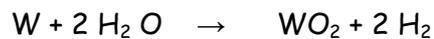


Chapitre 4. Phénomènes chimiques aux basses pressions.

On donnera un exemple : le cycle du tungstène chauffé en présence de vapeur d'eau. Si dans un tube de radio ou une lampe d'éclairage comportant un filament de tungstène, il subsiste des traces de vapeurs d'eau, vers 2600 K, la vapeur d'eau réagit sur le tungstène suivant la réaction :



A cette température, WO_2 est plus volatil que le tungstène. Il va donc s'évaporer et se diriger vers les parois de l'ampoule. En route, il rencontre les molécules d' H_2 qui se sont formées, et la température étant plus basse, il réagit avec elles pour donner du tungstène qui se dépose sur les parois de l'ampoule et de la vapeur d'eau qui recommence le cycle.

La rupture du filament intervient dans ces conditions beaucoup plus vite que par simple évaporation du tungstène dans le vide.

Adsorption

On désigne ainsi le phénomène de fixation des gaz par les solides. L'expérience montre que les solides, peuvent fixer des quantités considérables de gaz.

On distingue:

- 1) L'adsorption physique ou physiadsorption.
- 2) L'adsorption chimique ou chimiadsorption.

1) Adsorption physique :

On appelle ainsi l'adhérence de gaz en couches très minces à la surface d'un corps solide.

Lois principales de l'adsorption physique :

a) L'adsorption est un phénomène de surface : la masse de gaz adsorbée est proportionnelle à la surface et non au volume du solide. Dans le cas de corps poreux, la surface réelle d'adsorption peut être considérablement plus grande que la surface apparente.

Ex : Le charbon de bois a une surface active de $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ et le gel de silice de $500 \text{ m}^2 / \text{g}$. On admet cependant que les couches adsorbées sont monomoléculaires.

b) Les molécules gazeuses adsorbées sont fixées par des forces souvent importantes dites de London-Van der Waals (elles varient en $1/r^7$) où r représente la distance de la molécule adsorbée à la molécule adsorbante, d'où la difficulté d'expulsion de ces molécules.

c) L'adsorption est un phénomène exothermique avec existence d'une phase gazeuse, les lois du déplacement des équilibres s'y appliquent, ce qui veut dire que:

L'adsorption augmente quand la pression augmente;

L'adsorption augmente quand la température diminue; Ceci est parfaitement vérifié par l'expérience.

d) L'adsorption est un phénomène réversible.

e) Pour un solide donné et dans des conditions données, l'adsorption dépend beaucoup de la nature du gaz.

Isothermes et isobares d'adsorption:

On appelle isothermes d'adsorption les courbes expérimentales donnant la masse μ de gaz adsorbée par gramme de solide, en fonction de la pression et avec la température comme paramètre (figure. 2).

Freundlich a proposé la formule empirique:

$$\mu = \alpha P^{\frac{1}{n}} e^{-\frac{Q}{kT}}$$

Où α , n et Q dépendent des corps en présence.

Le paramètre n est de l'ordre de 2 à 5 et cela est assez bien vérifié dans le cas d'adsorbants très poreux (charbon de bois, gel de silice), ainsi que dans le cas des métaux.

On appelle isobares d'adsorption les courbes expérimentales donnant la quantité de gaz adsorbés en fonction de la température, avec la pression comme paramètre (figure. 3). D'après ce qui précède, on voit donc que pour éliminer les gaz adsorbés il faudra simultanément:

réduire la pression

augmenter la température

Remarque: L'équation de Freundlich n'indique pas l'existence d'une saturation de l'adsorbant.

Cependant cette saturation existe: Langmuir a montré qu'il ne peut s'adsorber au maximum que la quantité de gaz correspondant à une couche monomoléculaire. Il a proposé l'équation suivante, qui présente une saturation :

$$\mu \rightarrow a/b \text{ quand } P \rightarrow \infty \quad \mu = \frac{aP}{bP+1}$$

Cette formule est bien vérifiée pour les adsorbants tels que le verre ou le mica, ainsi que pour les adsorbants poreux dans le cas des fortes pressions (figure.4).

Adsorption des gaz par le verre :

La fixation des gaz par le verre se fait principalement par adsorption en surface.

