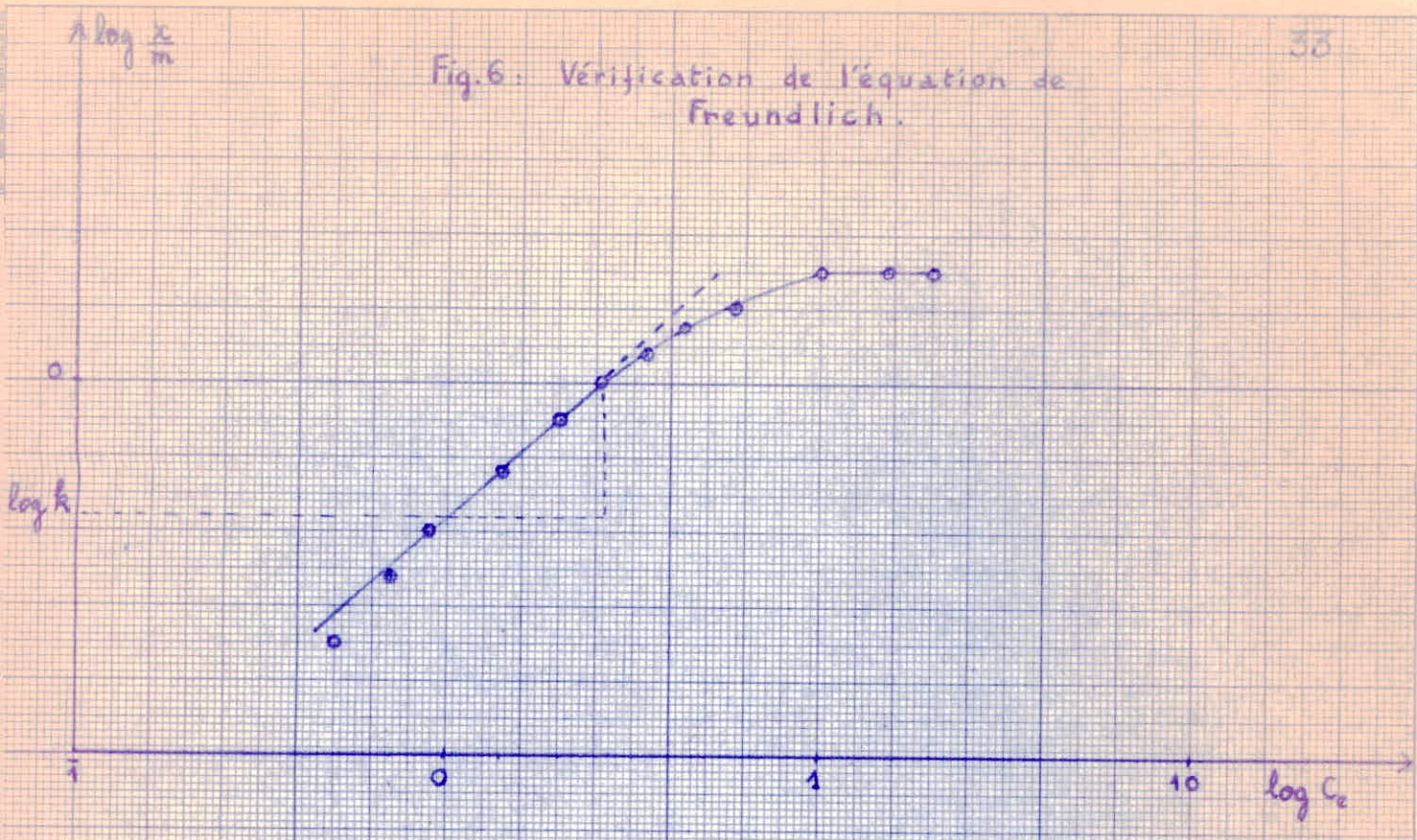
