

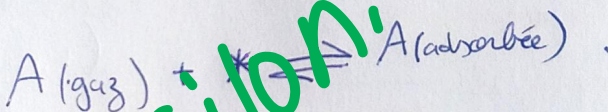
équilibre d'adsorption de langmuir :

$$\theta = \frac{\text{sites occupés}}{\text{sites totaux}}$$

Trustupsilon.com

$$K = \frac{K_a}{K_d}$$

cte
d'équilibre
d'adsorption.



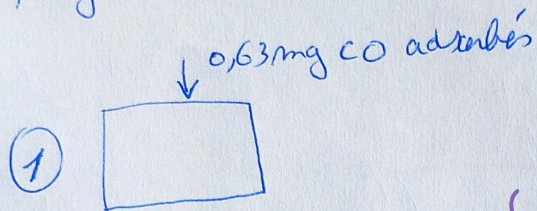
à l'équilibre :

$$\pi_{\text{ads}}^A = \pi_{\text{des}}^A$$

Trustupsilon.com

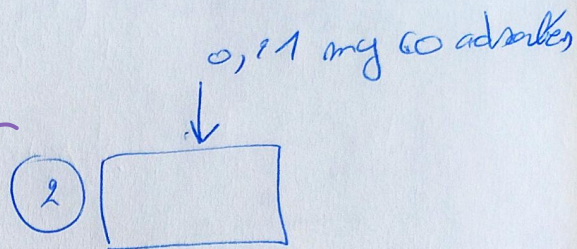
Übungsblatt 5 ^{gas}

Aufgabe 12 : CO-Adsorption



$$T = 300 \text{ K}$$

$$p = 36 \text{ kPa}$$



$$p = 4 \text{ kPa}$$

degré de couverture de la surface du solide dans les deux cas?
(adsorption de Langmuir (non dissociative)).

Nous supposons une adsorption de Langmuir non dissociative, ce qui signifie que le degré de couverture θ est donné par :

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p}$$

cte. d'adsorption la pression de CO

degré de

couverture de la surface

Le degré de couverture est aussi proportionnel à la masse adsorbée :

$$\theta = \frac{m}{m_{\max}}$$

masse maximale de CO pouvant être adsorbée

①
$$m_{\max} = \frac{m}{\theta} = \frac{0,63}{\theta_{36 \text{ kPa}}}$$

or, en appliquant la formule de langmuir :

$$Q_{36 \text{ kPa}} = \frac{K \times 36}{1 + K \times 36}$$

$$Q_{36} = \frac{0,63}{m_{\max}}$$

$$Q_{4 \text{ kPa}} = \frac{K \times 4}{1 + K \times 4}$$

$$Q_4 = \frac{0,21}{m_{\max}}$$

$$\frac{0,63}{m_{\max}} = \frac{K \times 36}{1 + K \times 36}$$

$$\frac{0,21}{m_{\max}} = \frac{K \times 4}{1 + K \times 4}$$

$$\frac{\frac{0,63}{m_{\max}}}{\frac{0,21}{m_{\max}}} = \frac{\frac{K \times 36}{1 + K \times 36}}{\frac{K \times 4}{1 + K \times 4}}$$

$$\Rightarrow \frac{0,63}{0,21} = \frac{K \times 36}{1 + K \times 36} \times \frac{1 + K \times 4}{K \times 4}$$

$$\Rightarrow 3 = \frac{K \times 36}{(1 + K \times 36)} \times \frac{(1 + K \times 4)}{K \times 4}$$

$$3 = \frac{36K(1 + K \times 4)}{4K(1 + 36K)} \Rightarrow 36K + 1 = 3 + 12K$$

$$36K - 12K = 2$$

$$24K = 2$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{12}$$

(9)

$$3 = \frac{36K(1+4K)}{4K(1+36K)}$$

Trustupilon.com

$$\Rightarrow 3(1+36K) = 8(1+4K)$$

$$1+36K = 3 + 12K$$

$$36K - 12K = 2$$

$$24K = 2$$

$$K = \frac{1}{12} \text{ kPa}^{-1}$$

Calcul de $m_{\max}$:

