

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie chimique

Par

BOUHANK Antar

THÈME

**Etude de quelques modèles pour le calcul des densités
énergétiques des sites d'adsorption en utilisant la
chromatographie gazeuse inverse**

Soutenue le 30/11/2019 devant le Jury:

BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
BENCHEIKH Lahcène	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directeur
GUELLAL Messaoud	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examineur
SACI Rachid	Professeur	Univ. M. Bougara - Boumerdes	Examineur
RIDA Kamel	Professeur	Univ. M.S. Ben Yahia - Jijel	Examineur
ARRIS Sihem	MCA	Univ. S. Boubnider - Constantine 3	Examineur

Production scientifique

Publications internationales

- 1- **A. Bouhank** et L. Bencheikh, "*Theoretical modeling for calculation of the energy densities of adsorption sites using inverse gas chromatography*", Journal of Mathematical Chemistry, **57**, 2, pp. 599-608, 2019.
- 2- **A. Bouhank**, Y. Bellal et H. Serrar, "*Study of thin Films of Nickel Oxide (NiO) Deposited by the Spray Pyrolysis Method*", Journal of Chemistry, **12**, pp. 116-120, 2018.
- 3- Y. Bellal, **A. Bouhank**, H. Serrar, T. Tüken et G. Sığırcık, "*A Copper Oxide (CuO) Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method*", In MATEC Web of Conferences, **253**, p.03002, EDP Sciences, 2019.
- 4- H. Serrar, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, **A. Bouhank**, Y. Bellal et H. Merabti, "*Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis*", Thin Solid Films, 2019

Communications

- 1- **A. Bouhank** et L. Bencheikh, "*Modélisation et simulation numérique du reformage catalytique du n-hexane sur un catalyseur bi-fonctionnel en régime transitoire*", Premier séminaire national sur la simulation numérique dans les sciences appliquées (SNSA I-2016), le 15 Décembre 2016, Université 8 Mai 1945-Guelma, Algérie
- 2- **A. Bouhank** et L. Bencheikh, "*Computation Of The Energy Density Of The Adsorption Sites By Inverse Gas Chromatography*", First International Workshop on Chemical Engineering (IWCE'17), les 02 et 03 Décembre 2017, Université Ferhat ABBAS Sétif-1-Algerie.
- 3- **A. Bouhank**, H. Serrar et Y. Bellal, "*Chemical Synthesis and Characterization of nickel oxide as a semiconductor thin film and doping agent of titanium dioxide*",

International Conference on Materials Science (ICMS2018), du 12 au 14 Septembre 2018, Université Ferhat ABBAS Sétif-1-Algerie.

- 4- **A. Bouhank**, Y. Bellal, H .Serrar et A.Khiter, " *Study of Thin films of Nickel Oxide (NiO) Deposited by the Pyrolysis Spray Method* ", Science and Applications of Thin Films (SATF2018), du17 au 21 Septembre 2018, Cesme-Izmir, Turquie.
- 5- **A. Bouhank**, H.Serrar etY. Bellal ,"*Synthesis and characterization of Nickel oxide (NiO) thin films*", the 6th International Conference on Welding, Non Destructive Testing and Materials Industry (ICWNDTMI'18), les 07 et 08 Novembre 2018, Université 20 Août 1955 Skikda , Algérie.
- 6- Y.Bellal, **A. Bouhank**, H. Serrar, "*Elaboration and Characterization of Copper Oxide (CuO) Thin Films Deposited by the Spray Pyrolysis Method*" , International Conference on Materials Science(ICMS2018), du 12 au 14 Septembre 2018, université Ferhat ABBAS Sétif-1- Algerie.
- 7- H.Serrar, A.Bouabellou, **A. Bouhank**, Y.Bellal, A. Taabouch et A.R. Khantoul, "*Comparative Study Between The Effect Of H2O and Methanol On The Growth Of Copper Oxide(CuO) Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis*" , 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM2018 Conference), du 14 au 19 Octobre 2018, Crete, GREECE
- 8- Y.Bellal, **A. Bouhank**, H. Serrar, T. Tüken et G. Sığircık , "*A Copper Oxide(CuO) Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method*", International Conference on Materials Science and Manufacturing Engineering (MSME 2018), du 08 au 10 Novembre 2018,Paris France.
- 9- **A. Bouhank** et L. Bencheikh, "*Etude de quelques modèles pour le calcul des densités énergétiques des sites d'adsorption en utilisant la chromatographie gazeuse inverse*", Journée du Doctorant 2017 (JD'17), le 10 Mai 2017, Université Ferhat Abbas SETIF-1 Algérie

10- A. Bouhank et L. Bencheikh, "*Determination of adsorption energy distribution sites with langmuir-freundlich local adsorption isotherm*", Journée du Doctorant 2018 (JD'18), Le 23 Avril 2018, Université Ferhat ABBAS Sétif-1- Algérie

DEDICACE

A mes parents,

A ma femme et A mes enfants

Remerciements

*Avant tout, je voudrais rendre hommage à la mémoire du Professeur **Brahim DJELLOULI**. Qu'Allah le bénisse et lui accorde toute sa miséricorde.*

*Ce travail de recherche a été mené au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 sous la direction du Professeur **Lahcène BENCHEIKH***

*Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Lahcène BENCHEIKH**, qui m'a guidé tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur **Mokhtar BOUTAHALA** de l'Université Ferhat Abbas Sétif – 1 d'avoir accepté de présider le Jury. Je ne manquerais pas bien sûr de remercier aussi les Professeurs **Rachid SACI** de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes, **Messaoud GUELLAL** de l'Université Ferhat Abbas Sétif - 1 et **Kamel RIDA** de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel ainsi que Mme **Sihem ARRIS** Maître de Conférences Classe A de l'Université Salah Boubnider de Constantine 3 d'avoir bien voulu évaluer mon travail.*

*J'exprime mes remerciements au Professeur **Lahcène CHORFI** de l'Université Badji Mokhtar de Annaba Pour son aide et ses précieux conseils dans la résolution de l'équation intégrale.*

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues de bureau Youcef, Hacene, ainsi que mes collègues de l'UDCMA et à tous ceux que j'ai pu côtoyer pendant toutes ces années.

Je tiens à remercier vivement mes parents et ma femme de m'avoir supporté durant toutes ces années.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin dans la réalisation de ce travail.

Table de matière

Introduction générale	1
Chapitre I - Quelques généralités sur l'adsorption	4
I.1- Notion d'énergie de surface	4
I.2- Interactions intermoléculaires	5
I.3- L'hétérogénéité énergétique de la surface d'un solide	6
I.4- Adsorption	7
I.4.1- La physisorption	8
I.4.2- La chimie-sorption	8
I.5- Les isothermes d'adsorption	9
I.6- La surface spécifique	11
I.7- Isotherme de Henry	12
I.8- Isotherme de Langmuir	12
I.10- Isotherme de Toth	14
I.11- Isotherme de Sips	14
I.12- Isotherme de Redlich-Peterson	15
I.13- Isotherme de Jovanovic	15
I.14- Isotherme de Radke-Prausnitz	15
I.15- Isotherme BET	16
Chapitre II - Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse	17
II.1- Introduction	17
II.2- Appareillage	17
II.2.1- Gaz vecteur	18
II.2.2- La colonne	18
II.2.3 - L'injecteur	19
II.2.4 - Le détecteur	19
II.3 - Grandeurs chromatographiques	19
II.3.1 - Le chromatogramme	19
II.3.2 -Le temps mort	20
II.3.3 -Le temps de rétention	20
II.3.4 -Le temps de rétention réduit	20
II.3.5 -Le volume de rétention	20
II.3.6 -Le facteur de rétention	20
II.4 - Chromatographie Gazeuse Inverse (C.G.I.)	21

Chapitre III- Formulation mathématique du problème et résolution.....	26
III.1 Adsorption sur une seule surface énergétiquement homogène.....	26
III.2 Adsorption sur une seule surface énergétiquement hétérogène.....	26
III.3 Quelques exemples de solutions approchées	28
III.4 Solution exacte du problème.....	33
III.5 Dérivation de la solution exacte de Jagiello	34
III.6 Estimation de la distribution des énergies à l'aide des données expérimentales	36
Chapitre IV- Résolution analytique du problème	38
IV.1 Dérivation de la solution exacte par la méthode de Jagiello	38
IV.2 Dérivation de la solution exacte en utilisant la transformée de Stieltjes	41
IV.2.1 Transformée de Stieltjes	41
IV.2.2 Application de la transformée de Stieltjes	41
IV.2.3 Cas de l'isotherme globale Freundlich	42
IV.2.3.a Méthode de Sips.....	42
IV.2.3.b Méthode de Jagiello.....	43
IV.2.4 Cas de l'isotherme globale Freundlich généralisée	44
IV.2.4.a Méthode de Sips.....	44
IV.2.4.b Méthode de Jagiello.....	45
IV.2.5 Cas de la deuxième isotherme globale de Freundlich	46
IV.2.5.a Méthode de Sips.....	46
IV.2.5.b Méthode de Jagiello.....	47
IV.3 Isotherme d'adsorption locale de Sips.....	48
IV.3.a Méthode de Sips.....	48
IV.3.b Méthode de Jagiello.....	51
Chapitre V- Résolution Numérique du Problème.....	54
V.1 Méthodes Numériques Générales de Résolution	54
V.2 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Langmuir-Freundlich	56
V.3 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Toth et Freundlich Généralisé.....	58
V.4 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Sips.....	60
V.5 Sensibilité de la solution au paramètre δ	61
Conclusion générale.....	63
Références.....	65
Annexe 1	69
Annexe 2	72

Annexe 3	74
Annexe 4	77
Annexe 5	79

Liste des figures

Fig. I.1 Les arrangements les plus favorables.....	5
Fig. I.2: Type de distribution des énergies d'adsorption	7
Fig. I.3 : les différentes régions d'une isotherme d'adsorption.....	8
Fig. I.4.a : Représentation de l'isotherme d'adsorption de type I.....	9
Fig. I.4.b : Représentation de l'isotherme d'adsorption de type II	10
Fig. I.4.c : Représentation de l'isotherme d'adsorption de type III	10
Fig. I.4.d : Représentation de l'isotherme d'adsorption de type IV	11
Fig. I.4.e : Représentation de l'isotherme d'adsorption de type V	11
Fig. I.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir	13
Fig. I.6 : Isotherme d'adsorption de B.E.T	16
Fig. II.1 Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	18
Fig. II.2 Grandeurs caractéristiques d'un chromatogramme	19
Fig. II.3 Exemple de temps de rétention des chaînes de n-alcanes.....	21
Fig. II.4 Différence entre CPG et CPG inverse	21
Fig. II.5 Chromatogramme obtenus par CGI-DI	22
Fig. II.6 l'allure des chromatogrammes en fonction du volume de sonde injectée	23
Fig. II.7 Isothermes d'adsorption et forme des pics chromatographiques.....	24
Fig. II.8 Détermination des aires d'adsorption et de désorption par l'analyse frontale.....	24
Fig. III.1 -Représentation schématique d'une surface hétérogène.....	26
Fig. III.2 : représentation schématique de l'isotherme de Langmuir.....	27
Fig. III.3 représentation schématique de l'A.C	28
Fig. III.4 : Représentation schématique des fonctions $\theta_{l,A.C}(\varepsilon_c, P_c)$ et $\theta_l(\varepsilon, P)$	29
Fig. III.5 : représentation schématique de l'approximation A.C.A	30
Fig. III.6a Comparaison entre A.C et A.C.A	31
Fig. III.6b Comparaison entre A.C, et A.C.A.mod.....	31
Fig. III.7 : représentation de l'approximation A.C.A modifiée	32
Fig. III.8 Représentation des isothermes LOGA et Langmuir.....	32
Fig. III.9 Représentation de la fonction en cloche	35
Fig. IV.1 : Représentation de la fonction en cloche.....	39
Fig. IV.2 Représentation de la fonction de distribution des énergies pour le second cas	46

Fig. IV.3 : Représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie	48
Fig. IV.4 : Représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie	52
Fig. IV.5 : Représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie	53
Fig. V.1 : Représentation des solutions instable et exacte	55
Fig. V.2 Effet du paramètre sur la régularisation de la solution	56
Fig. V.3 Représentation de la solution régularisée (1er Cas avec $n=0.8$)	57
Fig. V.4 Représentation de la solution régularisée (2ème Cas avec $n=0.8$)	58
Fig. V.6 Représentation de la solution régularisée dans le cas de Toth	59
V.4 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Sips	60
Fig. V.8 Représentation de la solution régularisée dans le cas de l'isotherme de Sips	61
Fig. V.8: Sensibilité de la solution au paramètre δ	62

Nomenclature

Symboles romans

A	Une constante
b_{2n}, b_p^q	Coefficients
B_n	Les nombres de Bernoulli
c	Une constante
C_n	Un coefficient
e	Bruit gaussien
F_c	Débit du gaz vecteur dans la colonne (ml/min)
j	Facteur de James-Martin
k	La constante de Boltzmann ($J K^{-1}$)
K_{ad}	La constante cinétique d'adsorption (s^{-1})
K_{de}	La constante cinétique de désorption (s^{-1})
K_H	La constante de Henry (atm)
K_F	La constante de Freundlich
K	La constante d'équilibre d'adsorption
m	La masse d'une molécule (g)
M	La masse molaire (g/mol)
n	Paramètre caractérise l'hétérogénéité du système d'adsorption
N	Nombre d'Avogadro (mol^{-1})
N_m	La quantité absorbée dans la monocouche (mol)
P	La pression (kPa)
P_A	La pression partielle du gaz (kPa)
P_c	La pression caractéristique (kPa)
P_s	La pression partielle à la saturation (kPa)
R	La constante des gaz parfaits ($J mol^{-1} K^{-1}$)
R'	La distance entre les deux molécules (Å)
S_0	La partie de la surface inoccupée (m^2)
S_1	La partie de la surface occupée par une seule couche (m^2)
T	La température (K)
t_0	Le temps de l'injection (s)
t_m	Le temps mort (s)
t_r	Le temps de rétention (s)
t_r'	Le temps de rétention réduit (s)
V_N	Volume net de rétention (m^3)
V_m	Volume des molécules adsorbées pour former une monocouche (m^3)
$V(P, T)$	La quantité adsorbée (mol)
W, W_h	Largeur du pic et largeur du pic à mi-hauteur (s)
x, X	L'énergie adimensionnelle
y, Y	La pression adimensionnelle

Symboles grecs

α	Paramètre caractérise l'hétérogénéité du système d'adsorption
α_1	La polarisabilité de la molécule 1 ($s^4 A^2 kg^{-1}$)
α_2	La polarisabilité de la molécule 2 ($s^4 A^2 kg^{-1}$)
β	Une constante
δ	Paramètre de régularisation
ε	Energie d'adsorption (kJ/mol)
ε_0	Constante diélectrique du vide ($F m^{-1}$)
ε_c	Energie d'adsorption caractéristique (kJ/mol)
ε_{\min}	Énergies d'adsorption minimale (kJ/mol)
ε_{\max}	Énergies d'adsorption maximale (kJ/mol)
θ	Le taux de recouvrement du site
θ_ℓ	Isotherme d'adsorption locale
μ_1	Le moment dipolaire de la molécule 1(debye)
μ_2	Le moment dipolaire de la molécule 2(debye)
ρ	La densité de la phase condensée
σ	Coefficient de condensation
$\phi(x)$	La fonction adimensionnelle de distribution des énergies
$\chi(\varepsilon)$	La fonction de distribution des énergies($\mu mol./(kJ/mol)$)

INTRODUCTION GENERALE

Durant la période 1903 - 1906, le chimiste du pétrole américain David T et le botaniste russe Mikhail Tswett découvrent la chromatographie [1]. Cependant, Tswett [2] est le premier qui a utilisé le terme chromatographie et reconnaître les interactions de sorption-désorption des processus chromatographiques dans ses expériences originales. Depuis ce temps-là, une famille très sophistiquée de techniques chromatographiques a été mise au point pour les études physico-chimiques et analytiques. Le principe de cette dernière repose sur l'entraînement d'un échantillon dissous dans une phase mobile à travers une phase fixe (stationnaire) placée à l'intérieur d'une colonne. Cette phase fixe retient les substances contenues dans l'échantillon selon l'intensité des forces d'interactions de faible énergie. Différents types de chromatographie existent selon la nature de la phase mobile. On a la chromatographie gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide et liquide-solide.

L'obtention des informations cinétiques et la détermination de quantités thermodynamiques à partir d'équilibres de sorption conduit à la découverte d'une nouvelle technique basée sur la chromatographie. Cette technique est connue sous le nom de Chromatographie en phase Gazeuse Inverse (C.G.I.). Elle a été utilisée, pour la première fois, durant les années 1940. Les travaux antérieurs ont été axés sur la caractérisation de matériaux catalytiques tels que le charbon actif, la silice et l'alumine. À ce jour, la technique C.G.I. est devenue une méthode bien établie pour diverses utilisations (composés inorganiques, catalyseurs, nanotubes de carbone les polymères, produits pharmaceutiques ...). La CGI est utilisée pour la détermination de l'isotherme d'adsorption et la distribution des énergies.

Le problème de la caractérisation de l'hétérogénéité énergétique de la surface de la phase solide se formule très souvent sous la forme d'une équation intégrale de premier type. Cette équation comprend un noyau qui caractérise le modèle d'adsorption locale, une fonction de distribution des énergies ainsi que l'isotherme d'adsorption globale. La résolution directe de cette équation présente un inconvénient majeur qui est celui de la stabilité de la solution. Ce problème de stabilité est caractéristique de ce type d'équation.

Dans le domaine de la CGI, plusieurs travaux se sont intéressés à la résolution de cette équation qui s'appuie sur un choix spécial du noyau qui est le modèle de Langmuir. Certains de ces travaux sont basés sur une approximation du noyau de l'équation intégrale. On citera, en premier, l'Approximation de la Condensation (A.C) qui consiste à supposer qu'une partie

de la surface est entièrement recouverte et l'autre partie non recouverte. Cette approximation a été utilisée, pour la première fois, par Roginsky [3] en 1944. Elle a été ensuite reprise et développé par Harris [4] en 1968. En 1965, J. P. Hobson [5] donne une modification de la méthode de la A.C par une approximation plus complexe. Elle consiste en une combinaison d'une fonction linéaire avec une fonction en escalier. Cette approche est connue sous le nom d'Approximation de Condensation Asymptotique(A.C.A). La partie linéaire consiste en un recouvrement progressif de la première partie de la surface. La méthode d'A.C.A présente un avantage d'être dans la région de Henry (l'isotherme d'adsorption locale correspond à l'isotherme de Langmuir à faible pression). Cerofolini [6] remarque que la distribution des énergies est non centrée sur la valeur correcte de l'énergie d'adsorption. Pour régler ce problème, Nederlof [7] a modifié la valeur de la pente de la partie linéaire. Cette modification a recentré l'approximation de A.C.A. Nederlof a proposé une deuxième approximation de l'isotherme d'adsorption locale [7]. Cette approximation est connue sous l'abréviation LOGA (LOGarithmic symmetrical local isotherm Approximation). Cette dernière donne une meilleure précision comparée aux approximations A.C et A.C.A.

En 1991, Jagiełło [8] donne la première solution locale exacte de l'équation intégrale. Cette dernière est basée sur l'utilisation directe de l'isotherme locale de Langmuir . La solution est donnée sous forme d'une série de dérivées impaires, par rapport à l'énergie, de l'isotherme globale. Dans la solution proposée par Jagiełło, les cas discutés précédemment peuvent être retrouvés comme des cas particuliers.