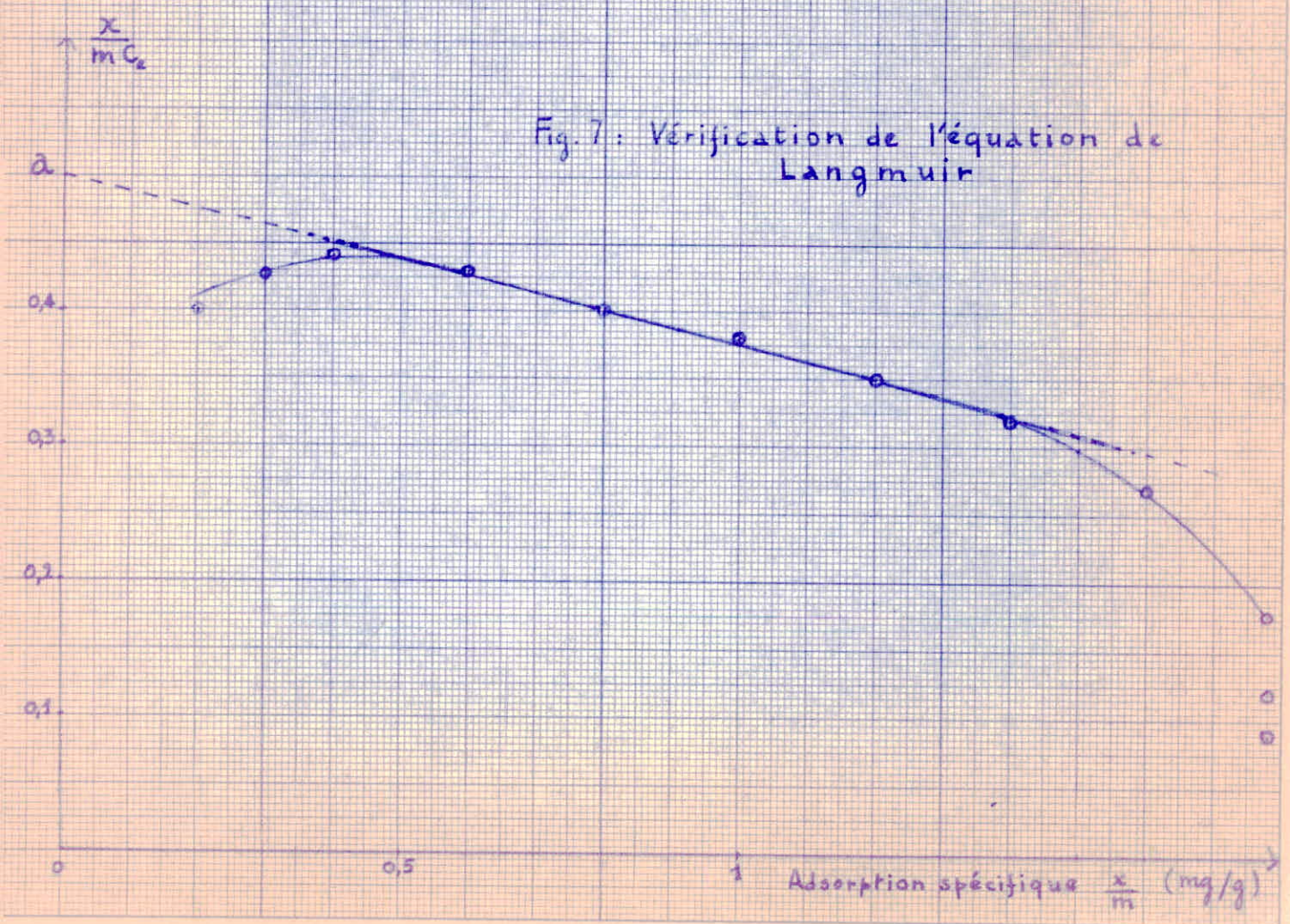