$$\frac{0,63}{m_{\max}} = \frac{K \times 36}{1 + K \times 36} \Rightarrow m_{\max} = \frac{0,63 \times (1 + K \times 36)}{K \times 36}$$

$$= \frac{0,63 \times \left(1 + \frac{1}{12} \times 36\right)}{\frac{1}{12} \times 36}$$

$$= \frac{0,63(1+3)}{3}$$

$$= \frac{0,63 \times 4}{3}$$

$$\Rightarrow m_{\max} = \underline{0,84 \text{ mg}}$$

$$\frac{0,21}{m_{\max}} = \frac{1K \times 4}{1 + 1K \times 4} \Rightarrow m_{\max} = \frac{0,21(1+4K)}{41K}$$

$$= \frac{0,21 \left(1 + 4 \times \frac{1}{12}\right)}{4 \times \frac{1}{12}}$$

$$= \frac{0,21 \left(1 + \frac{1}{3}\right)}{\frac{1}{3}}$$

$$= 0,28 \times 3$$

$$\Rightarrow m_{\max} = 0,84 \text{ mg.}$$

Détermination des degrés de couverture σ :

$$\sigma_3 = \frac{0,63}{0,84} = 0,75$$

$$\sigma_4 = \frac{0,21}{0,84} = 0,25$$

Conclusion:

à 36 KPa, 75% des nites accolés

à 41 KPa, 25% des nites accolés

13

Dans le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, deux espèces moléculaires A et B entrent en compétition pour les sites d'adsorption disponibles sur la surface du catalyseur.

Le degré de couverture totale θ_{tot} du catalyseur pour une adsorption de Langmuir non dissociative est donné par :

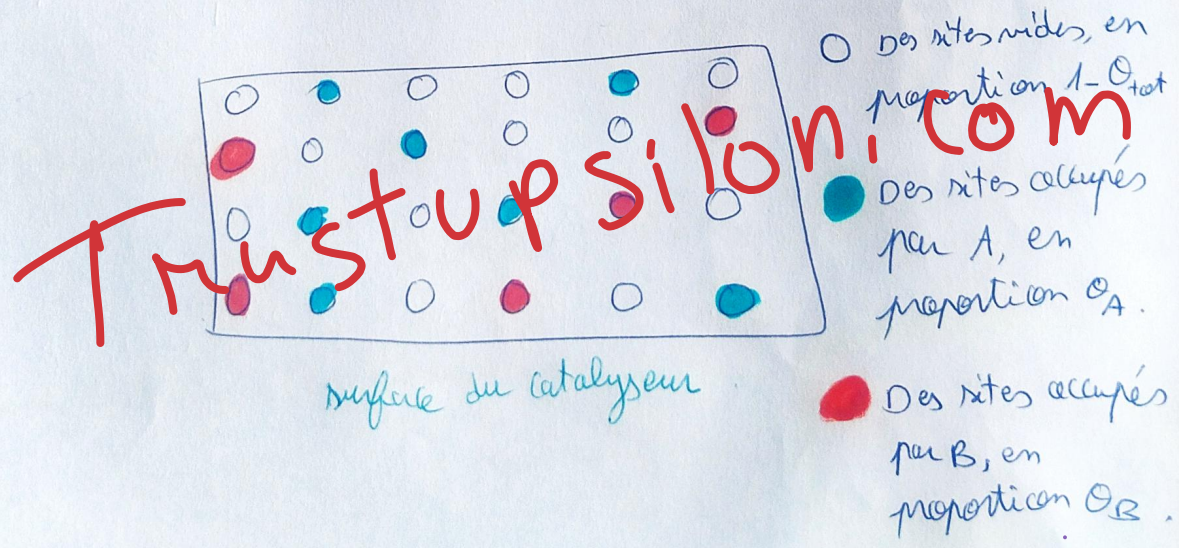
$$\theta_{tot} = \theta_A + \theta_B = \frac{K_A P_A + K_B P_B}{K_A P_A + K_B P_B + 1}$$

TrustupSilon.com

Montrez que :