Il est intéressant de noter qu'une autre méthode de résolution de l'équation a été proposée par Sips [9,10]. Celle-ci est basée sur l'utilisation de la transformée de Stieltjes.

Dans ce travail, nous allons considérer un cas d'isotherme d'adsorption locale plus générale, à savoir l'isotherme d'adsorption de Langmuir générale. Cette isotherme générale prend en charge différents cas particuliers d'isothermes locales. Nous citerons par exemple les isothermes locales de Langmuir-Freundlich, Toth et Freundlich Généralisé. Nous traiterons aussi le cas d'un autre modèle d'adsorption locale qui est connue sous le nom d'isotherme de Sips. Nous utiliserons la même idée que celle de Jagiełło [8] ainsi que la méthode de la transformée de Stieltjes et la résolution directe de l'équation intégrale qui s'appuie sur la réduction de l'équation intégrale en un système d'équations algébriques.

INTRODUCTION GENERALE

Dans le premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur l'adsorption. Dans le deuxième chapitre nous exposerons quelques notions relatives à la chromatographie en phase gazeuse directe et inverse. Le troisième chapitre est consacré à la formulation mathématique du problème ainsi que la présentation des différentes méthodes de résolution proposée par les auteurs cités ci-dessus. Le chapitre quatre portera sur la résolution du problème posé par les méthodes de Jagiello et de la transformée de Stieltjes. Une comparaison entre les résultats obtenus par ces deux méthodes sera faite. Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présenterons la troisième méthode de résolution du problème qui est basée sur la discrétisation de l'équation intégrale en un système d'équations algébriques. Nous exposerons le problème de stabilité qui est posé par cette méthode de résolution directe et nous donnerons des solutions pour contourner cette difficulté. Nous terminerons par une conclusion dans laquelle on rappellera les différents résultats obtenus et nous proposerons quelques perspectives.

CHAPITRE I

QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.1- Notion d'énergie de surface

L'énergie d'une surface est l'énergie nécessaire pour briser les liaisons moléculaires entre les molécules de la surface solide et le fluide, donc c'est une force qui existe au niveau de l'interface de deux milieux différents.

En faisant l'hypothèse que les interactions entre les molécules adsorbées, sur les sites voisins à la surface, sont négligeables, la pression P , à l'équilibre, (la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption) est reliée à l'énergie d'adsorption ε_c et au taux de recouvrement θ ($0 \leq \theta \leq 1$) de la surface par la relation suivante [11] :

$$P = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \frac{K_{de}}{\sigma} \exp\left(\frac{-\varepsilon_c}{RT}\right) \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{I.1})$$

avec

m : La masse d'une molécule,

k : La constante de Boltzmann,

K_{de} : La constante cinétique de désorption

T : La température,

σ : Coefficient de condensation (défini comme la fraction du nombre de molécules frappant la surface et possédant l'énergie d'activation nécessaire pour être adsorbées)

R : La constante des gaz parfaits.

L'équation précédente peut être réécrite sous la forme suivante :

$$P = K \exp\left(\frac{-\varepsilon_c}{RT}\right) \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{I.2})$$

où

$K = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \frac{K_{de}}{\sigma}$ est définie comme étant la constante d'équilibre d'adsorption.

A la pression caractéristique P_c qui correspond à une probabilité de recouvrement du site égale à $\theta = \frac{1}{2}$, l'énergie d'adsorption caractéristique ε_c prend alors la forme :

$$\varepsilon_c = -RT \ln\left(\frac{P_c}{K}\right) \quad (I.3)$$

Dans le cas d'une adsorption locale du type de Langmuir la constante K est donnée comme suit [12]:

$$K = (1.76 \times 10^4)(MT)^{\frac{1}{2}}$$

Elle est reliée à la masse molaire M et à la température .

I.2- Interactions intermoléculaires

Les atomes, dans un solide, sont soumis à différentes forces qui assurent leur adhérence. Mais, à la surface, il y a une couche limite entre la surface du solide et le milieu extérieur qui est considérée comme l'interface fluide-solide. La résultante des forces dans cette zone n'est pas nulle et l'adsorption des molécules gazeuses (ou liquides) provenant du milieu avoisinant compense ces forces. L'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit spontanément à la surface des solides. Ce phénomène fait intervenir des interactions intermoléculaires qui sont de type Van der Waals. Ce sont des forces de surface séparées en deux types : dispersives (forces de London) et spécifiques (forces de Keesom et Debye). Il y a aussi d'autres interactions de type acide / base, liaisons Hydrogène, ioniques, etc...

Les interactions de Van der Waals se décomposent principalement en trois termes qui représentent les interactions de Keesom, Debye et London.

- Les forces de Keesom : Ce sont des interactions de type dipôle/dipôle. Elles se produisent entre les molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent. Les arrangements les plus favorables sont schématisés de ci-dessous :

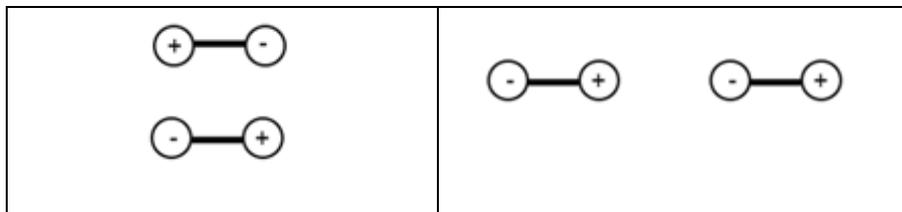


Fig.I.1 Les arrangements les plus favorables

Pour deux molécules, l'énergie moyenne d'orientation est donnée par [13]:

$$V_{Kee} = -\left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{3kTR^3} \quad (I.4)$$

CHAPITRE I
QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide

μ_1, μ_2 moments dipolaires des deux molécules

R' : La distance entre les deux molécules

- Les forces de Debye : Ce sont des interactions qui existent entre une molécule neutre polaire et une molécule neutre non polaire. (dipôle/dipôle induit). Le potentiel d'interaction qui dépend du moment dipolaire μ_2 de la molécule 1 et de la polarisabilité α_2 de la molécule 2 [14] s'écrit :

$$V_{Deb} = - \left(\frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha_2}{R'^6} \quad (I.5)$$

- Les forces de London : Ce sont des interactions de dispersion qui existent entre deux dipôles induits dont le potentiel s'écrit [15]:

$$V_{Lon} = - A \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R'^7} \quad (I.6)$$

où A est une constante qui comprend plusieurs paramètres tels que la fréquence électronique d'absorption, la constante de Planck, la polarisabilité électronique et la distance entre les molécules.

I.3- L'hétérogénéité énergétique de la surface d'un solide

L'hétérogénéité énergétique de la surface d'un solide est généralement liée à plusieurs paramètres, tels que la nature chimique de la surface, les défauts de structure de la surface du solide qui sont liés au vécu du solide depuis sa fabrication (traitements thermiques, refroidissement, etc....) jusqu'à son état final où le solide est analysé (échantillonnage stockage, etc.....), la densité des groupements fonctionnels ainsi que les molécules polluantes adsorbées à la surface du solide [16].

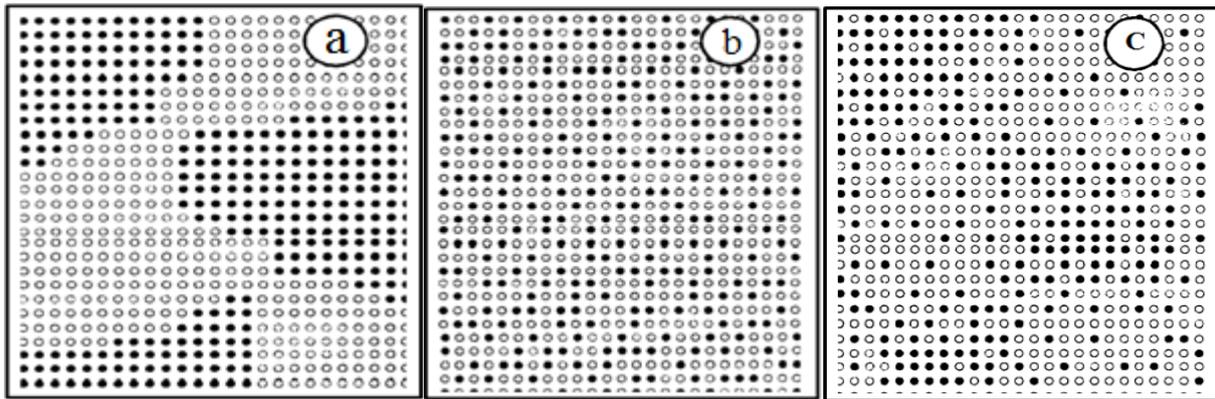


Fig.I.2 Type de distribution des énergies d'adsorption

La figure ci-dessus représente deux types de distribution des énergies d'adsorption qui sont marqués avec des cercles pleins et vides. Le 1^{er} type est proposé par Ross et Olivier [17] où ils considèrent que la surface du solide (énergétiquement hétérogène) est composée d'un nombre fini de zones homogènes de dimension finie, où chaque zone est caractérisé par une énergie d'adsorption propre et sa dimension qui est largement supérieure à celle qui correspond à la molécule adsorbée. Ce type est dit patchwork (Fig.1.2a). Le deuxième modèle, proposé par Hill [18], suppose que les sites d'adsorption sont énergétiquement répartis sur la surface du solide de manière aléatoire, avec une probabilité d'adsorption sur un site actif constante quel que soit l'endroit où est situé le site sur la surface (Fig.I.2b). Cependant, très souvent la distribution des énergies d'adsorption sur la surface correspond à une forme intermédiaire entre les deux modèles précédents (Fig.I.2.c).

I.4- Adsorption

Le phénomène d'adsorption se produit lorsqu'un fluide (liquide ou gaz) est en contact avec la surface d'un solide [19]. Cette dernière est constituée de la surface externe du solide à auquel s'ajoute le réseau de pores. Cette surface est représentée, géométriquement, par la frontière entre les deux phases solide-fluide ou bien l'interface entre deux fluides non miscibles. Le fluide qui est adsorbé est appelé l'adsorbable et le solide sur lequel le phénomène d'adsorption a lieu est appelé l'adsorbant. Donc, l'adsorption est un phénomène qui décrit les interactions qui existent entre la surface d'un solide et les molécules fluides. On distingue deux mécanismes d'adsorption : physique (ou physisorption) et chimique (ou chimie-sorption).

I.4.1- La physisorption

Le phénomène de physisorption se produit à basse température. Il est caractérisé par des énergies d'interaction généralement faibles ($20 \text{ à } 40 \text{ kJ/mol.}$) et est exothermique et réversible. Ces interactions entre les molécules et la surface sont de type Van der Waals.

La figure schématisée ci-dessous représente un exemple des différentes régions d'une isotherme d'adsorption :

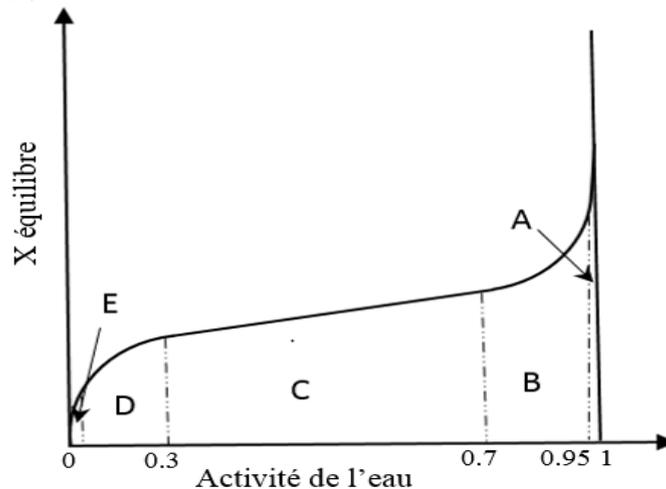


Fig. I.3 les différentes régions d'une isotherme d'adsorption

La région A : représente le domaine de l'eau osmotique qui est très faiblement liée à la surface du solide

La région B : dans cette région l'eau est condensée dans des micros capillaires.

La région C : est le domaine d'adsorption de l'eau sous forme de multicouches.

La région D : est le domaine d'adsorption de l'eau sous forme monocouche.

La région E : cette région représente la zone où l'eau d'hydratation est difficile à enlever du solide (très fortement liée la surface).

Dans les régions A, B, C, D, les interactions (fluide/solide) correspondent à une physisorption de type de Van der Waals.

I.4.2- La chimie-sorption

Contrairement au phénomène de physisorption, l'énergie d'interaction dans la chimie-sorption est très élevée. Les molécules sont liées chimiquement à la surface du solide par des liaisons covalentes (échange d'électrons entre la surface du solide et l'adsorbable). C'est un phénomène irréversible et il se produit à des températures élevées.

La région E : cette région représente la zone où l'eau d'hydratation est difficile à enlever du solide (très fortement liée la surface).

Dans les régions A, B, C, D, les interactions (fluide/solide) correspondent à une physisorption de type de Van der Waals.

I.5- Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la quantité adsorbée, sur la surface d'un solide, en fonction de la pression, P , de la phase fluide et à une température T donnée (fixe). Cette courbe nous permet d'obtenir des caractéristiques du solide telles que la porosité, la surface spécifique, etc....

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption tels que définis par la classification de Brunauer [20]:

Type I: Il correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz adsorbé. Ce type est connu sous le nom de l'isotherme de Langmuir.

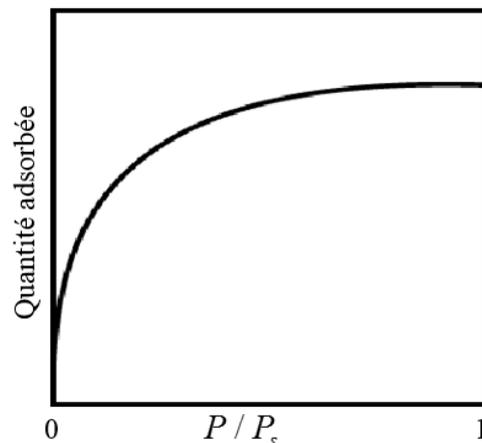


Fig. I.4.a Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type I

P : C'est la pression partielle d'adsorbat en phase fluide

P_s : C'est la pression partielle d'adsorbat à la saturation

Type II : Il correspond à l'adsorption sur un solide peu ou pas poreux où il est complètement recouvert d'une couche mono-moléculaire puis la superposition simultanée d'autres couches de molécules gazeuses.

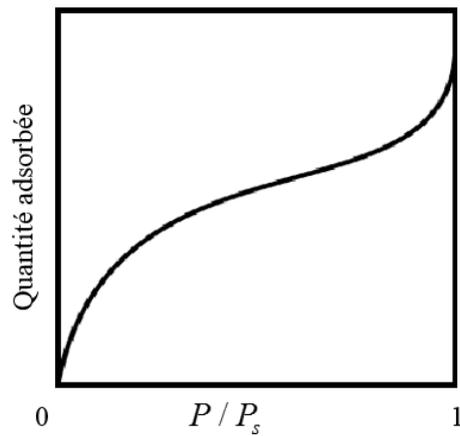


Fig. I.4.b Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type II

Type III: L'isotherme de ce type se fait par formation successive de couches. Il y formation de la première couche, vient ensuite la formation de la deuxième et ainsi de suite. Cette isotherme correspond à l'adsorption de molécules énergétiquement faibles.

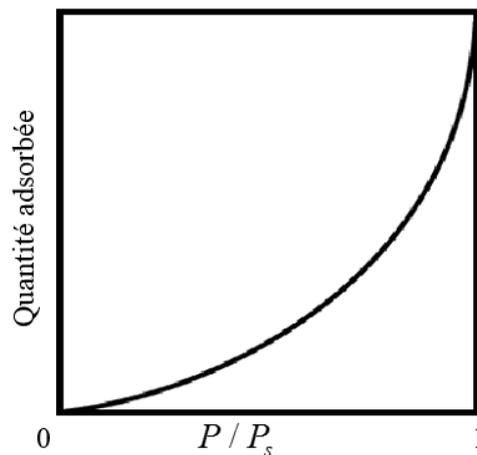


Fig. I.4.c Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type III

Type IV: Ce dernier s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables sur des solides qui ont des pores de taille moyenne (mésoporeux) où il y a apparition d'une condensation capillaire.

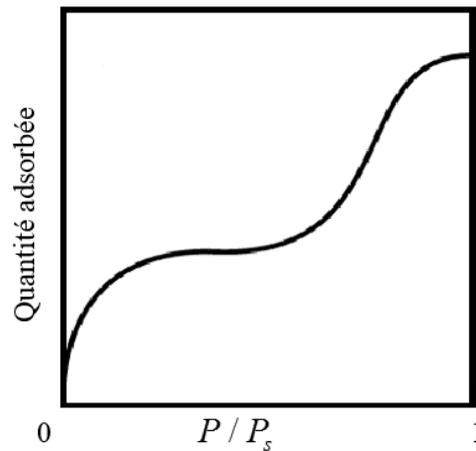


Fig. I.4.d Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type IV

Type V: comme le type IV il y a condensation capillaire et remplissage de méso-pores avec une différence, les interactions gaz/solide sont plus faibles.

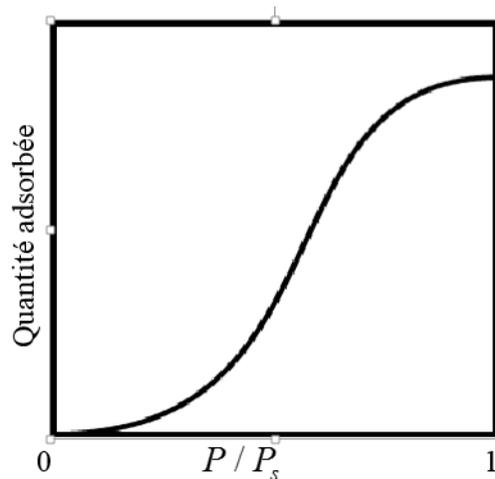


Fig. I.4.e Représentation de l'isotherme d'adsorption du gaz de type V

I.6- La surface spécifique

Les solides se caractérisent par leur surface disponible (*surface apparente et les cavités ouvertes dans ce solide (les pores)*) mise en contact avec le milieu extérieur de phase différente (gaz ou liquide) appelée *surface spécifique* qui va être déterminé par le nombre de molécules nécessaires pour couvrir la surface (la détermination de la quantité adsorbée pour former une monocouche).

La surface spécifique est calculée par la relation suivante :

CHAPITRE I
QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

$$S = (V_m/V_M) N\sigma \quad (I.7)$$

Les valeurs σ sont généralement déduites des densités de l'adsorbat (solide ou liquide) à la température de l'isotherme. σ est donnée par [21] :

$$\sigma = 3.464 \left(\frac{M}{4\sqrt{2N\rho}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Avec V_m est le volume des molécules adsorbées pour former une monocouche.

N : Nombre d'Avogadro.

σ : L'aire de l'absorbable

ρ : La densité de la phase condensée

M : La masse moléculaire

La surface spécifique est généralement estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce aux forces de Van der Waals à la surface du solide. Ces forces agissent sur les molécules du gaz qui entourent l'échantillon à analyser. Il se déroule toujours à des températures basses, en relation avec sa pression d'équilibre à 77K (la température d'ébullition de l'azote liquide) et sous une pression atmosphérique normale. Les informations ainsi obtenues sont connues sous l'abréviation BET (Brunauer, Emmett et Teller en 1938).