Fig.7: Vérification de l'équation de Langmuir



Calcul des constantes (figure 7)

$$a = 0,5$$

lorsque C_e est exprimée en mole/litre , la valeur de b sera :

$$b = \frac{0,5 - 0,35}{\frac{(1,2 - 0)}{319 \cdot 10^3}} = 3,99 \cdot 10^4$$

Equation de la courbe : pour

$$0,28 \cdot 10^{-5} < C_e < 1,54 \cdot 10^{-5} \quad \text{mole/l}$$

$x/m = \frac{0,5 C_e}{1 + 3,99 \cdot 10^4 C_e}$	x : mole
---	----------

e) Détermination de la surface spécifique du papier utilisé :
 Pour l'adsorption d'une couche monomoléculaire , nous avons admis que la molécule s'adsorbe "à plat" ; dans ce cas, la surface d'une molécule est égale à 135 \AA^2

Nombre de molécules par gramme de papier :

$$6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1,78}{319 \cdot 10^3} = 3,36 \cdot 10^{18} \quad \text{molécules}$$

La surface spécifique du solide sera :

$$\frac{135}{10^{20}} \cdot 3,36 \cdot 10^{18} = 4,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cette méthode demande confirmation, soit en utilisant un autre colorant dont la surface d'une molécule est connue, soit de l'azote (méthode B E T)

D -Désorption à 25°E :

a) Méthode :

On fait d'abord une adsorption, on détermine la concentration d'équilibre C_e , la quantité x_1 adsorbée sur le papier et l'adsorption spécifique x_1/m .

et on ajoute 10 ml d'eau

-On enlève 10 ml des 50 ml de la solution à l'équilibre: la nouvelle concentration de départ sera $0,8 C_e$; connaissant la quantité de bleu de méthylène au départ et à l'équilibre, par différence on obtient :

soit la quantité désorbée $q_1(+)$ par le papier lorsque la quantité à l'équilibre est plus grande que la quantité initiale.

soit la quantité adsorbée $q_1(-)$ par le papier lorsque la quantité à l'équilibre est inférieure à la quantité initiale. Lorsqu'il y a désorption, la nouvelle adsorption spécifique sera :

$$\frac{x_1 - q_1}{m}$$

-Ensuite on recommence avec une autre dilution ;

Exemple :

quantité initiale de B.M :		0,8 mg
concentration à l'équilibre :		8,88 ng/l
quantité à l'équilibre :	$C_e \frac{50}{1000}$	0,444 mg
quantité adsorbée par le papier		0,356 mg
adsorption spécifique :	$\frac{0,356}{0,2}$	1,78 mg/g

après dilution

quantité initiale de B.M dans la solution		0,355 mg
quantité à l'équilibre :	$7,22 \cdot \frac{50}{1000}$	0,361 mg
quantité désorbée par le papier :		0,006 mg
nouvelle adsorption spécifique :	$\frac{0,356 - 0,006}{0,2}$: 1,75 mg/g

Résultats : voir tableau n° VIII page (36)

En portant les valeurs de ce tableau sur la courbe d'adsorption figure(5) page 30, on constate que la désorption est réversible.

Conclusion : Il est peu probable que l'adsorption du bleu de méthylène sur le papier filtre soit une adsorption chimique.

TABLEAU N° VIII

RESULTATS DE LA DESORPTION A 25°

36

m: 0,200g

quantité initiale (mg)	concentration d'équilibre C_e mg/l	quantité dans la solution à l'équilibre (mg)	quantité desorbée (+) ou adsorbée (-)	quantité restant sur le papier X (mg)	X/m mg/g.
*					
2	33	1,65		0,35	1,75
1,32	26,2	1,31	- 0,01	0,380	1,80
1,048	21	1,05	0,002	0,358	1,79
0,840	16,7	0,835	- 0,005	0,363	1,82
0,668	13,7	0,685	0,017	0,346	1,73
0,548	10,5	0,525	- 0,023	0,369	1,85
*					
2	32,7	1,635		0,365	1,83
1,308	26,7	1,335	0,027	0,338	1,69
1,068	21,5	1,075	0,007	0,331	1,66
0,86	16,7	0,836	- 0,025	0,356	1,78
0,668	13,3	0,665	- 0,003	0,359	1,80
0,532	11	0,550	0,018	0,341	1,71
*					
0,8	8,88	0,444		0,356	1,78
0,355	7,22	0,361	0,006	0,350	1,75
*					
0,4	3,35	0,168		0,232	1,16
0,134	2,80	0,140	0,006	0,226	1,13
*					
0,3	2,40	0,12		0,18	0,90
0,096	2,15	0,108	0,012	0,168	0,84