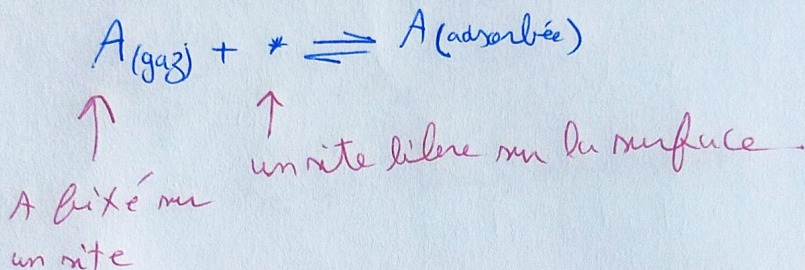
Probabilité qu'un site soit occupé par A $\rightarrow \theta_A = \frac{K_A P_A}{K_A P_A + K_B P_B + 1}$

$\theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A + K_B P_B + 1}$



on suppose que les molécules de gaz A et B interagissent avec la surface selon un équilibre chimique.

L'Adsorption de A suit la réaction suivante :



La vitesse d'adsorption de A est donnée par :

$$v_{ads}^A = k_a^A P_A (1 - \theta_{tot})$$

$\frac{d(A_{surf})}{dt}$ $\rightarrow$ cte de la vitesse d'adsorption de A.
 P_A : pression partielle du gaz A.
 $(1 - \theta_{tot})$: fraction de sites libres disponibles.

TrustupSilon.com

La vitesse de désorption suit la loi :

$$v_{des}^A = k_d^A \theta_A$$

$\uparrow$ cte de vitesse de désorption de A

à l'équilibre

$$v_{ads}^A = v_{des}^A$$

$$\Rightarrow k_a^A P_A (1 - \theta_{tot}) = k_d^A \theta_A$$

on définit la cte d'adsorption :

$$K_A = \frac{k_a^A}{k_d^A}$$

$$K_B = \frac{k_a^B}{k_d^B}$$

et on obtient: $\alpha_A = K_A P_A (1 - \alpha_{\text{tot}})$.

(même démarche) $\rightarrow \alpha_B = K_B P_B (1 - \alpha_{\text{tot}})$.

2. Détermination du degré de couverture total α_{tot} :

$$\alpha_{\text{tot}} = \alpha_A + \alpha_B$$

En remplaçant α_A et α_B par leurs expressions:

$$\alpha_{\text{tot}} = K_A P_A (1 - \alpha_{\text{tot}}) + K_B P_B (1 - \alpha_{\text{tot}})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = (K_A P_A + K_B P_B) (1 - \alpha_{\text{tot}})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = K_A P_A + K_B P_B - (K_A P_A + K_B P_B) \alpha_{\text{tot}}$$

$$\alpha_{\text{tot}} + (K_A P_A + K_B P_B) \alpha_{\text{tot}} = K_A P_A + K_B P_B$$

$$\alpha_{\text{tot}} (1 + K_A P_A + K_B P_B) = K_A P_A + K_B P_B$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{K_A P_A + K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

3. Détermination des expressions de α_A et α_B :

$$\alpha_A = K_A P_A (1 - \alpha_{\text{tot}}), \quad \alpha_B = K_B P_B (1 - \alpha_{\text{tot}})$$

Dans la donnée on a $\alpha_{\text{tot}} = \frac{K_A P_A + K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

(ou on le démontre
si elle n'est pas donnée).

$$\Rightarrow 1 - \alpha_{\text{tot}} = 1 - \frac{K_A P_A + K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\Rightarrow 1 - \theta_{\text{tot}} = \frac{1 + K_A P_A + K_B P_B - (K_A P_A + K_B P_B)}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$= \frac{1 + \cancel{K_A P_A} + \cancel{K_B P_B} - \cancel{K_A P_A} - \cancel{K_B P_B}}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\Rightarrow 1 - \theta_{\text{tot}} = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Remplaçons $1 - \theta_{\text{tot}}$ par son expression :

$$\theta_A = K_A P_A (1 - \theta_{\text{tot}})$$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Ces équations montrent comment A et B entrent en compétition pour la surface.

Si $K_A P_A \gg K_B P_B \Rightarrow \theta_A \gg \theta_B \Rightarrow \theta_A$ sera proche de 1 et

B sera peu adsorbé

Inversement, si $K_B P_B \gg K_A P_A$, alors θ_B sera dominant.