I.7- Isotherme de Henry

Ce modèle d'adsorption, formulé en 1803 par William Henry [22], est le plus simple modèle dans laquelle la quantité du gaz adsorbée est proportionnelle à la pression partielle du gaz adsorbant. La pression d'équilibre d'adsorption sur la phase solide est exprimée comme suit :

$$\theta = K_H P_A \quad (I.8)$$

K_H : La constante de Henry,

P_A : La pression partielle du gaz.

Le modèle d'adsorption de Henry n'est applicable qu'à faible pression.

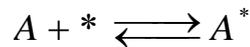
I.8- Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Adsorption localisée : la molécule gazeuse rencontre un site libre.

CHAPITRE I
QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- ✓ Lors de l'adsorption, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ il y aura un équilibre entre les molécules adsorbées et les sites libres, tel que



Le modèle est dit de Langmuir tant que la surface n'est pas recouverte entièrement par l'adsorbable. On définit le taux de recouvrement de cette surface par un coefficient de collage θ qui est compris entre zéro (surface nue) et un (surface entièrement recouverte).



θ : le taux de recouvrement de la surface (Nombre de sites d'adsorption occupés par rapport au nombre de sites d'adsorption disponibles).

A l'équilibre et sous une pression P , les vitesses d'adsorption V_{ad} et de désorption V_{de} sont égales et on a :

$$V_{ad} = K_{ad} P(1-\theta) = V_{de} = K_{de} \theta \quad (I.9)$$

K_{ad} et K_{de} : Constantes d'adsorption et de désorption.

On aura alors :

$$\theta = \frac{K P}{1 + (K P)} \quad (I.10)$$

avec K : constante d'équilibre d'adsorption : $K = \frac{K_{ad}}{K_{de}}$.

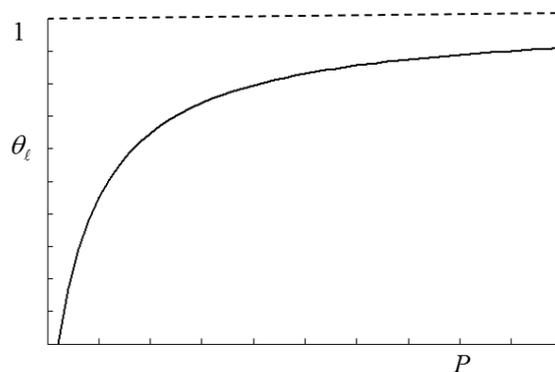


Fig.I.5 Isotherme d'adsorption de Langmuir

I.9- Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich était l'un des premiers à être utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption. Il s'applique, généralement, quand les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle relie les quantités adsorbées de l'adsorbable en fonction de la pression par la relation suivante [23]:

$$V(P) = K_F P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.11})$$

où K_F est une constante et $0 < \frac{1}{n} < 1$, et $V(P)$ est le volume de gaz adsorbé à la pression P . Les paramètres d'adsorption K et n sont des constantes empiriques déterminées à partir des graphes de $\ln(V)$ en fonction de $\ln(P)$.

I.10- Isotherme de Toth

L'isotherme d'adsorption de Toth est une autre modification de l'équation d'adsorption de Langmuir. Ce modèle est particulièrement utile pour décrire des systèmes d'adsorption hétérogènes satisfaisant à la fois les limites basse et haute de la pression en adsorbat où la plupart des sites ont une énergie d'adsorption plus faible que l'énergie maximale [24]. Le modèle isotherme de Toth s'exprime comme suit :

$$\theta(b, P) = \frac{bP}{\left(1 + (bP)^n\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{I.12})$$

le paramètre n caractérise l'hétérogénéité du système d'adsorption [25] qui a une valeur comprise entre 0 et 1. Quand ce dernier est égal à 1, cette relation se réduit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

I.11- Isotherme de Sips

L'isotherme d'adsorption de Sips est appropriée pour prédire aussi l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Cette dernière est une combinaison des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. L'expression de cette isotherme s'écrit sous la forme suivante [9] :

$$\theta = \frac{bP^\alpha}{1 + bP^\alpha} \quad (\text{I.13})$$

Il est à noter que ce modèle se réduit au modèle de Freundlich à faible pression. Par contre, à forte pression en adsorbat, il prédit le modèle de Langmuir (adsorption sur une seule couche)

I.12- Isotherme de Redlich-Peterson

L'isotherme Redlich-Peterson est aussi une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle s'écrit selon l'expression suivante [26] :

$$\theta = \frac{AP}{1 + BP^\beta}. \quad (\text{I.14})$$

Cet isotherme présente l'avantage d'approcher de la région de Henry à faible pression avec

$$\theta = AP. \quad (\text{I.14a})$$

Aux pressions élevées, l'équation de Redlich-Peterson se réduit à l'équation de Freundlich avec :

$$\theta_\ell = K_F P^{1-\beta}, \quad K_F = \frac{A}{B} \quad (\text{I.14b})$$

Si $\beta = 1$, cette dernière se réduit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

I.13- Isotherme de Jovanovic

L'adsorption selon l'isotherme de Jovanovic est sous forme d'une monocouche sur surface homogène avec la possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées, ce dernier s'écrit sous la forme suivante [27]:

$$\theta = 1 - \exp(-bP) \quad (\text{I.15})$$

ce modèle ne peut pas être réduit à l'isotherme de Langmuir.

I.14- Isotherme de Radke-Prausnitz

C'est un modèle empirique d'adsorption, sur des surfaces hétérogènes, développé par Radke et Prausnitz en 1972 [28], notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif, il s'écrit sous l'expression suivante :

$$\theta = \frac{bP}{1 + (bP)^\beta}. \quad (\text{I.16})$$

Cette expression peut être réduite à l'isotherme de Henry. Par contre, pour des pressions moyennes ou élevées cette isotherme se comporte comme celle de Freundlich.

I.15- Isotherme BET

Ce modèle d'adsorption a étendu la théorie de Langmuir au cas où les molécules d'adsorbant recouvrent complètement l'adsorbant et plusieurs couches sont formées [29]. La relation qui régit ce modèle est donnée par:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P_0}{P} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (\text{I.17})$$

c est la constante BET traduisant l'affinité de l'adsorbable avec l'adsorbant. Elle représente une donnée proportionnelle à l'énergie d'adsorption de la monocouche exprimée par ΔH_1 et à celle des couches supérieures ΔH_L (chaleur de la liquéfaction) de l'adsorbable à la température d'adsorption. V et V_m sont les volumes de gaz adsorbé et de la monocouche respectivement (m^3).

A partir du tracé de la transformée BET (Equation ci-dessus), il est possible de déterminer c et V_m ,

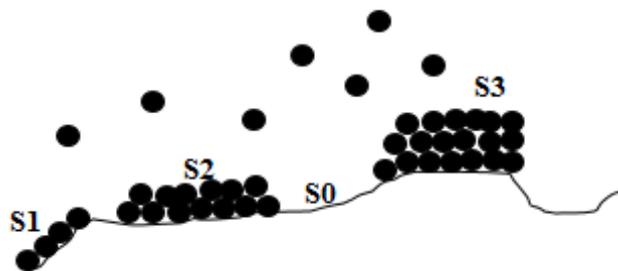


Fig.I.6 : Isotherme d'adsorption de B.E.T

S0 la partie de la surface inoccupée.

S1 la partie de la surface occupée par une seule couche.

S2, S3.... La partie de la surface occupée par 2,3,... couches

Dans le prochain chapitre, nous allons vous présenter quelques généralités sur la chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

II.1- Introduction

La Chromatographie en Phase Gazeuse (C.P.G.) est une méthode d'analyse basée sur l'injection d'un mélange gazeux dans une colonne qui comprend une phase solide stationnaire et un gaz vecteur (phase mobile), généralement de l'hydrogène ou de l'hélium. Ce mélange gazeux est transporté par le gaz vecteur à travers la phase stationnaire. La phase solide permet la séparation des différents constituants du mélange gazeux en fonction des affinités entre la phase stationnaire et ces derniers. La sortie, de la colonne chromatographique, de ces constituants se fera l'un après l'autre avec un certain écart de temps entre eux. La colonne est placée dans un four régulé thermiquement. Cette colonne contient des petits grains d'un solide inerte qui constitue la phase stationnaire.

Il existe plusieurs méthodes chromatographiques qu'on peut distinguer suivant la nature du mélange utilisé :

- Chromatographie d'adsorption où la phase stationnaire est un adsorbant solide et la séparation est basée sur les processus d'adsorption/désorption.
- Chromatographie de partage : La phase stationnaire est sous forme d'un liquide non volatil qui est fixé par imbibition sur un support solide inerte. lorsque les solutés sont directement volatilisables ces derniers se partagent entre le gaz vecteur et le liquide stationnaire où les substances sont solubilisées dans la phase stationnaire
- Chromatographie d'échange d'ions : la phase stationnaire de ce type est sous forme d'un solide, ionisable ou ionisé. Les ions de ce dernier sont échangeables avec les ions de la phase mobile. La séparation dépend donc de la charge ionique des solutés.
- Chromatographie d'exclusion : Ce type est encore appelé tamisage moléculaire. La phase stationnaire est de forme solide ayant une multitude de pores où les molécules sont séparées en fonction de leurs tailles.
- La chromatographie d'affinité : la phase stationnaire de cette chromatographie comporte des sites de capacité d'échange multiple où la séparation est basée sur la reconnaissance par forme.

II.2- Appareillage :

L'analyse par la technique de la chromatographie en phase vapeur nécessite un appareil qu'on appelle le chromatographe. Ce dernier est constitué de plusieurs composants comme le montre le schéma ci-dessous :

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

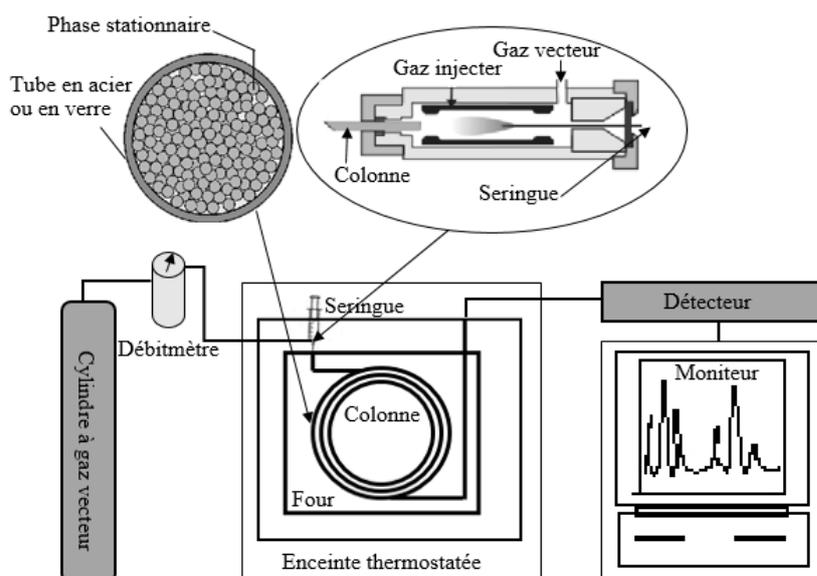


Fig. II.1 Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

II.2.1- Gaz vecteur

Le gaz vecteur (phase mobile) c'est un gaz qui circule à l'intérieur du chromatographe et qui joue le rôle de support transporteur du mélange à analyser. Ce gaz vecteur entre au niveau de l'injecteur et va jusqu'à la sortie de la colonne où se trouve un détecteur. Ce dernier peut être de l'hélium, de l'azote, de l'argon ou de l'hydrogène. Son débit est de l'ordre de quelque microlitres par minute.

II.2.2- La colonne

Il existe deux types de colonnes

i- La colonne remplie ou à garnissage

Elle est remplie de granules de support inerte, généralement de la silice. Cette colonne est un tube d'acier inoxydable inerte et bon conducteur de chaleur. Elle a une longueur de l'ordre du mètre (0.5 à 3 mètres) et un diamètre interne de quelques millimètres (3.2 mm ou 6.4 mm).

ii- la colonne capillaire

C'est, généralement, un simple tube d'acier inoxydable, de verre ou de silice fondu inerte. Le diamètre intérieur est faible et compris entre 0.1 et 0.5 mm, mais la longueur est relativement grande. Elle peut aller jusqu'à 100 m. La surface interne de cette colonne est recouverte d'un film de 0.1 à 5 μm d'épaisseur. Ce

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

dernier est mis en place par greffage et est souvent préféré en raison de sa stabilité thermique. C'est ce film qui joue le rôle de phase stationnaire.

II.2.3 - L'injecteur

Il permet l'introduction de l'échantillon à analyser dans la colonne à l'aide d'une vanne à boucles (micro seringue) où le volume à injecter est voisin de 1 μL généralement et à une température adéquate pour faciliter l'évaporation de l'échantillon. Les espèces volatiles sont vaporisées à cette température et transportées par le gaz vecteur vers la sortie de la colonne.

II.2.4 - Le détecteur

Les espèces de l'échantillon sortant de la colonne rencontrent un appareil de mesure physico-chimique appelé le détecteur qui ne réagit qu'au passage de ces espèces. Il est généralement couplé à un enregistreur numérique du signal qui permet son traitement par un système d'acquisition. Il existe de nombreux modèles : à capture d'électrons ; spectrographie de masse, le détecteur à ionisation de flamme (FID) qui est le plus utilisé.

II.3 - Grandeurs chromatographiques

II.3.1 - Le chromatogramme

Le chromatogramme est un signal enregistré sous forme des pics en fonction du volume d'élution qui est le processus au cours duquel on sépare les phases. Ce signal enregistré est utilisé, à la fois, en analyse qualitative et quantitative. L'analyse qualitative permet l'identification des composés par la position du pic et l'analyse quantitative d'évaluer la masse ou la concentration d'un composé par l'utilisation de l'aire sous les pics.

On caractérise un chromatogramme par certains paramètres indiqués ci-dessous

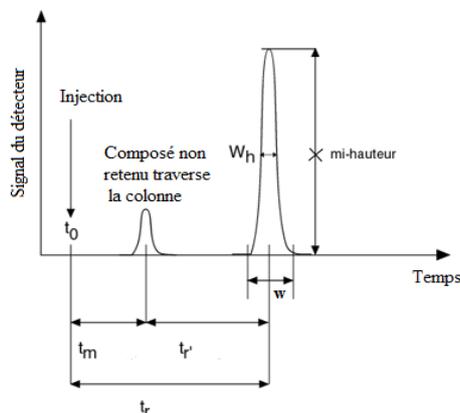


Fig. II.2 Grandeurs caractéristiques d'un chromatogramme

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

avec

W : Largeur du pic.

W_h : Largeur du pic à mi-hauteur

II.3.2 -Le temps mort

Le temps mort, t_m , est le temps qu'un constituant non retenu par la phase stationnaire sort de la colonne ou bien, le temps mis par la phase mobile pour parcourir le trajet entre l'entrée et la sortie de la colonne.

II.3.3 -Le temps de rétention

Le temps de rétention, t_r , représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection t_0 et le maximum du pic du composé élué affiché sur le chromatogramme, il est indépendant de la quantité d'échantillon injectée, mais Il est fonction de la nature et la vitesse de la phase mobile.

II.3.4 -Le temps de rétention réduit

Le temps de rétention réduit t_r' , (corrigé), c'est la différence entre le temps de rétention et le temps mort. $t_r' = t_r - t_m$.

II.3.5 -Le volume de rétention

Le volume de rétention V_r , est volume de la phase mobile nécessaire pour entrainer le soluté jusqu'à la sortie de la colonne, si le débit de gaz vecteur dans la colonne F_c est supposé maintenu constant, la formule du volume de rétention s'écrit sous la formule suivante :

$$V_r = j F_c (t_r - t_0) \quad (\text{II.1a})$$

$$V_r = j . u . s . \varepsilon' \quad (\text{II.1b})$$

avec

u : La vitesse linéaire moyenne de la phase mobile

s : La section de la colonne

ε' : La porosité de la phase stationnaire

II.3.6 -Le facteur de rétention

Le facteur de rétention (facteur de capacité), k' , exprime le rapport de la quantité de soluté dans la phase stationnaire par rapport à la quantité de soluté dans la phase mobile. Ce facteur est adimensionnel. Il peut-être écrit au temps de rétention par l'expression suivante :

CHAPITRE II
GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} \quad (\text{II.2})$$

Les faibles valeurs de facteur de rétention indiquent que les composés sont peu retenus, et fortement retenus pour des valeurs élevées de k' .

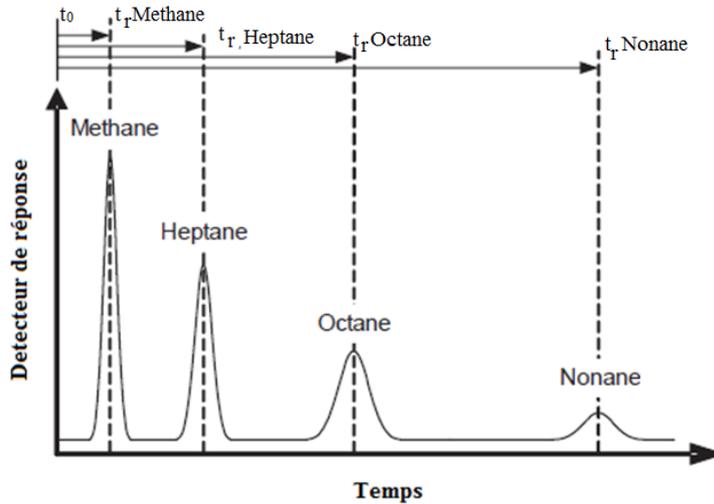


Fig. II.3 Exemple de temps de rétention des chaînes de n-alcane.

II.4 - Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI)

La notion de caractérisation de surface des matériaux consiste à déterminer les caractéristiques de surface telles que la surface spécifique, la porosité, les sites d'adsorption, etc....Il existe plusieurs techniques de caractérisation. Dans cette étude, on s'intéresse particulièrement à la chromatographie en phase gazeuse inverse.

La chromatographie en phase gazeuse inverse est l'inverse de la chromatographie analytique. Elle a pour but la caractérisation de la surface de la phase stationnaire (solide). Cette technique est apparue dans les années 40. Elle est basée sur le phénomène d'adsorption.

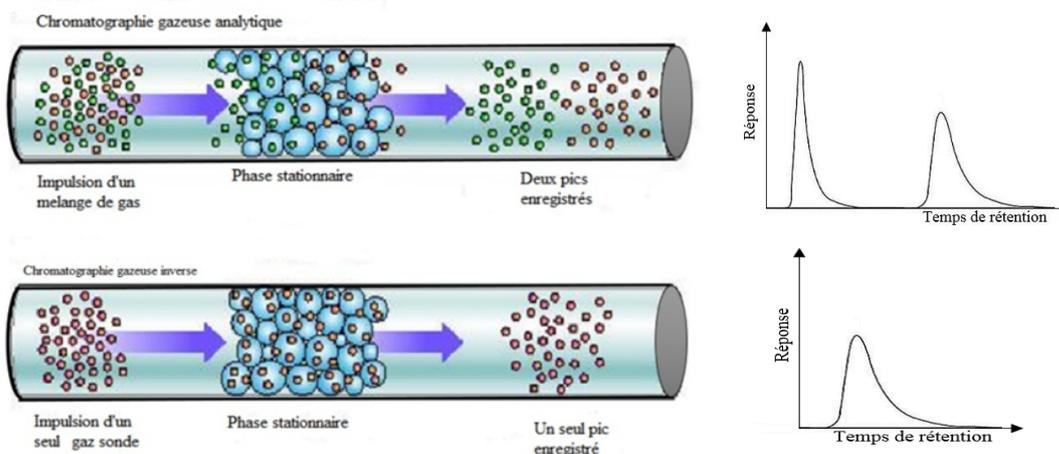


Fig. II.4 Différence entre CPG et CPG inverse

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les molécules sondes se déplacent, dans la colonne chromatographique, avec une vitesse inférieure à celle du gaz vecteur en raison des interactions entre ces derniers et la phase stationnaire qui freinent ces molécules.