* : ADSORPTION

E -Adsorption à 35°C :

-Détermination du temps nécessaire pour obtenir l'équilibre :

$$m = 0,2 \text{ g}$$

$$C_i = 2 \text{ ng/l}$$

TABLEAU IX

temps h	C mg/l	x(mg)	x/m
1	1,30	0,035	0,18
2	1,05	0,048	0,24
4	0,98	0,051	0,26
5	0,98	0,051	0,26
6	0,96	0,052	0,26
7	0,98	0,051	0,26

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ de quatre heures.

-adsorption

résultats : voir tableau X page 38

isotherme d'adsorption : figure (8) page : 39

D'après l'allure de l'isotherme obtenue , on peut penser qu'il y a formation de micelles. On sait qu'une élévation de température favorise l'état monodispersé . Or pour l'isotherme à 25°C , un palier correspondant à une couche monomoléculaire a été obtenu. D'autre part, d'après VALKO (11) : à une température de 25°C et en présence d'un sel qui réduit les forces électrostatiques qui s'opposent à l'agglomération des particules , le degré d'association pour le bleu de méthylène est de 1,8.

Sans la présence du sel, ce degré sera encore plus petit.

Il semblerait donc , que la partie en pointillé de l'isotherme à 35°C , figure (8) page 38 , n'a pas de signification.

Comment expliquer alors l'écart positif entre les 2 isothermes?

Une explication pourrait être la suivante :

pour calculer l'adsorption spécifique x/m , on part d'une certaine concentration initiale. Lorsque la fiole contenant l'adsorbant et l'adsorbat est placée dans le bain thermostatique à 35°C , une évaporation se produit , donc la concentration effective sera