On constate expérimentalement que :

- a) Les gaz fixés sont surtout H₂O (vapeur d'eau), ensuite CO₂ et en faibles quantités O₂, N₂, CO.
- b) Les quantités totales de gaz fixées dépendent de la composition chimique du verre.
- c) La composition des gaz fixés dépend aussi de la nature chimique du verre.

2) Adsorption chimique:

S'il y a une affinité chimique entre un solide et un gaz, il y aura fixation du second par le premier. Cette fixation met en jeu des forces de liaisons chimiques différentes des forces de Van der Waals et sont souvent plus grandes que ces dernières. Il faut noter qu'il existe une différence profonde entre le processus d'adsorption chimique et celui de l'adsorption simple : alors que cette dernière est d'autant plus efficace que la température est plus basse, l'adsorption chimique ne se produit pas à faible température et augmente par contre très vite avec cette dernière.

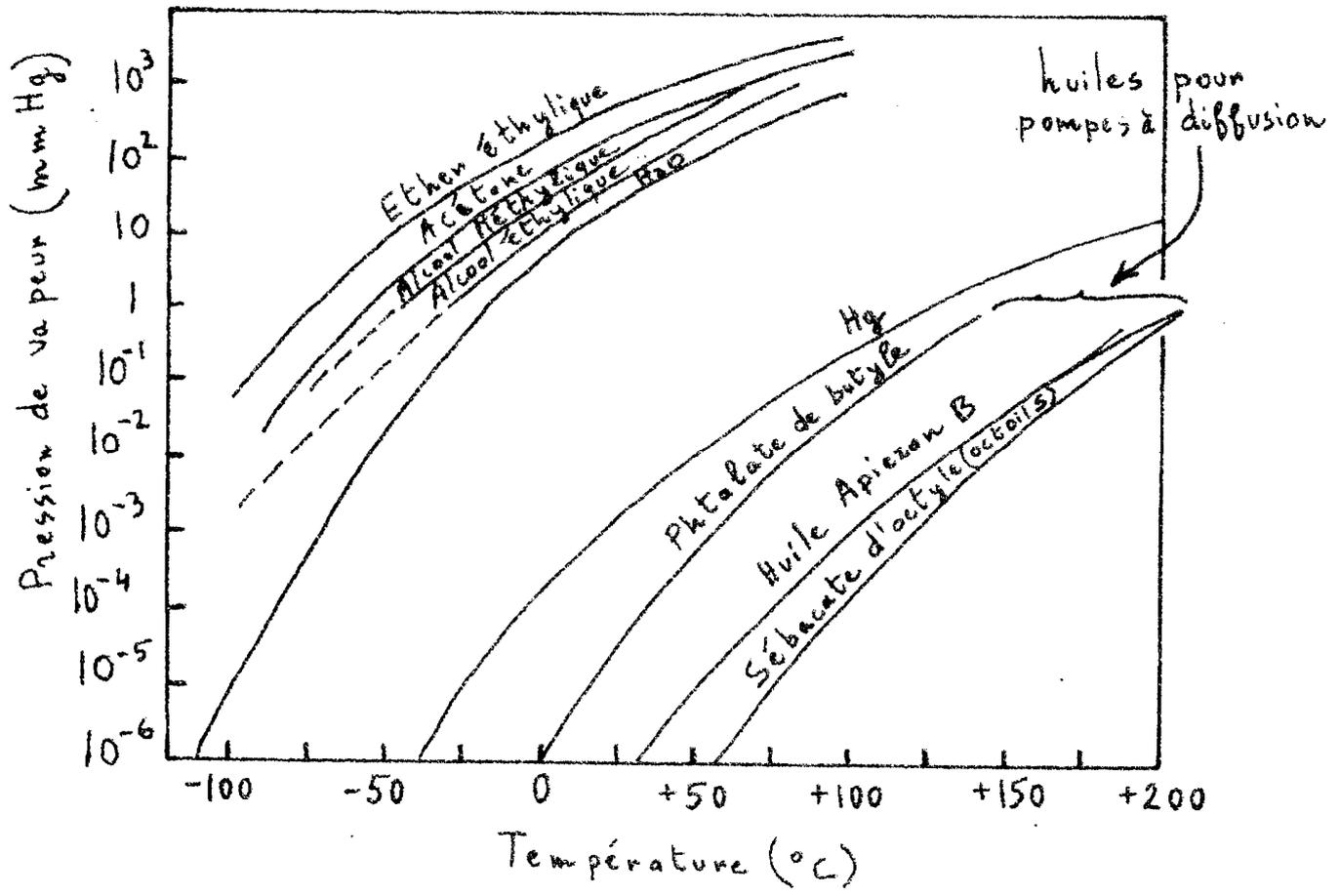


Figure. 1

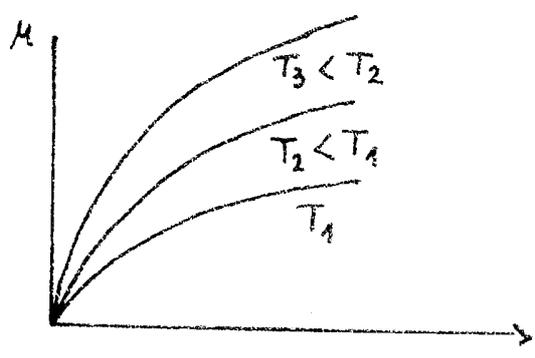


Figure. 2 Isothermes d'adsorption.

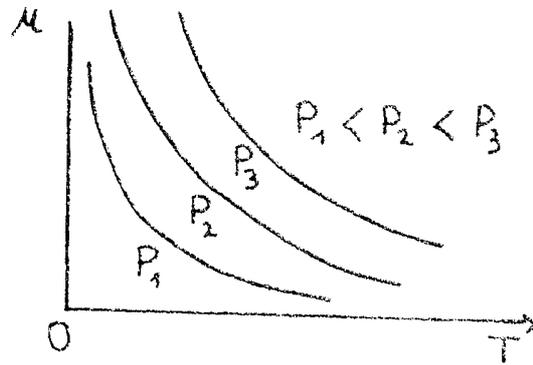


Figure. 3 Isobares d'adsorption.

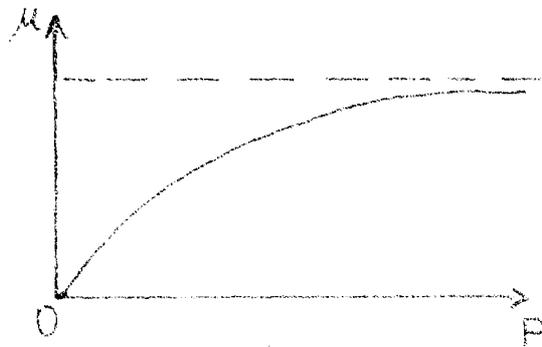


Figure. 4 Courbe de saturation de Langmuir.

Exercice 1:

1) Une enceinte isotherme de température T et de volume V contient N molécules d'un gaz à l'équilibre. Cette enceinte est percée d'un orifice de section S faible devant la surface de l'enceinte.