Le temps de rétention s'explique par les interactions avec la surface de la phase stationnaire. Ces interactions dépendent de la morphologie et l'hétérogénéité énergétique de la surface. Ce temps de rétention qui est enregistré est utilisé pour calculer le volume de rétention net V_N par la relation suivante :

$$V_N = j F_c (t_R - t_0) \quad (\text{II.3})$$

F_c : est le débit de gaz vecteur dans la colonne.

j : représente le facteur de correction (facteur de James-Martin) qui corrige le temps de rétention net pour la chute de pression et la variation de la densité de remplissage des solides dans la phase stationnaire de la colonne. Ce facteur est toujours inférieur ou égal à 1 et est donné par [29] :

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_e / P_s)^2 - 1}{(P_e / P_s)^3 - 1} \right] \quad (\text{II.4})$$

P_e et P_s sont les pressions à l'entrée et la sortie de la colonne.

Les analyses de la chromatographie en phase gazeuse inverse pourraient être partagées en deux groupes :

La CGI à dilution infinie (CGI-DI) est caractérisée par un nombre de molécules sonde très faible. En raison du faible taux de recouvrement, l'interaction entre les molécules adsorbées est négligeable.

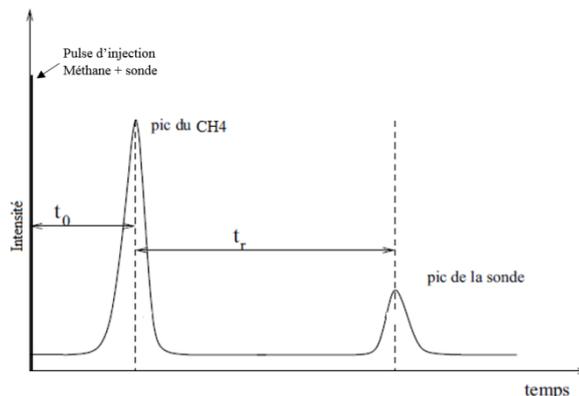


Fig. II.5 Chromatogramme obtenu par CGI-DI.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les chromatogrammes obtenus par la méthode CGI-DI sont relativement symétriques, et le temps de rétention indépendant de la quantité de gaz sonde injecté.

La CGI à Concentration Finie (CGI-CF) consiste à injecter une quantité de molécules sonde plus importante de telle sorte que la surface est pratiquement entièrement recouverte. Cette technique est appliquée en chromatographie gaz-solide pour déterminer la surface spécifique des solides, les isothermes d'adsorption et aussi mesurer l'hétérogénéité de la surface. Il existe deux méthodes qui sont mises en œuvre en CGI-CF :

i- La méthode par élution

Cette méthode consiste à analyser le front arrière des pics chromatographiques obtenus par injection de quantités croissantes de solutés. Les pics qui en résultent sont fortement déformés avec absence de symétrie. Ceci est dû à l'occupation de la surface par les molécules à chaque injection qui conduit à la saturation de cette dernière. Ce qui diminue leurs temps de rétention. A partir de signal enregistré, on peut avoir accès à l'isotherme de désorption.

La figure ci-dessous montre l'allure des chromatogrammes en fonction du volume de sonde injecté qui correspond à une isotherme de type II avec $V_1 < V_2 < \dots < V_7$.

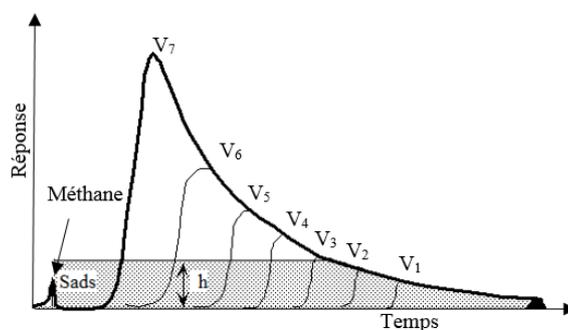


Fig. II.6 l'allure des chromatogrammes en fonction du volume de sonde injectée

Dans la figure ci-dessous, on présente les formes des pics chromatographiques pour différents types d'isothermes d'adsorption par la CGI.

CHAPITRE II
GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

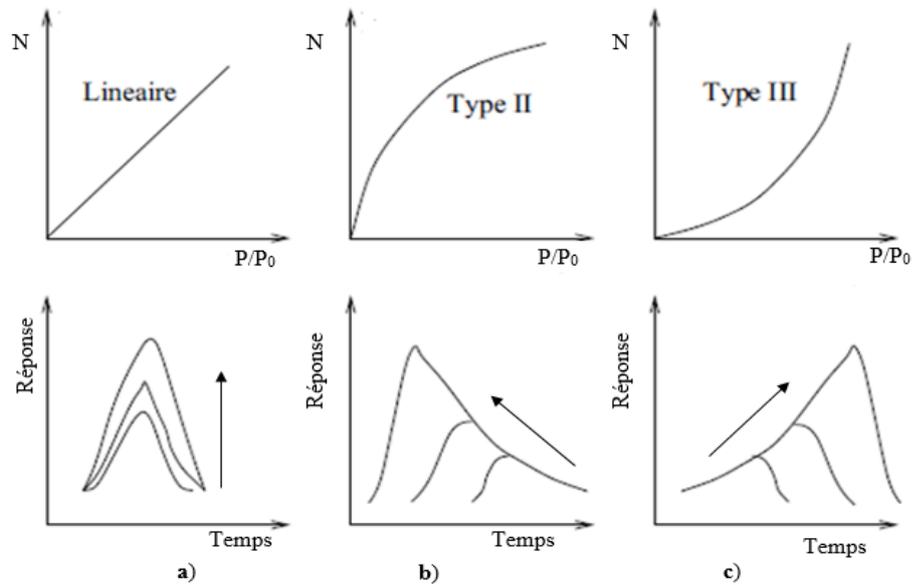


Fig. II.7 Isothermes d'adsorption et forme des pics chromatographiques

ii- La méthode par Analyse Frontale (AF)

c'est la méthode la plus précise parmi les différentes méthodes chromatographiques disponibles pour déterminer les isothermes d'adsorption [30]. Cette technique consiste à injecter alternativement un gaz vecteur pur suivi du gaz vecteur chargé avec une quantité connue de molécules sonde dans la colonne chromatographique contenant le solide à étudier. A partir du signal expérimental de sortie et du signal correspondant à un éluât non retenu (gaz vecteur), on peut atteindre les quantités adsorbées sous des pressions partielles connues. La figure ci-dessous montre la courbe de la pression partielle P de l'éluât en fonction du temps t)

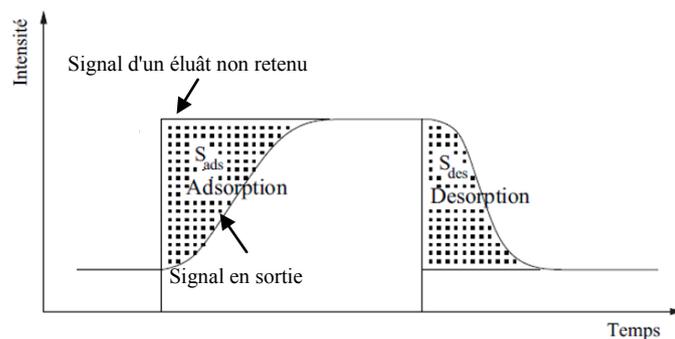


Fig. II.8 Détermination des aires d'adsorption et de désorption par l'analyse frontale

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Dans un premier temps, la quantité adsorbée est proportionnelle à la surface S_{ads} déterminée par différence entre le Signal de l'absorbât non retenu et le profil du signal de concentration à la sortie de la colonne. Lorsque l'équilibre d'adsorption/désorption des molécules sonde, sur la phase stationnaire, est atteint, le signal se stabilise pour former un plateau (ligne de base). Une fois le plateau atteint. L'injection du gaz vecteur pur se traduit par l'apparition d'un front de désorption où la quantité désorbée est proportionnelle à la surface S_{des} qui reflète le départ progressif des molécules adsorbées à la surface du solide présentes dans la colonne. Dans le cas où toutes les molécules sont désorbées, le signal peut revenir à la ligne de base. Il arrive dès fois que le signal revienne à la ligne de base sans que toutes les molécules soient désorbées, notamment, celles adsorbées sur les sites ayant une forte énergie.

La technique du CGI présente plusieurs avantages

- La simplicité de préparation des échantillons
- L'équipement c'est le chromatographe classique
- Plusieurs paramètres de surface peuvent alors être déterminés
- L'utilisation de différents types de sonde
- Large gamme de température de 60 jusqu'à 350°C.

Dans le prochain chapitre, on présentera la formulation mathématique du problème étudié.

CHAPITRE III

FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME ET RESOLUTION

Dans ce qui suit, on se propose de présenter les équations mathématiques qui gouvernent la C.G.I.

III.1 Adsorption sur une seule surface énergétiquement homogène

Soit une surface solide énergétiquement homogène ayant une énergie d'adsorption ε . La quantité adsorbée, $V(P, T)$, sur cette surface est donnée par

$$V(P, T) = \theta_\ell(P, T) \chi(\varepsilon) \quad (\text{III.1})$$

où $\chi(\varepsilon)$ est le nombre de sites ayant une énergie égale à ε et $\theta_\ell(P, T)$ représente le taux de couverture de la surface. Si la surface est entièrement recouverte, alors le taux de couverture est égale à un. Si par contre la surface n'est pas recouverte du tout alors ce taux est égale à zéro.

III.2 Adsorption sur une seule surface énergétiquement hétérogène

Dans le cas où la surface du solide comprend un nombre fini de domaines énergétiquement homogène et si la taille des domaines est assez grande comparativement aux tailles des molécules sonde, alors la quantité adsorbée, $V(P, T)$, sur cette surface sera donnée par :

$$V(P, T) = \sum_{i=1}^N \theta_\ell(\varepsilon_i, P, T) \chi(\varepsilon_i) \quad (\text{III.2})$$

où N est le nombre de domaines, $\chi(\varepsilon_i)$ est le nombre de sites ayant une énergie égale à ε_i correspondant au $i^{\text{ème}}$ domaine et ayant un taux de couverture égale à $\theta_\ell(\varepsilon_i, P, T)$

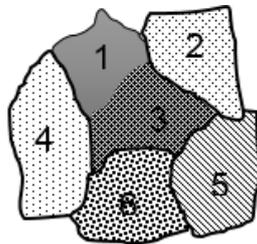


Fig. III.1 représentation schématique d'une surface hétérogène

Si le nombre de domaines est très grand et leur taille est relativement petite et avec l'hypothèse que les molécules sonde sont petites par rapport à la taille de chaque domaine, alors la quantité adsorbée, $V(P, T)$, sur cette surface sera donnée par :

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_{\ell}(\varepsilon, P, T) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{III.3})$$

ε_{\min} et ε_{\max} sont les énergies d'adsorption minimale et maximale respectivement.

Le but de ce travail est de déterminer la fonction de distribution énergétique $\chi(\varepsilon)$ de la phase solide connaissant le modèle d'adsorption locale $\theta_{\ell}(\varepsilon, P, T)$ et la quantité adsorbée $V(P, T)$ à une température donnée. Cette dernière est appelée isotherme d'adsorption globale.

La plupart des travaux faits sont basés sur l'hypothèse d'un modèle d'adsorption du type Langmuir :

$$\theta_{\ell} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{III.4})$$

où b est donné par la loi d'Arrhenius

$$b = K \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{III.5})$$

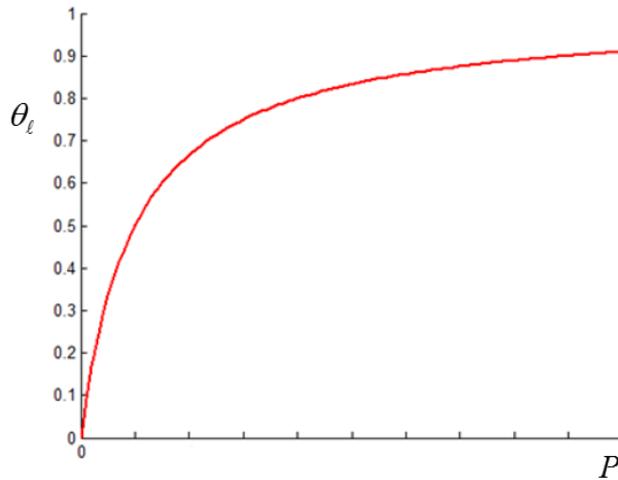


Fig. III.2 représentation schématique de l'isotherme de Langmuir

Il est à noter que cette isotherme locale, (III.4), satisfait aux conditions suivantes :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \theta_{\ell}(\varepsilon, P, T) = 0 \text{ et } \lim_{P \rightarrow +\infty} \theta_{\ell}(\varepsilon, P, T) = 1 \quad (\text{III.5a})$$

L'isotherme globale $V(P, T)$ satisfait à la première condition donnée par (III.5a), c'est-à-dire

$$\lim_{P \rightarrow 0} V(P, T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \lim_{P \rightarrow 0} \theta_{\ell}(\varepsilon, P, T) \chi(\varepsilon) d\varepsilon = 0 \quad (\text{III.5b})$$

Par contre la satisfaction de la deuxième condition donnée par (III.5a) nécessite la condition de normalisation suivante [31]:

$$\int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \chi(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (\text{III.5c})$$

Pour un taux de couverture égal $\theta_\ell = \frac{1}{2}$, la pression P est dite alors pression caractéristique.

On aura alors,

$$P_c = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{RT}\right) \quad (\text{III.5d})$$

L'équation (III.3) est une équation intégrale de Fredholm de premier type. La solution analytique de ce type d'équations est très souvent inaccessible. Le recours à une méthode numérique est nécessaire.

III.3 Quelques exemples de solutions approchées

Plusieurs chercheurs ont proposé des méthodes analytiques ou numériques pour résoudre l'équation (III.3). La plus simple des solutions a été proposée par Roginsky [3]. Elle consiste en une approximation simple de l'isotherme locale. Cette approximation est connue sous le nom de l'Approximation de la Condensation (A.C). Cette dernière est exprimée sous la forme suivante :

$$\theta_\ell(\varepsilon, P, T) = \begin{cases} 0 & P < P_c \quad (\varepsilon < \varepsilon_c) \\ 1 & P > P_c \quad (\varepsilon > \varepsilon_c) \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

où P_c est la pression de condensation. On suppose que la couverture de la surface sur un site possédant l'énergie d'adsorption ε passe rapidement de la valeur de zéro à l'unité. Il est à noter que l'AC satisfait à la condition (III.5a).

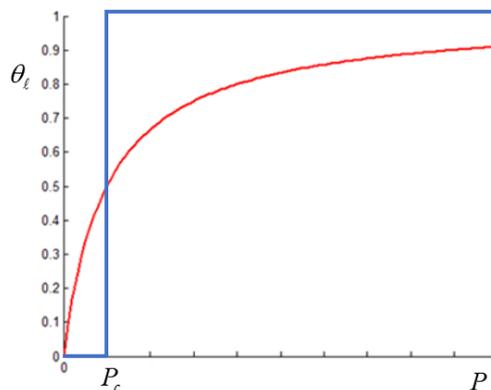


Fig. III.3 représentation schématique de l'A.C

CHAPITRE III
FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME ET RÉSOLUTION

En substituant l'expression donnée par l'équation(III. 6) dans l'équation intégrale (III.3), on aura

$$V(P,T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_{\ell}(\varepsilon)\chi(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_c} \theta_{\ell}(\varepsilon)\chi(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} \theta_{\ell}(\varepsilon)\chi(\varepsilon)d\varepsilon$$

ou encore

$$V(P_c,T) = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} \chi(\varepsilon)d\varepsilon = \underbrace{X(\varepsilon_{\max})}_{=0} - X(\varepsilon_c) = -X(\varepsilon_c)$$

L'utilisation de (III.5d) conduit à

$$\chi_{A.C}(\varepsilon_c) = \frac{P_c}{RT} \frac{dV(P_c,T)}{dP_c} \quad (III.7)$$

ou encore :

$$\chi_{A.C}(\varepsilon_c) = -\frac{dV}{d\varepsilon_c} \quad (III.8)$$

La solution trouvée pour la fonction de distribution des énergies est reliée directement à la dérivée première de l'isotherme globale.

L'approximation de condensation a ensuite été reprise et développé par Harris [4]. Il a fait l'hypothèse suivante :

$$\theta_{\ell AC}(\varepsilon_c, P, T) = \begin{cases} 0 & P < P_c \\ \frac{1}{2} & P = P_c \\ 1 & P > P_c \end{cases} \quad (III.9)$$

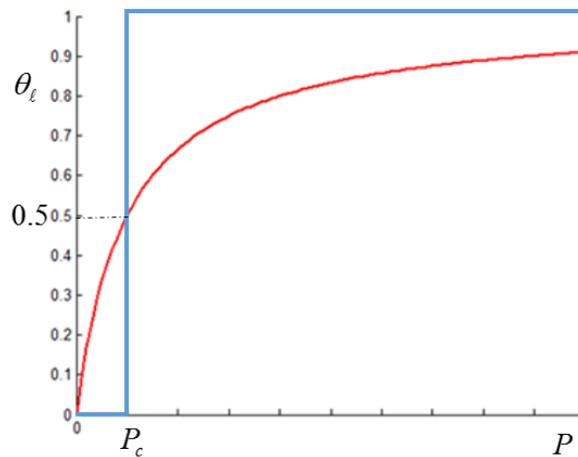


Fig. III.4 représentation schématique des fonctions $\theta_{\ell AC}(\varepsilon_c, P_c)$ et $\theta_{\ell}(\varepsilon, P)$.

J. P. Hobson [5] donne une modification de la méthode de la A.C par une approximation plus complexe. Elle consiste en une combinaison d'une fonction linéaire avec une fonction en escalier. Cette approche est connue sous le nom d'Approximation de Condensation Asymptotique (A.C.A). L'isotherme locale est choisie de la façon suivante :

$$\theta_{lACA}(\varepsilon, P, T) = \begin{cases} bP & P < P_c \\ 1 & P \geq P_c \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

On notera que l'ACA satisfait à la condition (III.5a).