TABLEAU N° X

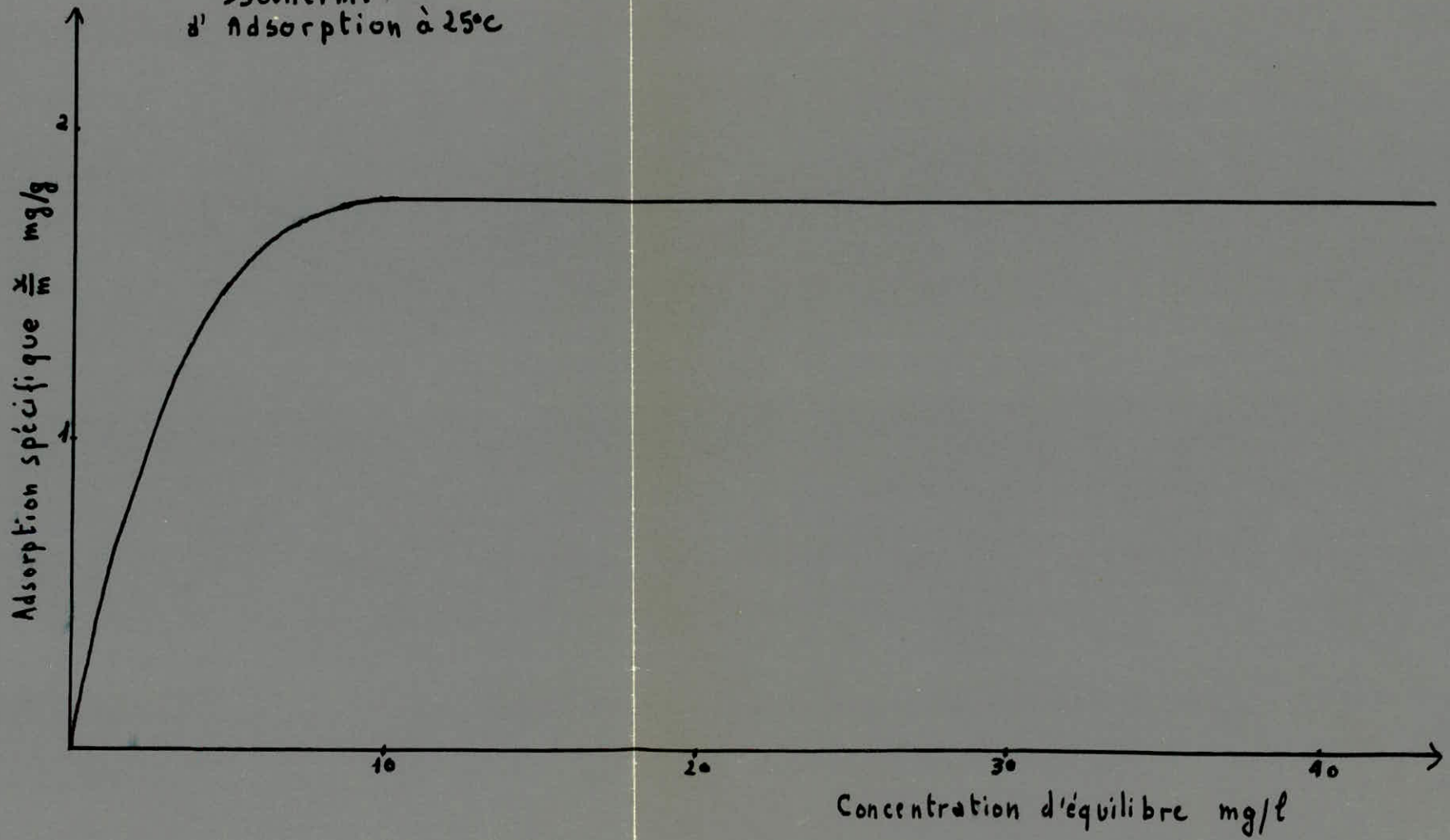
RESULTATS DE L'ADSORPTION A 35°

38

m = 0,200g

concentration initiale C_i mg/l	concentration d'équilibre C_e mg/l	quantité adsorbée X (mg)	X/m (mg/g)	concentration initiale C_i mg/l	concentration d'équilibre C_e mg/l	quantité adsorbée X (mg)	X/m (mg/g)
2	0,98	0,051	0,26		16,75	0,412	2,08
	1,73	0,113	0,57		17,00	0,400	2,00
4	1,82	0,109	0,55	25	20,00	0,250	1,25
	2,90	0,155	0,78		17,70	0,365	1,82
6	3,10	0,145	0,73		17,00	0,400	2,00
	3,60	0,220	1,10		20,80	0,460	2,30
8	3,70	0,215	1,08		20,75	0,482	2,31
	5,45	0,228	1,14	30	26,50	0,180	0,88
10	5,50	0,225	1,13		22,50	0,375	1,87
	6,00	0,250	1,25		22,00	0,400	2,00
12	6,26	0,287	1,44		25,50	0,475	2,38
	6,13	0,293	1,47		26,00	0,450	2,25
14	6,50	0,325	1,63	3,5	29,20	0,290	1,28
	6,50	0,325	1,63		27,00	0,400	2,00
15	8,13	0,343	1,72		28,00	0,350	1,75
	8,15	0,342	1,71		31,50	0,425	2,13
16	9,10	0,345	1,73		32,00	0,400	2,00
	9,00	0,350	1,75	40	33,00	0,350	1,75
17,5	10,63	0,343	1,72		31,50	0,425	2,12
	11,00	0,350	1,75		31,50	0,425	2,12
18	11,00	0,350	1,75		36,75	0,413	2,07
	13,00	0,350	1,75		36,75	0,413	2,07
	13,50	0,325	1,63	45	37,50	0,375	1,87
	12,50	0,375	1,87		35,20	0,490	2,45
20	16,50	0,180	0,88		35,20	0,490	2,45
	13,20	0,340	1,70	48	39,25	0,438	2,19
	13,20	0,340	1,70		42,70	0,365	1,82
24	16,13	0,394	1,97	50	39,00	0,550	2,75
					40,00	0,500	2,50