1) Déterminer le nombre N' de molécules quittant l'enceinte par unité de temps et de section de l'orifice.

2) Si l'orifice de l'enceinte débouche sur une enceinte identique isotherme de température T où l'on a fait le vide, calculer la variation du nombre de molécules en fonction du temps dans cette seconde enceinte (on désignera par τ la constante de temps).

3) En déduire la pression dans cette enceinte en fonction du temps.

4) Calculer le nombre de molécules dans la première enceinte en fonction du temps, si l'on maintient le vide dans la seconde enceinte.

A. N. Calculer la constante de temps τ lorsque l'enceinte a un volume de $V = 10$ l et contient du dioxygène à la température $T = 300$ K et est percée d'un orifice de section $S = 0.1$ mm².

Exercice 2:

Une enceinte est initialement remplie de vapeur d'eau à la pression de 1 mm Hg à la température $T = 300$ K. On refroidit une surface $S = 1$ cm² de sa paroi à la température de l'azote liquide 77 K ; à cette température la pression de vapeur saturante de l'eau est négligeable et toutes les molécules tombant sur la paroi froide y restent fixées. Quel est le temps nécessaire pour que la pression tombe à 10^{-1} mm Hg dans l'enceinte. $V = 10^{-3}$ m³ et $M = 18 \cdot 10^{-3}$ kg.