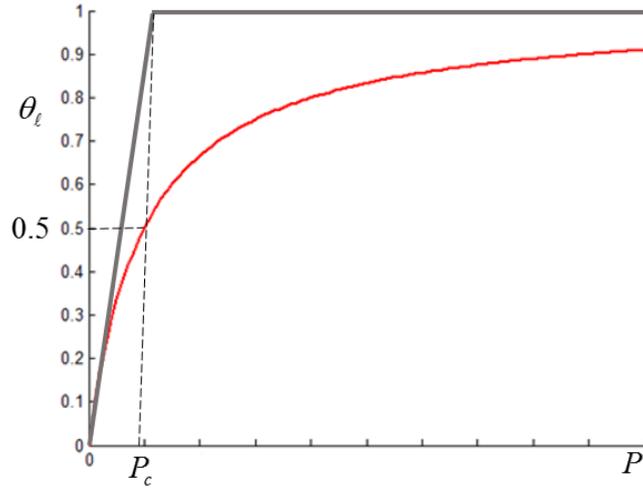


Fig. III.5 représentation schématique de l'approximation A.C.A

La substitution de (III.10) dans (III.3) donne

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_\ell(\varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_c} \theta_\ell(\varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} \theta_\ell(\varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_c} KP \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \chi(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} \chi(\varepsilon) d\varepsilon$$

Où la relation (III.5) a été utilisée. Après un calcul laborieux, la solution de Hobson s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\chi(\varepsilon_c) = -\frac{\partial V}{\partial \varepsilon_c} - RT \frac{\partial^2 V}{\partial \varepsilon_c^2} \quad (\text{III.11})$$

ou encore

$$\chi(\varepsilon_c) = -\frac{P_c^2}{RT} \frac{\partial^2 V}{\partial P_c^2} \quad (\text{III.12})$$

CHAPITRE III
FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME ET RÉSOLUTION

Cette solution est reliée directement à la dérivée première et deuxième de l'isotherme globale par rapport à l'énergie, et à la dérivée deuxième, uniquement, par rapport à la pression. La solution obtenue par Hobson donne un résultat plus précis en comparaison avec la solution obtenue par la méthode A.C.

Bien que la méthode d'A.C.A présente un avantage d'être dans la région de Henry (l'isotherme d'adsorption locale correspond à l'isotherme de Langmuir à faible pression), Cerofolini [6] remarque que la distribution des énergies est non centrée sur la valeur correcte de l'énergie d'adsorption. La figure ci-dessous montre la comparaison entre la distribution avec A.C et A.C.A :

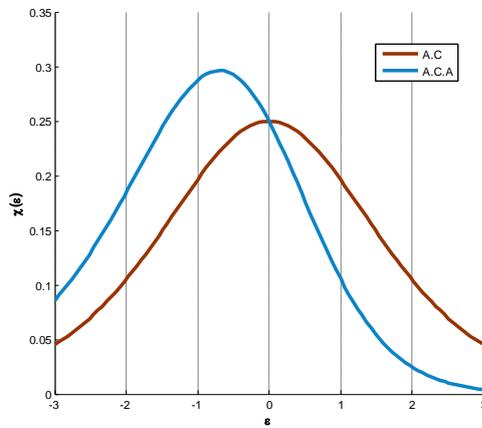


Fig. III.6a comparaison entre A.C et A.C.A

Pour régler ce problème, Nederlof [7] a modifié la valeur de la pente de la partie linéaire, Il a multiplié par 1/2 cette pente. Ce qui conduit à une intersection de son approximation avec celle de Langmuir au point correspondant à $\theta_\ell = 0.5$. Cette modification recentre l'approximation de A.C.A (voir figure ci-dessous).

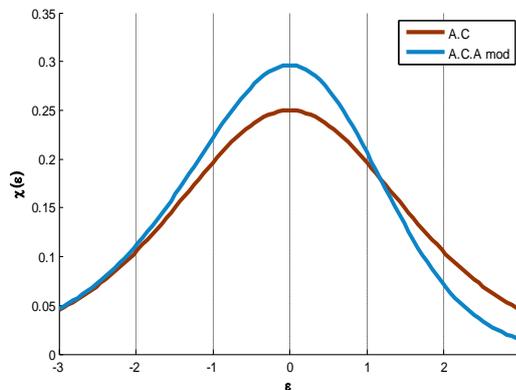


Fig. III.6b comparaison entre A.C. et A.C.A.mod.

L'isotherme d'adsorption locale modifiée s'écrit alors :

$$\theta_{\ell ACA \text{ mod.}}(\varepsilon, P, T) = \begin{cases} \frac{1}{2}bP & P < P_c \\ 1 & P \geq P_c \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

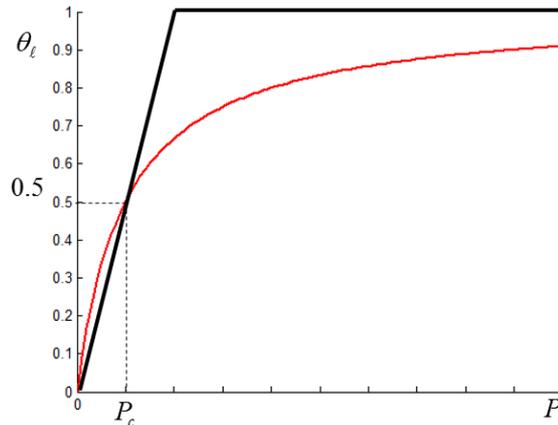


Fig. III.7 : représentation de l'approximation A.C.A modifiée

Nederlof a proposé une deuxième approximation de l'isotherme d'adsorption locale [7]. Cette approximation est connue sous l'abréviation LOGA (LOGarithmic symmetrical local isotherm Approximation) et elle est définie comme suit :

$$\theta_{\ell LOGA}(\varepsilon, P, T) = \begin{cases} \frac{1}{2}(bP)^\beta & P < P_c \\ 1 - \frac{1}{2(bP)^\beta} & P \geq P_c \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

On remarquera que la LOGA satisfait aussi à la condition (III.5a). La figure ci-dessous représente les isothermes LOGA et Langmuir. L'écart entre les deux dépend bien sur du paramètre β .

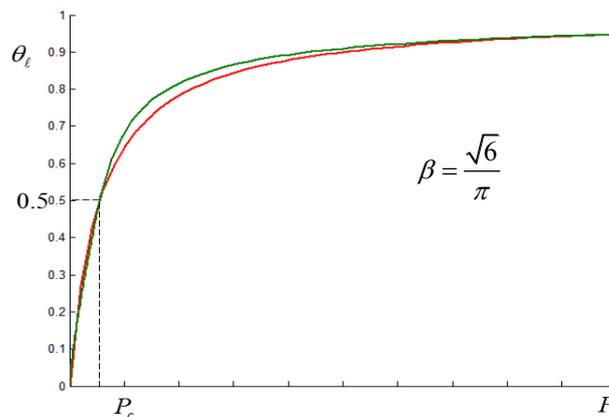


Fig.III.8 représentation des isothermes LOGA et Langmuir

La substitution de (III.14) dans l'équation intégrale (III.3) conduit à :

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_{\ell}(\varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_c} \left(\frac{1}{2} (bP)^{\beta} \right) \chi(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} \left(1 - \frac{1}{2(bP)^{\beta}} \right) \chi(\varepsilon) d\varepsilon.$$

La solution trouvée par Nederlof s'écrit :

$$\chi(\varepsilon_c) = -\frac{\partial V}{\partial \varepsilon_c} + \frac{(RT)^2}{\beta^2} \frac{\partial^3 V}{\partial \varepsilon_c^3} \quad (\text{III.15})$$

Ou encore

$$\chi(\varepsilon_c) = \left(1 - \frac{1}{\beta^2} \right) \left(\frac{P_c}{RT} \right) \frac{\partial V}{\partial P_c} - \left(\frac{3P_c^2}{RT\beta^2} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial P_c^2} - \left(\frac{P_c^3}{RT\beta^2} \right) \frac{\partial^3 V}{\partial P_c^3} \quad (\text{III.16})$$

L'expression donnée par (III.15) dépend des dérivées première et troisième de l'isotherme globale par rapport à l'énergie. Alors que l'expression donnée par (III.16) dépend des dérivées première, deuxième et troisième de l'isotherme globale par rapport à la pression. Cette dernière approximation donne une meilleure précision comparée aux approximations A.C et A.C.A.

III.4 Solution exacte du problème

Jagiello [8] donne la première solution locale exacte de l'équation intégrale (III.3). Cette dernière est basée sur l'utilisation directe de l'isotherme locale de Langmuir (III.4). La solution est donnée sous forme d'une série de dérivées impaires, par rapport à l'énergie, de l'isotherme globale :

$$\chi(\varepsilon_c) = -\sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} (RT)^{2n} \frac{\partial^{(2n+1)} V}{\partial \varepsilon_c^{(2n+1)}} \quad (\text{III.17})$$

où les coefficients b_{2n} sont donnés par :

$$b_0 = 1 \quad \text{et} \quad b_{2n} = (-1)^n \frac{\pi^{2n}}{(2n+1)!} \quad (\text{III.18})$$

Pour $n=0$ la solution de Jagiello se réduit à l'approximation A.C et pour $n=1$, on obtient la solution correspondant à l'approximation LOGA, avec $\beta = \frac{\sqrt{6}}{\pi}$, à savoir :

$$\chi(\varepsilon_c) = -\frac{\partial V}{\partial \varepsilon_c} + \frac{\pi^2 (RT)^2}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial \varepsilon_c^3} \quad (\text{III.19})$$

Il est à noter que la solution de Jagiello ne peut pas être réduite aux approximations A.C.A. et A.C.A. modifiée et ce en raison de la présence de dérivées secondes dans ces dernières.

III.5 Dérivation de la solution exacte de Jagiello

Le point de départ est l'expression donnée par (III.4). Celle-ci est transformée sous la forme adimensionnelle suivante :

$$\theta_\ell(x, y) = [1 + \exp(y-x)]^{-1} \quad (\text{III.20})$$

avec

$x = \frac{\varepsilon}{RT}$: L'énergie adimensionnelle

$y = -\ln(KP)$: La pression adimensionnelle.

Jagiello considère ensuite l'expression suivante :

$$f(y) = -\frac{\partial V}{\partial y} = (RT) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial \theta_\ell(x, y)}{\partial y} \right) \phi(x) dx \quad (\text{III.21})$$

où $\phi(x)$ est la forme adimensionnelle de $\chi(\varepsilon)$.

La quantité dérivée figurant sous l'intégrale s'écrit :

$$-\frac{\partial \theta_\ell(x, y)}{\partial y} = \frac{\exp(y-x)}{[1 + \exp(y-x)]^2} \quad (\text{III.22})$$

La représentation de cette expression en fonction de x est une courbe en forme de cloche, avec un maximum situé à $x_0 = y$ (voir figure ci-dessous).

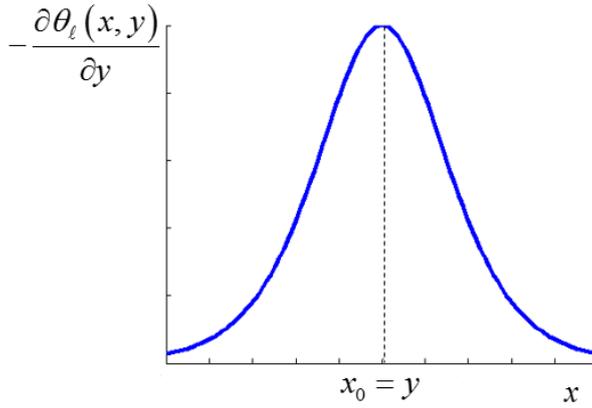


Fig.III.9 Représentation de la fonction en cloche

Jagiello suppose que la fonction $\phi(x)$ peut être développée sous forme d'une série autour du point $x_0 = y$. On aura alors

$$\phi(x) = \phi(x - x_0 + x_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x - x_0)^n}{n!} \phi^{(n)}(x_0) \quad (\text{III.23})$$

la substitution de (III.23) dans (III.21) donne :

$$f(y) = (RT) \sum_{n=0}^{\infty} C_n \phi^{(n)}(y) \quad (\text{III.24})$$

avec

$$C_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^n \exp(-t)}{n!(1 + \exp(-t))^2} dt \quad t = x - x_0$$

les coefficients C_n sont nulles pour n impair, alors que pour n pair on a :

$$C_0 = 1 \quad \text{et} \quad C_{2n} = \frac{(2^{2n} - 2)\pi^{2n}}{(2n)!} |B_{2n}| \quad \text{pour } n = 1, 2, \dots \quad (\text{III.25})$$

où B_{2n} sont les nombres de Bernoulli. Les coefficients C_{2n} forment une série de nombres croissants et bornés supérieurement par 2. La détermination des $\phi^{(n)}(y)$ se fait de la manière suivante. (III.24) est réécrite sous la forme :

$$\phi(y) = \frac{1}{RT} f(y) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \phi^{(n)}(y) \quad (\text{III.26})$$

la dérivation successive de (III.26) donne

$$\phi^{(m)}(y) = \frac{1}{RT} f^{(m)}(y) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \phi^{(n+m)}(y) \quad \text{avec } m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.27})$$

En utilisant (III.27), on peut éliminer les dérivées successives $\phi^{(m)}(y)$ dans la relation (III.24). On obtient, après une série de calculs laborieux,

$$(RT)\phi(y) = f(y) + b_2 f^{(2)}(y) + b_4 f^{(4)}(y) + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} f^{(2n)}(y) \quad (\text{III.28})$$

avec

$$b_0 = 1 \quad \text{et} \quad b_{2n} = -C_{2n} - \sum_{i=1}^{n-1} C_{2(n-i)} b_{2i} \quad (\text{III.29})$$

Les coefficients b_{2n} se simplifient pour donner les expressions de l'équation (III.18).

On aura alors :

$$\phi(y) = -\frac{1}{RT} \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} \frac{\partial^{(2n+1)} V}{\partial y^{2n+1}} \quad (\text{III.30})$$

où la relation (III.21) a été utilisée.

En revenant aux variables dimensionnelles, (III.30) devient :

$$\chi(\varepsilon_c) = -\sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} (RT)^{2n} \frac{\partial^{(2n+1)} V}{\partial \varepsilon_c^{(2n+1)}}. \quad (\text{III.31})$$

Cette solution est reliée aux dérivés impairs de l'isotherme d'adsorption globale par rapport à l'énergie. En se limitant aux trois premiers termes de la série, (III.31) peut s'écrire en fonction de la pression de la façon suivante :

$$\chi(\varepsilon_c) = (b_0 + b_2) \left(\frac{P_c}{RT} \right) \frac{\partial V}{\partial P_c} + \frac{3b_2}{RT} P_c^2 \frac{\partial^2 V}{\partial P_c^2} + \frac{b_2}{RT} P_c^3 \frac{\partial^3 V}{\partial P_c^3} \quad (\text{III.32})$$

Les résultats présentés, jusqu'à là, montre que le calcul de la fonction de distribution des énergies d'un solide peut être calculée à partir des dérivées successives de l'isotherme d'adsorption globale. Il est à noter que ces résultats ont été obtenues en utilisant l'isotherme d'adsorption locale de Langmuir et certaines de ses approximations.

III.6 Estimation de la distribution des énergies à l'aide des données expérimentales

On peut estimer l'hétérogénéité énergétique d'une surface solide à l'aide de données expérimentales obtenues par la technique chromatographie en phase gazeuse inverse. En partant des données de rétention, on peut obtenir la fonction de distribution d'énergie

d'adsorption par la résolution de la fonction l'intégrale (III.3). L'équation générale pour le volume de rétention absolu est la suivante [32]:

$$V_N = \frac{RT}{j} \frac{\partial N_t(P,T)}{\partial P} \quad (\text{III.33})$$

$N_t(P,T)$: La quantité totale adsorbée en fonction de la pression p de l'adsorbat dans les phases gazeuses, l'équation précédente peut être écrite sous une autre forme introduisant la couverture de surface $N_m = \frac{N_t}{V}$ qui représente la quantité absorbée dans la monocouche :

$$V_N = \left(\frac{N_m RT}{j} \right) \frac{\partial V(P,T)}{\partial P} \quad (\text{III.34})$$

On combine l'expression ci-dessus avec celle trouvée par Rudzinski [33] (expression (III.7)), on trouve :

$$\chi_{CA} = \frac{j}{(RT)^2} \frac{P_c}{N_m} V_N \quad (\text{III.35})$$

À partir de cette expression, on peut noter que la fonction de distribution des énergies par l'approximation de condensation peut être obtenue à partir des données expérimentales. Cerofolini [6, 34] a donné une forme plus précise de fonction de distribution des énergies. Cette forme est l'A.C.A. La forme expérimentale de la fonction de distribution est donnée par [35] :

$$\chi_{ACA} = \left(\frac{jP^2}{N_m (kT)^2} \right) \frac{\partial V_N}{\partial P} \quad (\text{III.36})$$

Cette équation est appliquée, le plus souvent, dans les études sur l'hétérogénéité de surface au moyen d'I.G.C. en raison de sa simplicité.

Dans le prochain chapitre, nous allons considérer un cas d'isotherme d'adsorption locale plus général, à savoir l'isotherme d'adsorption de Langmuir générale ainsi qu'un autre modèle d'adsorption local appelée isotherme de Sips. Nous utiliserons la même idée que celle de Jagiełło [8] et une autre méthode basée sur la transformée de Stieltjes qui a été utilisée par Sips [9,10].

CHAPITRE IV

RESOLUTION ANALYTIQUE DU PROBLEME

Dans ce chapitre, on va essayer d'utiliser la méthode de Jagiello pour résoudre l'équation intégrale (III.3) dans le cas d'une isotherme d'adsorption locale plus générale à savoir l'isotherme d'adsorption locale de Langmuir générale. L'expression mathématique de cette isotherme s'écrit [31] :

$$\theta_{\ell}(b, P) = \left[\frac{(bP)^n}{1+(bP)^n} \right]^{\frac{m}{n}}, 0 < m, n \leq 1 \quad (\text{IV.1})$$

Il est à remarquer que (IV.1) satisfait aux conditions (III.5.a). Selon les valeurs de m et n on peut distinguer les cas particuliers suivants :

Pour $m = n = 1$ on aura

$$\theta_{\ell}(b, P) = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{Isotherme de Langmuir.}$$

Pour $m = n \neq 1$ on aura

$$\theta_{\ell}(b, P) = \frac{(bP)^n}{1+(bP)^n} \quad \text{Isotherme de Langmuir -Freundlich.}$$

Pour $m = 1 ; 0 < n < 1$ on aura

$$\theta_{\ell}(b, P) = \frac{(bP)}{(1+(bP)^n)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Isotherme de Toth.}$$

Et enfin, pour $n = 1 ; 0 < m < 1$ on aura

$$\theta_{\ell}(b, P) = \left[\frac{(bP)}{1+(bP)} \right]^m \quad \text{Isotherme de Freundlich Généralisé.}$$

Nous traiterons aussi un autre cas d'isotherme locale appelée isotherme de Sips et qui est donnée par

$$\theta_{\ell}(b, P) = \frac{bP^{\alpha}}{1+bP^{\alpha}} \quad \text{Isotherme de Sips.}$$

IV.1 Dérivation de la solution exacte par la méthode de Jagiello

Comme au chapitre précédent, l'isotherme (IV.1) est transformée en une forme adimensionnelle :

$$\theta_{\ell}(X, Y) = [1 + \exp(Y - X)]^{-q} \quad (\text{IV.2a})$$

avec

CHAPITRE IV
RESOLUTION ANALYTIQUE DU PROBLEME

$$q = \frac{m}{n} \quad (IV.2b)$$

$$X = n \frac{\varepsilon}{RT} \quad (IV.2c)$$

$$Y = -n \operatorname{Ln}(KP) \quad (IV.2d)$$

L'équation (III.3) devient alors :

$$V(Y, T) = \frac{RT}{n} \int_{X_\ell}^{X_m} \theta_\ell(X, Y, T) \phi(X) dX \quad (IV.3)$$

où $\phi(X)$ est la forme adimensionnelle de $\chi(\varepsilon)$.