Isotherme
d'adsorption à 25°C



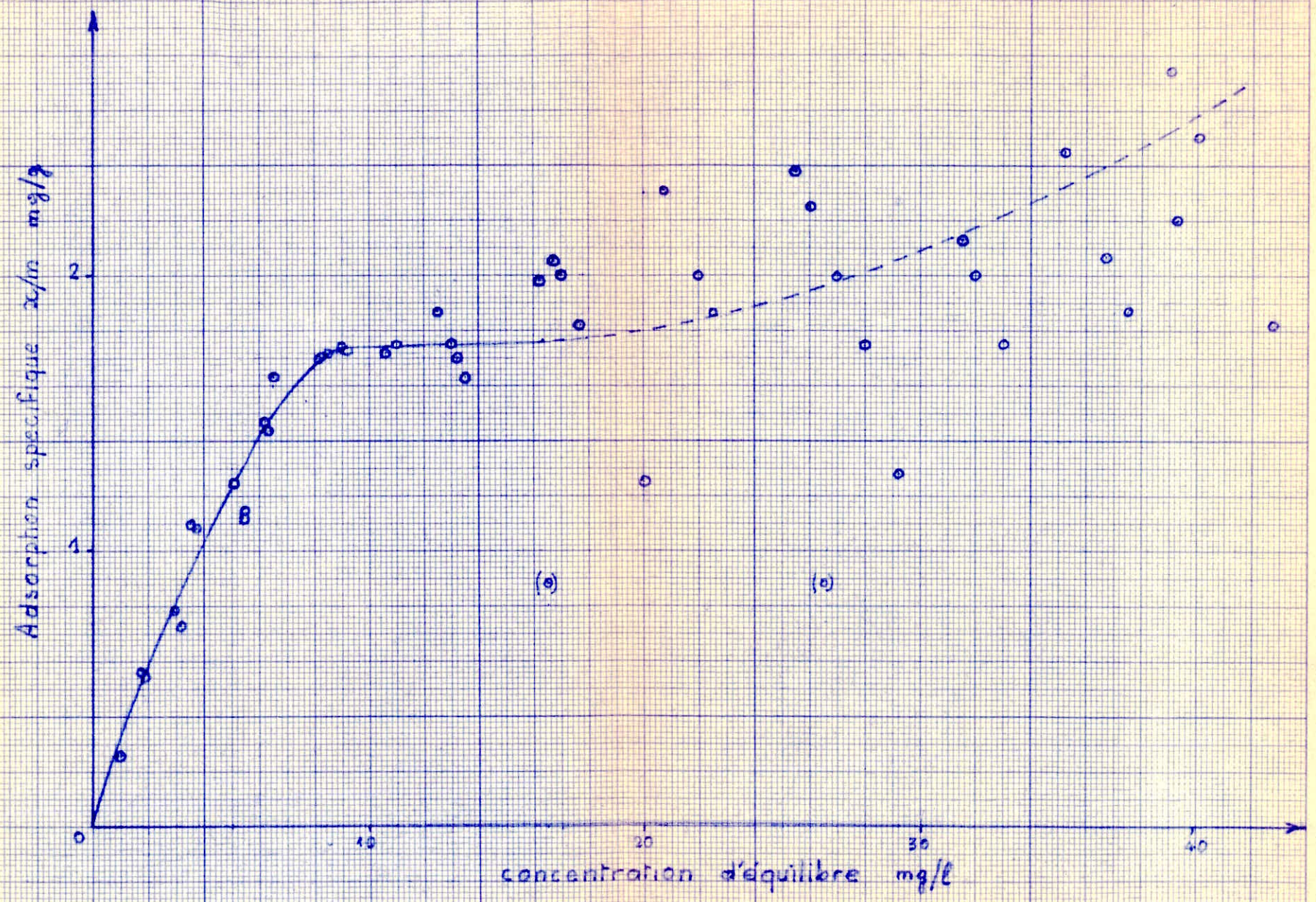


Fig. 8 Isotherme d'adsorption à 35°C

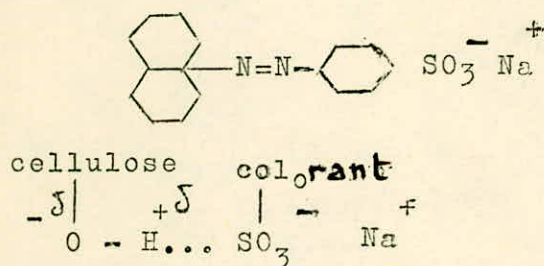
plus grande que la concentration initiale. L'équilibre étant atteint, pour analyser la solution d'équilibre, la fiole est agitée, la concentration d'équilibre sera donc plus faible (diluée par l'eau condensée sur les parois de la fiole). Comme la quantité x adsorbée est calculée par différence entre la concentration initiale et la concentration d'équilibre, cette quantité sera plus grande que la quantité effective adsorbée.

-Comparaison des deux isothermes :

L'adsorption diminue lorsque la température augmente : elle est exothermique, ce qui exclut l'adsorption par échange d'ions, phénomène athermique.

F -Type de liaisons :

On a vu que la liaison chimique et l'échange d'ions sont peu probables. D'autre part, il serait difficile de comprendre comment il peut y avoir formation de ponts d'hydrogène entre la cellulose et le cation coloré. Ce phénomène, par contre, est très fréquent pour les colorants anioniques, comme par exemple l'orangé II



L'affinité du colorant pour la cellulose sera attribuée aux forces de van der Waals.

CONCLUSION

-L'adsorption du bleu de méthylène sur le papier filtre WHATMAN n° 1 est un phénomène exothermique.

-Elle est réversible et se fait par des forces de van der Waals