En suivant Jagiello [8], on considère l'expression suivante :

$$f_q(Y) = -\frac{\partial V}{\partial Y} = \frac{RT}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ -\frac{\partial \theta_\ell(X, Y)}{\partial Y} \right\} \phi(X) dX \quad (IV.4)$$

La quantité dérivée figurant sous l'intégrale s'écrit :

$$-\frac{\partial \theta(X, Y)}{\partial Y} = \frac{q \exp(Y - X)}{[1 + \exp(Y - X)]^{q+1}} \quad (IV.5)$$

La représentation de cette expression en fonction de X est une courbe en forme de cloche, avec un maximum situé à $X_0 = Y + \operatorname{Ln} q$ (voir figure ci-dessous).

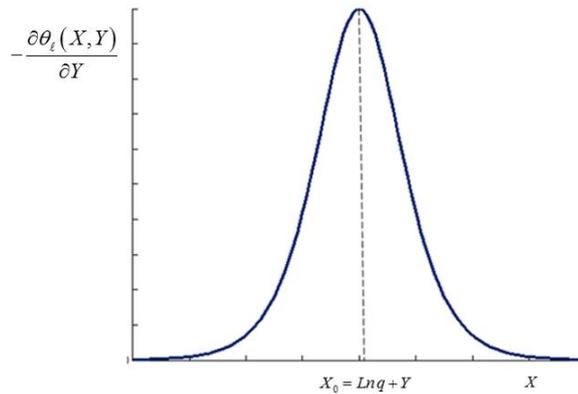


Fig.IV.1 représentation de la fonction en cloche

La fonction $\phi(X)$ est ensuite développée sous forme d'une série autour du point X_0 , on aura alors

$$\phi(X) = \phi(X - X_0 + X_0) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(X - X_0)^p}{p!} \phi^{(p)}(X_0) \quad (IV.6)$$

CHAPITRE IV
RESOLUTION ANALYTIQUE DU PROBLEME

La substitution de (IV.6) dans (IV.4) donne :

$$f_q(X_0) = \frac{RT}{n} \sum_{p=0}^{\infty} C_{pq} \phi^{(p)}(X_0) \quad (IV.7)$$

avec

$$C_{pq} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t^p e^{-t}}{p! \left(1 + \frac{1}{q} e^{-t}\right)^{q+1}} dt \quad (IV.8)$$

et $t = X - X_0$.

Les coefficients C_{pq} forment une série de nombres croissants et bornés supérieurement par 2.

La détermination des $\phi^{(p)}(X_0)$ se fait de la manière suivante. (IV.7) est réécrite sous la forme :

$$\phi(X_0) = \frac{n}{RT} f_q(X_0) - \sum_{p=1}^{\infty} C_{pq} \phi^{(p)}(X_0) \quad (IV.9)$$

La dérivation successive de (IV.9) donne

$$\phi^{(r)}(X_0) = \frac{1}{RT} f_q^{(r)}(X_0) - \sum_{p=1}^{\infty} C_{pq} \phi^{(p+r)}(X_0) \quad \text{avec } r = 0, 1, 2, \dots \quad (IV.10)$$

En utilisant (IV.10), on peut éliminer les dérivées successives $\phi^{(r)}(X_0)$ dans la relation (IV.9). On obtient, après une série de calculs laborieux,

$$\frac{RT}{n} \phi(X_0) = f_q(X_0) + b_q^1 f_q^{(1)}(X_0) + b_q^2 f_q^{(2)}(X_0) + b_q^3 f_q^{(3)}(X_0) + \dots \quad (IV.11)$$

ou encore

$$\phi(X_0) = \frac{n}{RT} \sum_{p=0}^{\infty} b_q^p f_q^{(p)}(X_0)$$

c'est-à-dire

$$\phi(X_0) = -\frac{n}{RT} \sum_{p=0}^{\infty} b_q^p \frac{\partial^{p+1} V}{\partial X_0^{p+1}} \quad (IV.12)$$

Avec

$$b_q^0 = 1 \quad \text{et} \quad b_q^p = -C_{pq} - \sum_{i=1}^{p-1} b_q^i C_{(p-i)q} \quad (IV.13)$$

Un retour aux variables dimensionnelles, donne pour l'expression (IV.12) :

$$\chi(\varepsilon_c) = - \sum_{p=0}^{\infty} \left(\frac{RT}{n} \right)^p b_q^p \frac{\partial V^{(p+1)}}{\partial \varepsilon_c^{p+1}} \quad (\text{IV.14})$$

On constate que la solution dépend des dérivées, paires et impaires, de l'isotherme d'adsorption globale par rapport à l'énergie.

L'expression (IV.14), par rapport à la pression, donne :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{\left(b_q^0 - \frac{b_q^1}{n} + \frac{b_q^2}{n^2} + \dots \right)}{RT} P \frac{\partial V}{\partial P} + \frac{\left(-\frac{b_q^1}{n} - \frac{3b_q^2}{n^2} + \dots \right)}{RT} P^2 \frac{\partial^2 V}{\partial P^2} + \frac{\left(\frac{b_q^2}{n^2} + \dots \right)}{RT} P^3 \frac{\partial^3 V}{\partial P^3} + \dots \quad (\text{IV.15})$$

IV.2 Dérivation de la solution exacte en utilisant la transformée de Stieltjes

On se propose dans ce qui suit de vous présenter une deuxième méthode de résolution de l'équation intégrale (III.3). Celle-ci s'appuie sur l'utilisation de la transformée de Stieltjes. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Sips [9,10]. Dans un premier temps, nous exposerons brièvement le fonctionnement de la transformée de Stieltjes.

IV.2.1 Transformée de Stieltjes

L'idée principale commence par considérer une intégrale de la forme suivante :

$$f(y) = \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x)}{x+y} dy \quad (\text{IV.16})$$

Connaissant $f(y)$, il faut trouver $\varphi(x)$. Si cette dernière est continue sur l'intervalle $[0, +\infty[$, alors la solution de ce problème est donnée par [36] :

$$\varphi(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \frac{f(x-i\alpha) - f(x+i\alpha)}{2\pi i} \quad (\text{IV.17})$$

IV.2.2 Application de la transformée de Stieltjes

Pour pouvoir appliquer la méthode de Sips, il faut mettre l'équation (III.3) et l'expression (IV.1), avec $m=n \neq 1$, sous la forme (IV.16). L'équation d'adsorption locale s'écrit alors :

$$\theta_\ell(b, P) = \frac{(bP)^n}{1+(bP)^n} \quad (\text{IV.18})$$

cette expression est réécrite comme suit :

$$\theta_\ell(b, P) = \frac{(KP)^n \exp\left(n \frac{\varepsilon}{RT}\right)}{1 + (KP)^n \exp\left(n \frac{\varepsilon}{RT}\right)} \quad (\text{IV.19})$$

ou on a utilisé l'équation (III.5). L'équation (III.3) devient alors :

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_\ell}^{\varepsilon_m} \frac{(KP)^n \exp\left(n \frac{\varepsilon}{RT}\right)}{1 + (KP)^n \exp\left(n \frac{\varepsilon}{RT}\right)} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{IV.20})$$

en utilisant le changement de variables suivant :

$$x = \exp\left(n \frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{IV.20a})$$

$$y = \frac{1}{(KP)^n} \quad (\text{IV.20b})$$

on trouve :

$$V(y, T) = f(y) = \frac{RT}{n} \int_{x_\ell}^{x_m} \frac{\varphi(x)}{x+y} dx \quad (\text{IV.21})$$

où $\varphi(x)$ est la forme adimensionnelle de $\chi(\varepsilon)$. En utilisant (IV.17), on aura alors

$$\varphi(x) = \frac{n}{RT} \frac{f(xe^{-\pi i}) - f(xe^{+\pi i})}{2\pi i} \quad (\text{IV.22})$$

Pour utiliser la relation (IV.22), il est nécessaire de préciser l'expression de $f(y)$ c'est-à-dire $V(y, T)$. On va donc maintenant appliquer cette formule pour quelques cas d'isotherme d'adsorption globale.

IV.2.3 Cas de l'isotherme globale Freundlich

IV.2.3.a Méthode de Sips

Pour le premier cas, nous choisissons la première isotherme de Freundlich comme isotherme d'adsorption globale donnée par :

$$V = A(KP)^c \quad (\text{IV.23})$$

A et c étant des constantes. Notons, toutefois, que (IV.23) satisfait à la première condition de (III.5a) et non pas à la deuxième.

En utilisant la relation (IV.20b), l'équation (IV.23) est écrite sous la forme adimensionnelle suivante :

$$V(y, T) = f(y) = A y^{-\frac{c}{n}} \quad (\text{IV.24})$$

La substitution de (IV.24) dans (IV.22) donne

$$\varphi(x) = \frac{n}{RT} A \frac{(xe^{-\pi i})^{-\frac{c}{n}} - (xe^{+\pi i})^{-\frac{c}{n}}}{2\pi i}$$

Ou encore

$$\varphi(x) = \frac{n}{RT} \frac{A}{\pi} x^{-\frac{c}{n}} \sin\left(\pi \frac{c}{n}\right) \quad (\text{IV.25})$$

Le retour aux variables d'origines donne :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{RT} \frac{A}{\pi} \sin\left(\pi \frac{c}{n}\right) \exp\left(-c \frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{IV.26})$$

IV.2.3.b Méthode de Jagiello

On va appliquer la formule (IV.14) à (IV.23). Cette dernière est tout d'abord rendue adimensionnelle en utilisant (IV.2d) qui devient

$$V = A \exp\left(-c \frac{Y}{n}\right) \quad (\text{IV.27})$$

Le calcul des dérivées successives, au point $X_0 = Y (Ln(q) = 0)$, de (IV.27) et leur substitution dans l'équation (IV.14) conduit à :

$$\phi(X_0) = -A \frac{n}{RT} \exp\left(-\frac{c}{n} X_0\right) \sum_{p=0}^{\infty} b_1^p (-1)^{p+1} \left(\frac{c}{n}\right)^{p+1} \quad (\text{IV.28})$$

Les coefficients b_1^p sont nuls quand p est impair. (IV.28) devient alors

$$\phi(X_0) = -A \frac{n}{RT} \exp\left(-\frac{c}{n} X_0\right) \sum_{p=0}^{\infty} b_1^{2p} (-1)^{2p+1} \left(\frac{c}{n}\right)^{2p+1} \quad (\text{IV.29})$$

La somme qui apparaît dans l'équation (IV.29) correspond au développement de $\frac{1}{\pi} \sin\left(\pi \frac{c}{n}\right)$.

Ce qui donne alors :

$$\phi(X_0) = -A \frac{n}{RT} \exp\left(-\frac{c}{n} X_0\right) \frac{1}{\pi} \sin\left(\pi \frac{c}{n}\right)$$

en revenant aux variables originales :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{RT} \frac{A}{\pi} \sin\left(\pi \frac{c}{n}\right) \exp\left(-c \frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{IV.30})$$

on peut voir que les équations (IV.26) et (IV.30) sont identiques.

IV.2.4 Cas de l'isotherme globale Freundlich généralisée

IV.2.4.a Méthode de Sips

On considère, maintenant, un deuxième cas d'isotherme d'adsorption globale. Celle-ci est choisie comme étant l'isotherme de Freundlich généralisée donnée par l'équation suivante :

$$V = \left(\frac{KP}{1+KP}\right)^c \quad (\text{IV.31})$$

(IV.31) satisfait aux deux conditions données par (III.5a). De la même manière que le cas précédent et en utilisant (IV.20b), (IV.31) est rendue adimensionnelle:

$$V(y, T) = f(y) = \left[1 + y^{\frac{1}{n}}\right]^{-c} \quad (\text{IV.32})$$

l'insertion de l'équation (IV.32) dans la relation (IV.22) nous donne :

$$\varphi(x) = \frac{n}{RT} \frac{\left[1 + \left(xe^{-\pi i}\right)^{\frac{1}{n}}\right]^{-c} - \left[1 + \left(xe^{+\pi i}\right)^{\frac{1}{n}}\right]^{-c}}{2\pi i} \quad (\text{IV.33})$$

après un calcul laborieux, voir Annexe1, et un retour aux variables d'origines, (IV.33) se simplifie pour donner :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{\pi RT} \frac{\sin\left[\left(\frac{\pi}{n} - \beta\right)c\right]}{\left\{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) + \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)\right)^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)\right\}^{\frac{c}{2}}} \quad (\text{IV.34})$$

avec :

$$\beta = \arctan\left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)}\right) \quad (\text{IV.35})$$

en remplaçant n par 1, on obtient :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \sin(\pi c) \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right\}^{-c} \beta = 0 \quad (\text{IV.36})$$

cette dernière expression correspond exactement à celle trouvée par Sips [10] et Jagiełło et al. [8] en utilisant la transformée de Stieltjes.

IV.2.4.b Méthode de Jagiello

Essayons, maintenant, de trouver la solution de (III.3), pour ce cas, en utilisant la méthode de Jagiello. L'utilisation de (IV.2d) donne :

$$V = \left(1 + \exp\left(\frac{Y}{n}\right)\right)^{-c} \quad (\text{IV.37})$$

Les 1^{ère} et 2^{ème} dérivées de (IV.37) sont données par les expressions ci-dessous :

$$\frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{c}{n} \frac{\exp(Y/n)}{\exp(Y/n)^c (\exp(Y/n) + 1)} \quad (\text{IV.38a})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} = \frac{c}{n^2} \frac{c^2 \exp(2Y/n) - c \exp(Y/n)}{(\exp(Y/n) + 1)^{c+2}} \quad (\text{IV.38b})$$

On peut facilement voir, pour ce cas, que les dérivées de l'équation (IV.37) par rapport à Y n'ont pas une expression générale simple. Cependant, il est possible de calculer ces dérivés

numériquement et d'obtenir une solution numérique qui va être comparée avec le tracé de l'équation (IV.34) à l'aide d'un logiciel de calcul.

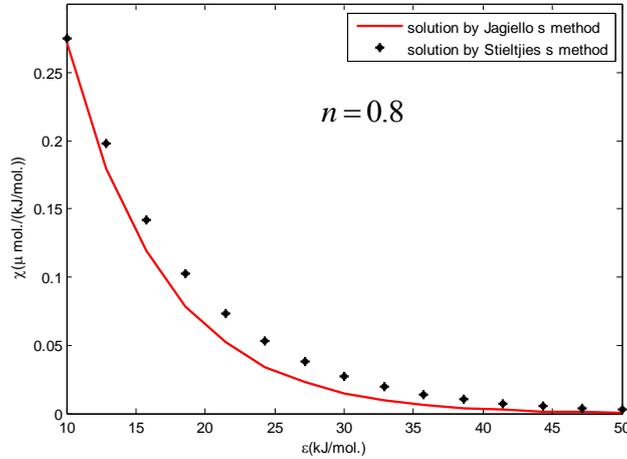


Fig.IV.2 représentation de la fonction de distribution des énergies pour le second cas

La figure IV.2 ci-dessus montre la solution numérique calculée à partir de l'expression (IV.14) et la solution exacte obtenue à partir de l'expression (IV.34). On peut voir qu'il y a un bon accord entre ces deux solutions.

IV.2.5 Cas de la deuxième isotherme globale de Freundlich

IV.2.5.a Méthode de Sips

Considérons, maintenant, le troisième cas, donné par la deuxième isotherme d'adsorption globale de Freundlich :

$$V(P) = \left(\frac{AP^c}{1 + AP^c} \right) \quad (IV.39)$$

Notons que (IV.39) satisfait aux deux conditions données par (III.5a).

Calculons la solution de (III.3) en utilisant la transformée de Stieltjes. En utilisant (IV.20b), dans (IV.39), cette dernière se réduit à l'équation ci-dessous :

$$V(y) = f(y) = \left(\frac{K^c}{A} y^{+\frac{c}{n}} + 1 \right)^{-1} \quad (IV.40)$$

En remplaçant (IV.40) dans l'équation (IV.22) on aura:

$$\varphi(X) = \frac{n}{\pi RT} \frac{\left(\frac{K^c}{A} (Xe^{-\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right)^{-1} - \left(\frac{K^c}{A} (Xe^{+\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right)^{-1}}{2i} \quad (\text{IV.41})$$

après simplification, voir Annexe 2, et un retour aux variables d'origine, on trouve :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{\pi RT} \frac{A}{K^c} \frac{\sin(\pi c / n)}{\exp(+c\varepsilon / RT) + 2(A / K^c) \cos(\pi c / n) + (A / K^c)^2 \exp(-c\varepsilon / RT)} \quad (\text{IV.42})$$

L'expression (IV.42) est la solution de l'équation intégrale (III.3) quand les isothermes locale et globale sont donnée par (IV.18) et (IV.39) respectivement.

IV.2.5.b Méthode de Jagiello

Avec cette même isotherme globale (IV.39), on va essayer de trouver la solution de l'équation (III.3) en utilisant la méthode développée par Jagiello [8]. Pour cela on utilise l'équation (IV.39) qui correspond à la deuxième isotherme d'adsorption globale de Freundlich. L'équation adimensionnelle de (IV.39) est donnée par :

$$V = \left(\frac{K^c}{A} \exp\left(+c \frac{Y}{n}\right) + 1 \right)^{-1} \quad (\text{IV.43})$$

où on a utilisé (IV.2d).

L'expression de la première dérivée de (IV.43) s'écrit :

$$\frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{cK^c}{nA} \exp\left(+c \frac{Y}{n}\right) \times \left(\frac{K^c}{A} \exp\left(+c \frac{Y}{n}\right) + 1 \right)^{-2}$$

On peut facilement voir, à partir de l'expression de la première dérivée, que les dérivées de l'équation, par rapport à la variable Y n'auront pas une expression générale simple. Toutefois, il est possible de les calculer numériquement et d'obtenir une solution numérique. La solution trouvée est comparée avec l'expression (IV.42) obtenue par l'utilisation de la transformée de Stieltjes. Celles-ci sont représentées sur la figure ci-dessous :

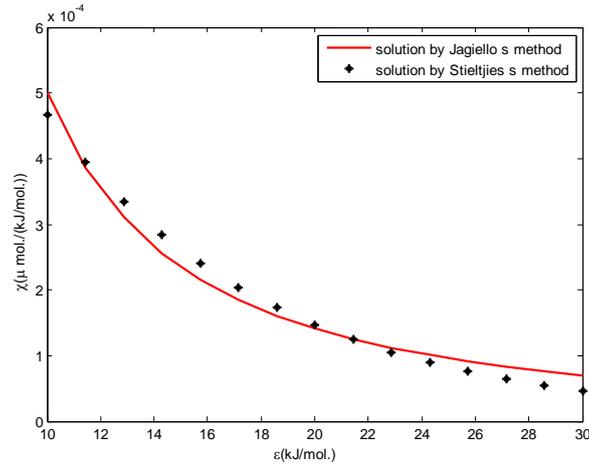


Fig. IV.3 représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie

On note qu'il y a un bon accord entre ces solutions.

IV.3 Isotherme d'adsorption locale de Sips

Dans ce qui suit, nous allons traiter le cas d'isotherme d'adsorption locale de Sips.

IV.3.a Méthode de Sips

L'équation d'adsorption locale de Sips s'écrit

$$\theta_\ell(b, P) = \frac{bP^\alpha}{1 + bP^\alpha} \quad (\text{IV.44})$$

Cette expression est réécrite comme suit :

$$\theta_\ell(b, P) = \frac{K \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) P^\alpha}{1 + K \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) P^\alpha} \quad (\text{IV.45})$$

où on a utilisé l'équation (III.5). L'équation (III.3) devient alors :

$$V(P, T) = \int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_m} \frac{K \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) P^\alpha}{1 + K \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) P^\alpha} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{IV.46})$$

en utilisant le changement de variables suivant :

$$x = \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (\text{IV.47a})$$

et

$$y = \frac{1}{KP^\alpha} \quad (\text{IV.47b})$$

on trouve :

$$V(y, T) = f(y) = RT \int_{x_l}^{x_m} \frac{\varphi(x)}{x+y} dx \quad (\text{IV.48})$$

où $\varphi(x)$ est la forme adimensionnelle de $\chi(\varepsilon)$. En utilisant (IV.17), on aura alors

$$\varphi(x) = \frac{1}{RT} \frac{f(xe^{-\pi i}) - f(xe^{+\pi i})}{2\pi i} \quad (\text{IV.49})$$

Pour utiliser la relation (IV.49), il est nécessaire de préciser l'expression de $f(y)$ c'est-à-dire $V(y, T)$. On va donc maintenant appliquer cette formule pour les trois cas d'isotherme d'adsorption globale données par les équations (IV.23 ; IV.31 et IV.39).

1^{er} Cas (Isotherme Globale de Freundlich)

La forme adimensionnelle de (IV.23) s'écrit

$$V(y, T) = f(y, T) = \left(AK^{c-\frac{c}{\alpha}} \right) y^{-\frac{c}{\alpha}}. \quad (\text{IV.50})$$

La substitution de (IV.50) dans (IV.49) donne

$$\varphi(x) = \frac{\left(AK^{c-\frac{c}{\alpha}} \right) \left(xe^{-\pi i} \right)^{-\frac{c}{\alpha}} - \left(xe^{+\pi i} \right)^{-\frac{c}{\alpha}}}{RT \cdot 2\pi i} \quad (\text{IV.51})$$

ou encore

$$\varphi(x) = \frac{\left(AK^{c-\frac{c}{\alpha}} \right)}{\pi RT} \exp\left(-\frac{c}{\alpha} x\right) \sin\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right) \quad (\text{IV.52})$$

le retour aux variables d'origines donne :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{\left(AK^{c-\frac{c}{\alpha}} \right)}{\pi RT} \exp\left(-\frac{c}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \sin\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right) \quad (\text{IV.53})$$

CHAPITRE IV
RESOLUTION ANALYTIQUE DU PROBLEME

2^{ème} Cas (Isotherme Globale de Freundlich Généralisé)

De la même manière que le cas précédent et en utilisant (IV.47b), (IV.31) est rendue adimensionnelle :

$$V = \left[1 + ky^{\frac{1}{\alpha}} \right]^{-c} \quad (IV.54)$$

avec $k = K^{\frac{1}{\alpha}-1}$.

L'insertion de l'équation (IV.54) dans la relation (IV.49) nous donne :

$$\varphi(x) = \frac{1}{RT} \frac{\left[1 + k(xe^{-\pi i})^{\frac{1}{\alpha}} \right]^{-c} - \left[1 + k(xe^{+\pi i})^{\frac{1}{\alpha}} \right]^{-c}}{2\pi i}. \quad (IV.55)$$

Après un calcul laborieux, voir Annexe 3, et un retour aux variables d'origines, (IV.55) se simplifie pour donner :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \frac{\sin \left[\left(\frac{\pi}{\alpha} - \beta \right) c \right]}{\left\{ 1 + 2k \exp\left(\frac{1}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + k^2 \exp\left(\frac{2}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \right\}^{\frac{c}{2}}} \quad (IV.56)$$

avec :

$$\beta = \arctan \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + k \exp\left(\frac{\varepsilon}{\alpha RT}\right)} \right) \quad (IV.57)$$

3^{ème} Cas (2^{ème} Isotherme Globale de Freundlich)

(IV.39) est rendue adimensionnelle en utilisant (IV.47b):

$$V = \left(1 + AK^{-\frac{c}{\alpha}} y^{\frac{-c}{\alpha}} \right)^{-1} \quad (IV.58)$$

l'insertion de l'équation (IV.58) dans la relation (IV.49) nous donne :

$$\varphi(x) = \frac{1}{RT} \frac{\left(1 + \left(AK^{-\frac{c}{\alpha}} x^{\frac{c}{\alpha}} \right) e^{-\frac{c}{\alpha} \pi i} \right)^{-1} - \left(1 + \left(AK^{-\frac{c}{\alpha}} x^{\frac{c}{\alpha}} \right) e^{+\frac{c}{\alpha} \pi i} \right)^{-1}}{2\pi i}. \quad (IV.59)$$

Après un calcul laborieux, voir Annexe 4, et un retour aux variables d'origines, (IV.55) se simplifie pour donner :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{AK^{-\frac{c}{\alpha}}}{\pi RT} \frac{\sin\left(\frac{c}{\alpha}\pi\right)}{\exp\left(\frac{c}{\alpha}\frac{\varepsilon}{RT}\right) + \left(2AK^{-\frac{c}{\alpha}} \cos\left(\frac{c}{\alpha}\pi\right)\right) + \left(AK^{-\frac{c}{\alpha}}\right)^2 \exp\left(-\frac{c}{\alpha}\frac{\varepsilon}{RT}\right)} \quad (IV.60)$$

IV.3.b Méthode de Jagiello

L'isotherme (IV.45) est transformée en une forme adimensionnelle :

$$\theta_\ell = [1 + \exp(y-x)]^{-1} \quad (IV.61)$$

avec

$$x = \frac{\varepsilon}{RT} \quad (IV.62a)$$

$$y = -\ln(KP^\alpha) \quad (IV.62b)$$

l'équation (III.3) devient alors :

$$V(y, T) = RT \int_{x_\ell}^{x_m} \theta_\ell(x, y, T) \phi(x) dx \quad (IV.63)$$

dont la solution s'écrit comme suit

$$\phi(y) = -\frac{1}{RT} \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n} \frac{\partial^{(2n+1)} V}{\partial y^{2n+1}}. \quad (IV.64)$$

On va donc maintenant appliquer cette formule pour les trois cas d'isotherme d'adsorption globale données par les équations (IV.23 ; IV.31 et IV.39).

1^{er} Cas (Isotherme Globale de Freundlich)

La forme adimensionnelle de (IV.23) est donnée par

$$V = AK^{\frac{c-c}{\alpha}} \exp\left(-\frac{c}{\alpha} y\right) \quad (IV.65)$$

le calcul des dérivées successives de (IV.65) et leurs substitutions dans l'équation (IV.64) conduit à :

$$\phi(x) = \frac{AK^{\frac{c-c}{\alpha}}}{\pi RT} \exp\left(-\frac{c}{\alpha} x\right) \sin\left(\pi \frac{c}{\alpha}\right) \quad (IV.66)$$

En revenant aux variables originales :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{AK^{c-\frac{c}{\alpha}}}{\pi RT} \exp\left(-\frac{c}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \sin\left(\pi \frac{c}{\alpha}\right) \quad (\text{IV.67})$$

on peut voir que les équations(IV.53) et (IV.67) sont identiques.

2^{ème} Cas (Isotherme Globale de Freundlich Généralisé)

De la même manière que le cas précédent et en utilisant (IV.62b), (IV.31) est rendue adimensionnelle:

$$V = \left[1 + K \left(\frac{1}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{y}{\alpha}\right) \right]^{-c} \quad (\text{IV.68})$$

L'expression de la première dérivée de (IV.68) s'écrit

$$\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{c}{\alpha} K \left(\frac{1}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{y}{\alpha}\right) \times \left[1 + K \left(\frac{1}{\alpha}\right) \exp\left(\frac{y}{\alpha}\right) \right]^{-c-1}$$

On peut facilement voir, à partir de l'expression de la première dérivée de (IV.68), que les dérivées successives de (IV.68) n'auront pas une expression analytique simple. Cependant, ces dernières peuvent être calculées numériquement et on peut alors obtenir une solution numérique du problème. Cette solution est comparée avec celle obtenue par la méthode de la transformée de Stieltjes (équation IV.56). Celles-ci sont représentées ci-dessous :

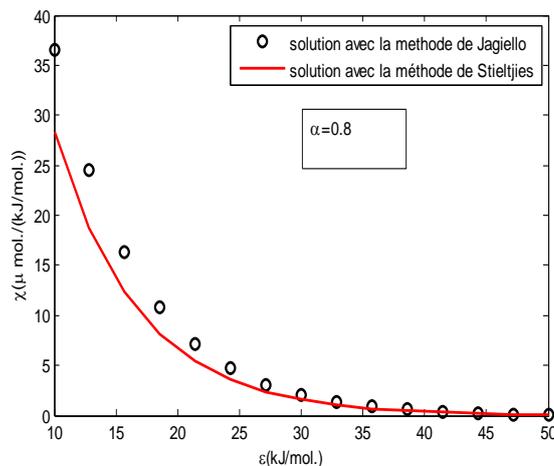


Fig. IV.4 représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie
On constate qu'il y a un bon accord entre ces solutions.

3^{ème} Cas (2^{ème} Isotherme Globale de Freundlich)

La forme adimensionnelle de (IV.39) est donnée par

$$V = \left(1 + \frac{K \frac{c}{\alpha}}{A} \exp\left(\frac{c}{\alpha} y\right) \right)^{-1} \quad (\text{IV.69})$$

Comme dans le cas précédent, on peut facilement voir que les dérivées de l'équation ci-dessus, par rapport à la variable y n'auront pas une expression générale simple. Toutefois, il est possible de les calculer numériquement et d'obtenir une solution numérique. Cette solution numérique est comparée avec celle, expression (IV.60), obtenue par la méthode qui utilise la transformée de Stieltjes. Celles-ci sont représentées sur la figure ci-dessous :

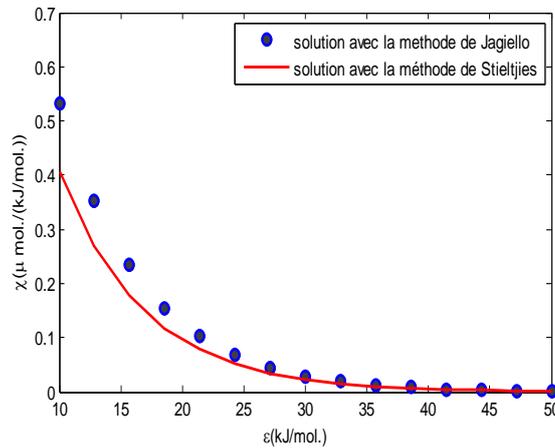


Fig. IV.5 représentation de la fonction de distribution des énergies en fonction de l'énergie

On peut remarquer qu'il y a un bon accord entre ces solutions.

Pour terminer, nous noterons que les isothermes données par les relations (I.14-I16) ne peuvent pas être traités avec les outils mathématiques utilisés dans ce chapitre. Toutefois, il est utile de mentionner que ces modèles satisfont aux conditions (III.5a).

Dans le prochain chapitre, nous allons vous présenter une troisième méthode de résolution du problème posé. Celle-ci est basée sur la discrétisation de l'équation intégrale (III.3) et sa réduction à un système d'équations algébriques. Cependant, un problème d'instabilité numérique se posera avec la solution ainsi obtenue. Nous proposerons alors une solution pour contourner cette difficulté.

CHAPITRE V

RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME

CHAPITRE V
RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME

Dans ce chapitre, nous allons présenter une méthode de résolution numérique directe de l'équation intégrale (III.3). L'équation (III.3) est une équation intégrale de Fredholm de premier type. La solution analytique de ce type d'équations est très souvent inaccessible. Le recours à une méthode numérique est nécessaire. Cependant, ce type d'équation présente un inconvénient lors de la résolution numérique. Cet inconvénient se traduit par un problème d'instabilité numérique. Des techniques pour contourner cette difficulté seront proposées.

V.1 Méthodes Numériques Générales de Résolution

L'équation intégrale (III.3) peut être transformée en un système d'équations algébriques qui s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{A} \boldsymbol{\chi} = \mathbf{v} \quad (\text{V.1})$$

sous forme développée, (V.1) peut être écrite :

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} \chi_j = v_i \quad \text{avec } i = 1, \dots, N \quad (\text{V.2})$$

où N est le nombre de points de discrétisation, χ_j est la $j^{\text{ième}}$ composante du vecteur densité énergétique $\boldsymbol{\chi}$, v_i est la $i^{\text{ième}}$ composante du vecteur \mathbf{v} qui représente les différentes valeurs de l'isotherme globale V et a_{ij} sont les éléments de la matrice carrée \mathbf{A} qui sont définies par :

$$a_{ij} = \omega_j \int_{\varepsilon_j}^{\varepsilon_{j+1}} \theta_\ell(\varepsilon, P_i, T) d\varepsilon \quad (\text{V.3})$$

avec les ω_j représentent le type d'approximation utilisée.

La solution de l'équation (V.1) est donnée par

$$\boldsymbol{\chi} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{v} \quad (\text{V.4})$$

L'équation (V.4) nous donne formellement la solution de notre problème. Toutefois, il a été constaté que les solutions obtenues ne sont pas stables. Ceci est du au calcul de la matrice \mathbf{A}^{-1} qui dépend du déterminant de \mathbf{A} . Ce dernier peut avoir des valeurs très petites voire même proches de zéro. Ce qui conduit à ce qu'on appelle un problème mal-conditionné. De petites variations dans le vecteur \mathbf{v} peuvent conduire parfois à de larges changements dans la solution.

La figure (V.1) illustre ce problème d'instabilité. La courbe en vert représente la solution du système (V.4) alors que la courbe en rouge représente la solution exacte donnée par l'expression (IV.34).

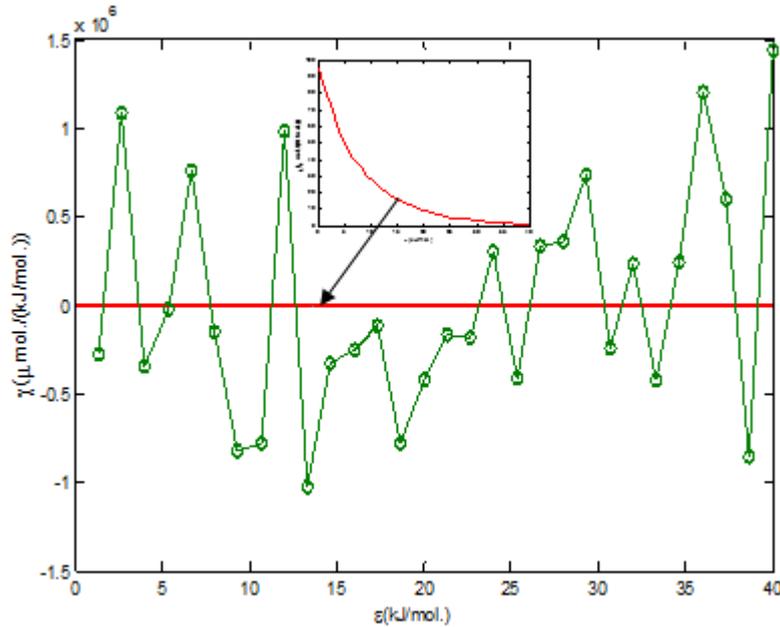


Fig.V.1 représentation des solutions instable et exacte

Pour contourner cette difficulté on utilise une technique de régularisation développée par Tikhonov [37]. Cette méthode consiste à remplacer le système (V.1) par l'équation suivante

$$\alpha(\delta)\chi_\delta + \mathbf{A}^T \mathbf{A} \chi_\delta = \mathbf{A}^T \mathbf{v}_\delta \quad (\text{V.5})$$

où \mathbf{A}^T est la transposée de \mathbf{A} , $\mathbf{v}_\delta = \mathbf{v} + \delta \mathbf{e}$ où \mathbf{e} est un bruit gaussien. α est une fonction dépendant de δ . δ est un paramètre de perturbation choisi de manière adéquate pour obtenir une solution stable.

Les figures ci-dessous montrent l'importance du choix du paramètre de régularisation δ sur la solution :

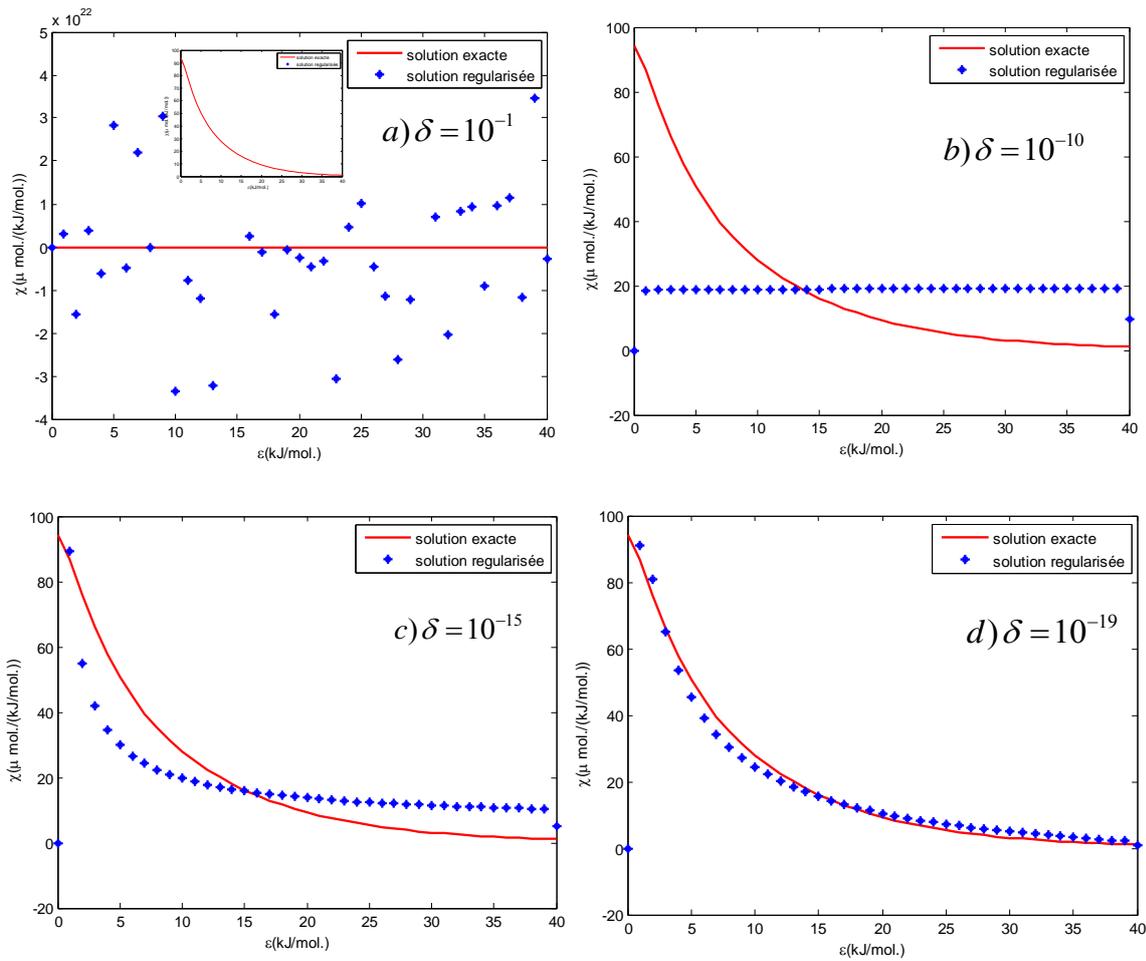


Fig.V.2 effet du paramètre δ sur la régularisation de la solution

A partir de la figure ci-dessus on peut remarquer qu'une forte perturbation (a) donne une solution toujours instable, par contre, une faible perturbation (d) conduit à une solution bien stabilisée. Ceci montre la sensibilité du choix de la valeur du paramètre δ .