-Pour une plus large gamme de concentration l'équation de LANGMUIR est plus applicable que celle de FREUNDLICH.

-La surface spécifique de l'adsorbant est environ de $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (ce résultat demande confirmation par une autre méthode).

- (1) EMSCHWILLER , G. "Chimie Physique" , tome 2, 2ème Ed., Presses Universitaires de France, Paris, 1961, pp 836-837.
- (2) POPIEL, W.J , notes et cours enseigné à l'Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1964-1965
- (3) BARTELL , HANSEN and FU , Journal of physical Chemistry, 1948 , 52 , 374
- (4) HAYWARD, D.O , and TRAPNELL, B.M.W. "Chimisorption", 2nd ed.; Butterworths, London ; 1964, pp 161-171
- (5) LEDERER, E, "Chromatographie en Chimie Organique et Biologique" Vol.1, tome 2, Masson, Paris, 1959, pp 41
- (6) PANNETIER , G, "Chimie Générale : Atomistique et liaisons chimiques" Masson , Paris , 1962, pp 317-339
- (7) EMSCHWILLER , G , "Chimie Physique", tome 2, 2ème Ed. , PUF , Paris , 1961, pp 842-844
- (8) LUDWIG , M, "Verfahren der Chemie Industrie", Georg Westermann Verlag , Berlin , 1963 , pp 129
- (9) TAYLOR , Chemistry and Industry , 1937 , 54 , 732
- (10) GALBRAITH , GILES, HALLIDAY, HASSAN, Mc ALLISTER, MACAULAY and MACMILLAN, Journal applied Chemistry , 1958 , 8 , 416-424
- (11) VALKO , Article in Alexander's Colloid Chemistry , 1946 , 6 , Reinhold.