V.2 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Langmuir-Freundlich

Dans ce qui suit on va vous présenter les solutions obtenues à partir de l'équation (V.5) pour différents choix de ν et pour le modèle d'adsorption locale donné par (IV.18). Pour chaque cas la solution sera comparée avec celle obtenue par la méthode de la transformée de Stieltjes.

La figure (V.3) correspond au choix de ν donné par l'expression (IV.23).

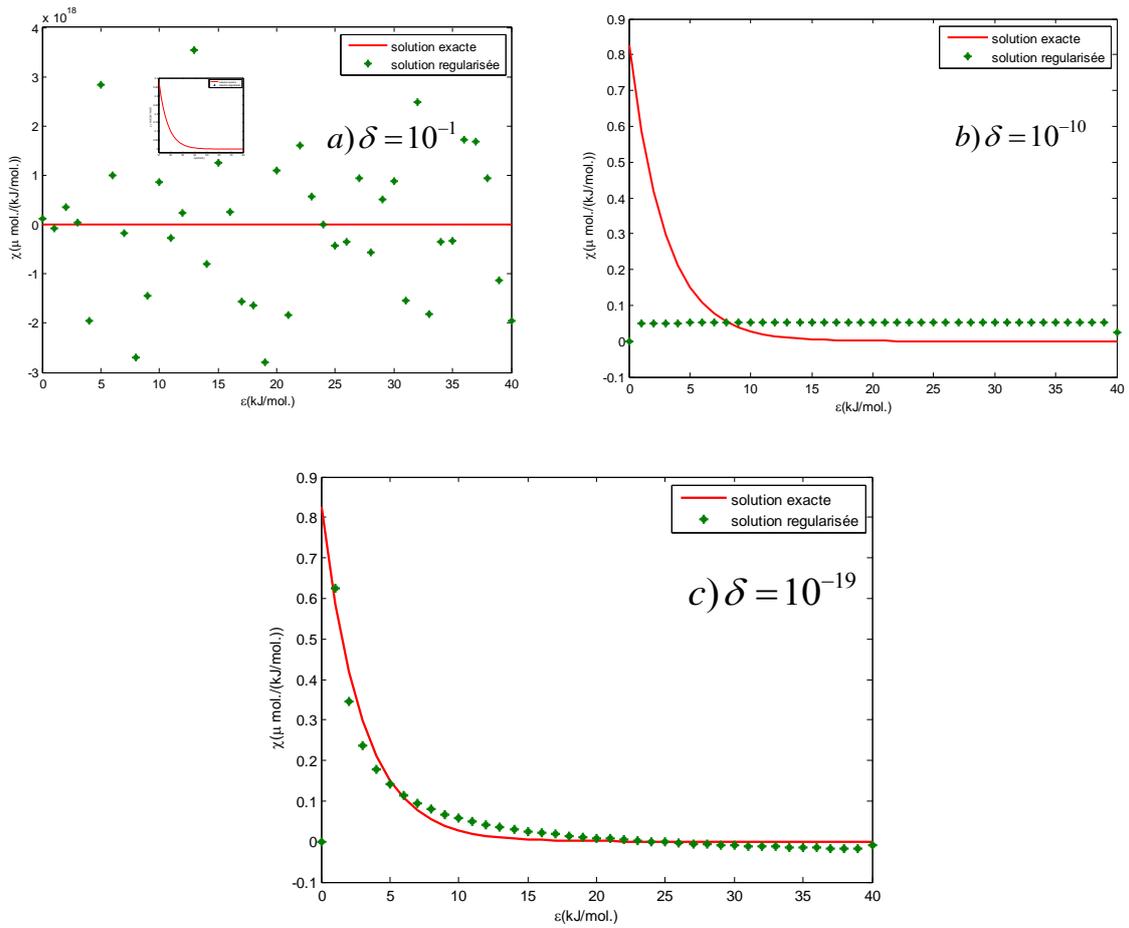
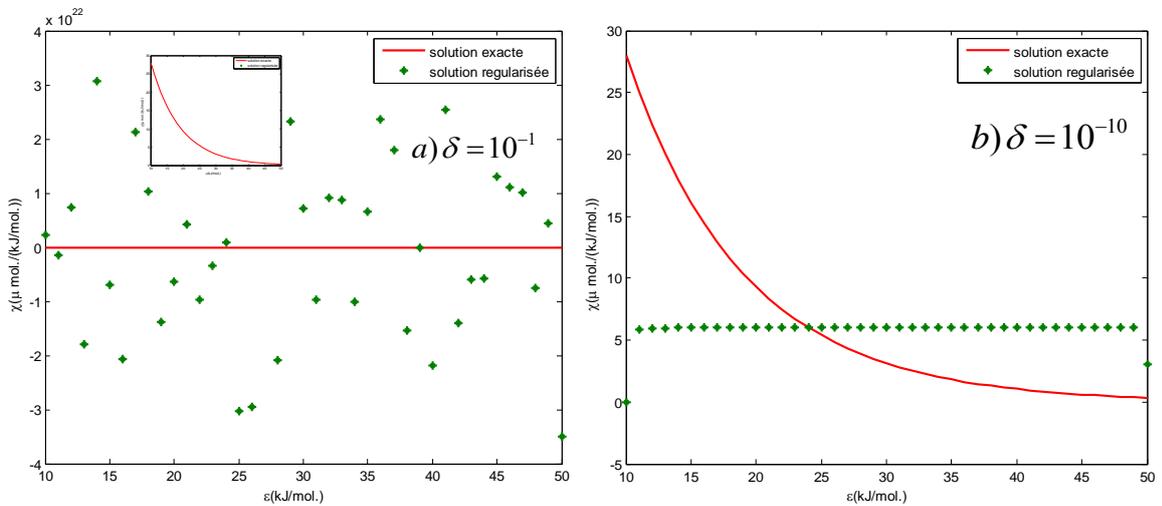


Fig.V.3 représentation de la solution régularisée (1^{er} Cas avec $n = 0.8$)

On remarque qu'il y a un bon accord entre la solution exacte, expression (IV.30), et la solution stabilisée par la méthode de régularisation de Tikhonov.

La figure (V.4) correspond au choix de ν donné par l'expression (IV.31).



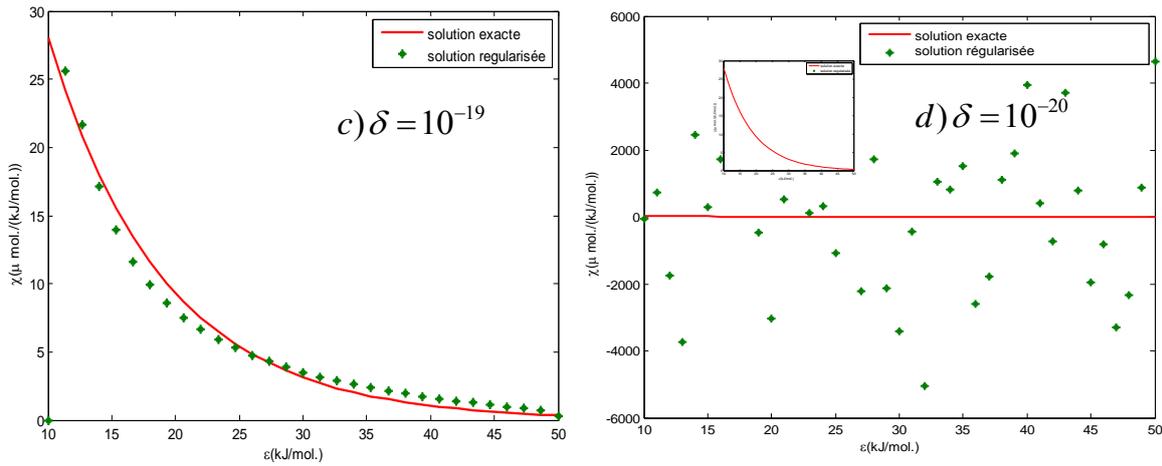


Fig.V.4 représentation de la solution régularisée (2^{ème} Cas avec $n=0.8$)

Là encore, on note qu'il y a un bon accord entre la solution stabilisée et la solution exacte donnée par (IV.34).

La figure (V.5) correspond au choix de ν donné par l'expression (IV.39). la valeur du paramètre δ qui a été fixée à 10^{-19} ne donne pas une solution stabilisée comme le montre la figure (V.5.a). C'est la valeur $\delta = 10^{-23}$ qui conduit à une solution bien stabilisée comme le montre la figure (V.5.b).

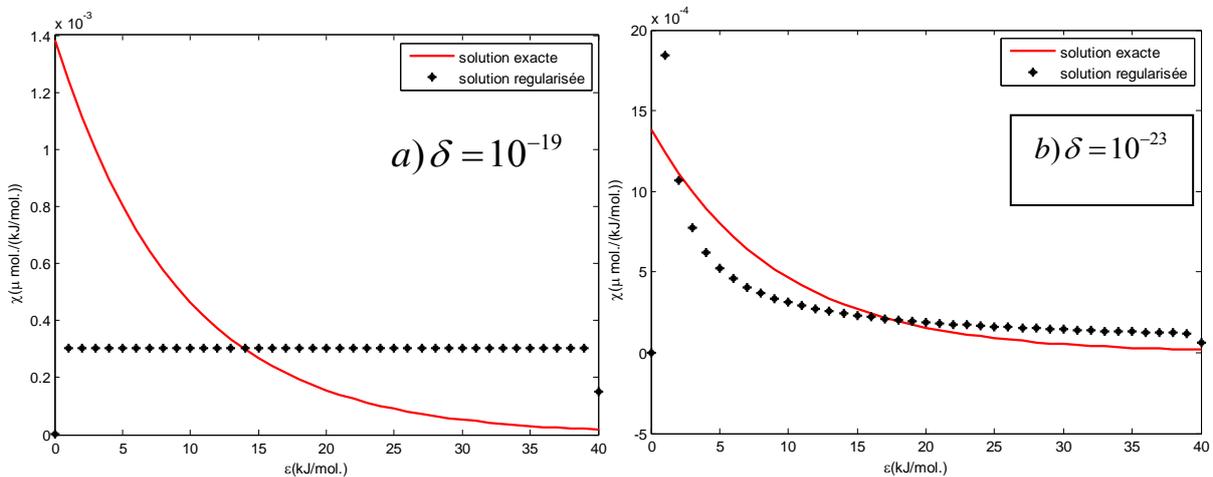


Fig.V.5 représentation de la solution régularisée (3^{ème} Cas avec $n=0.8$)

V.3 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Toth et Freundlich Généralisé

Dans ce qui suit, nous allons vous présenter des résultats numériques de l'équation (III.3) pour deux modèles d'adsorption locale différents de celui utilisé jusque là (expression IV.18). Les deux modèles d'adsorption locales en question sont ceux de Toth (expression

IV.1 avec $m=1; 0 < n < 1$) et de Freundlich généralisé (expression IV.1 avec $n=1; 0 < m < 1$). Les résultats présentés ci-dessous correspondent à la solution obtenue par la méthode de régularisation de Tikhonov-Morozov et sera comparée avec la solution obtenue par la méthode de Jagiello. Il est à noter que la solution par la méthode de Stieltjes n'est pas accessible pour ces deux types de modèles. Nous avons utilisé les trois cas d'adsorption globale définie par les expressions (IV.23, IV.31 et IV.39).

La figure (V.6) représente la solution pour les trois cas d'adsorption globale et pour l'adsorption locale de Toth. On peut voir que les résultats par les deux méthodes de résolution sont globalement en bon accord.

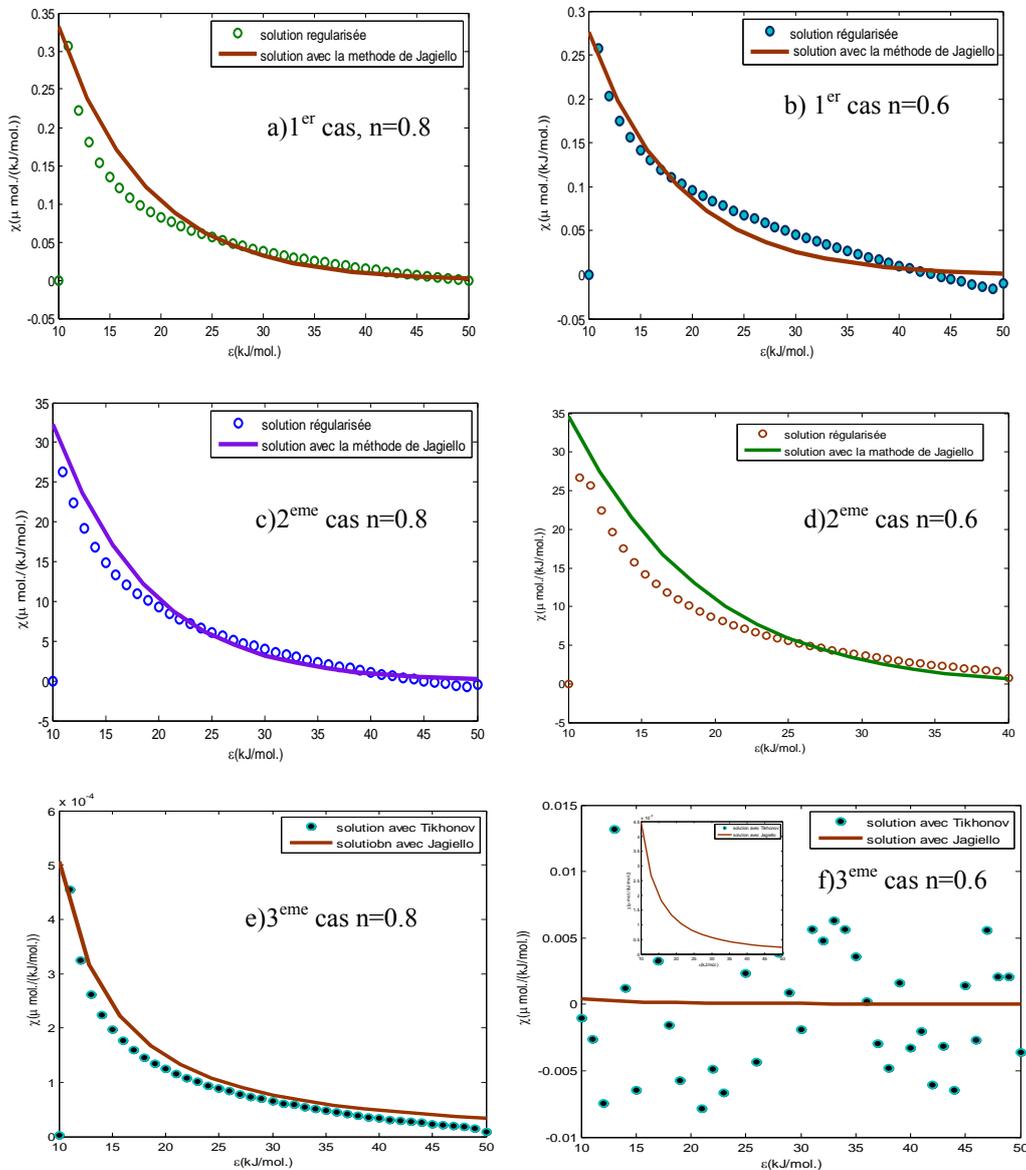


Fig.V.6 représentation de la solution régularisée dans le cas de Toth $\delta=10^{-19}$

La figure (V.7) représente la solution pour les deux premiers cas d'adsorption globale et pour l'adsorption locale de Freundlich généralisé. On peut voir que les résultats par les deux méthodes de résolution sont globalement en bon accord. Il est à noter que pour le troisième cas, il nous a été impossible d'obtenir une solution stabilisée.

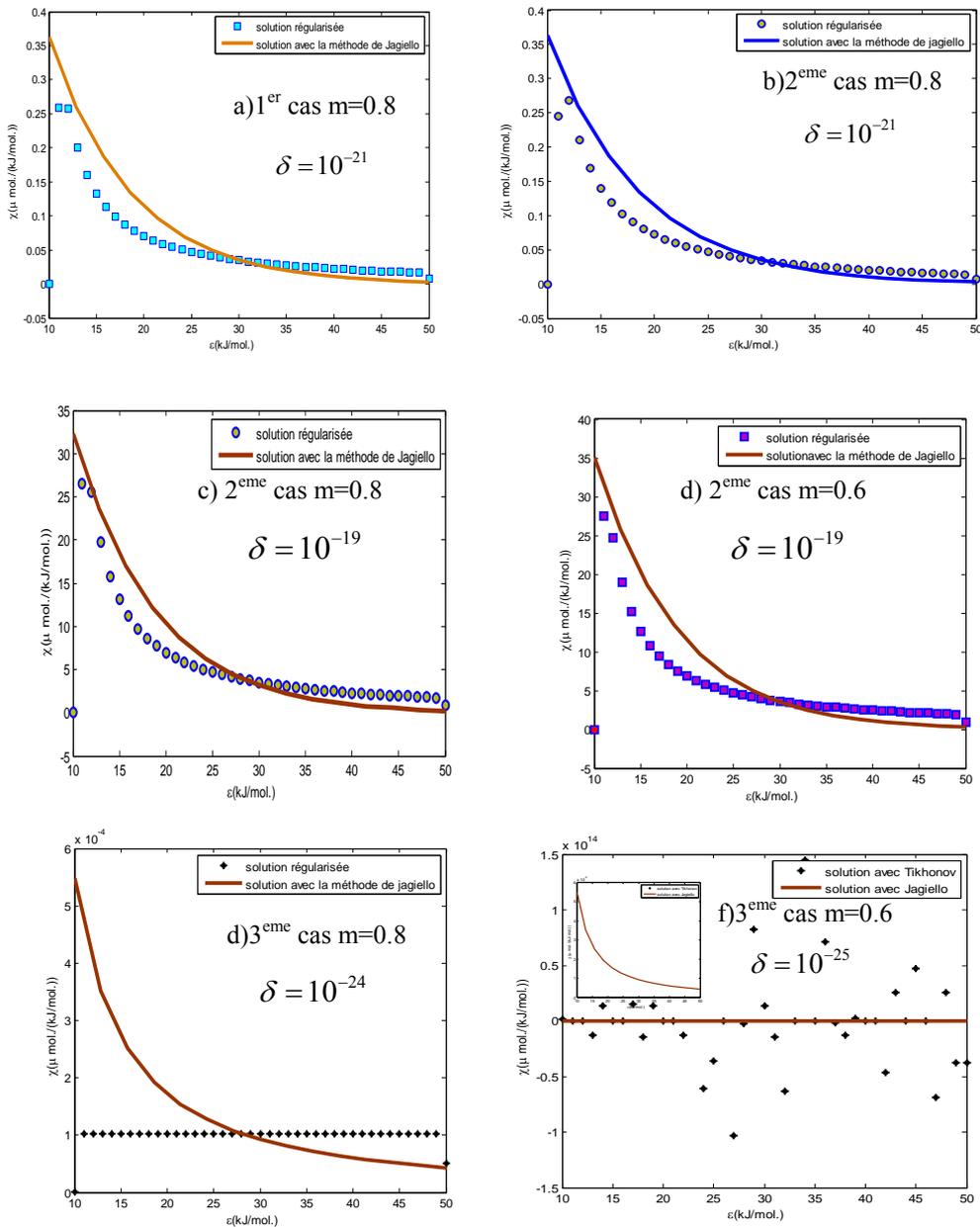


Fig.V.7 représentation de la solution régularisée dans le cas de Freundlich Généralisée (FG)

V.4 Résultats Numériques pour l'isotherme locale de Sips

Nous allons, maintenant, vous présenter des résultats numériques de l'équation (III.3) pour un dernier modèle d'adsorption locale qui est celui de l'isotherme locale de Sips

(expression IV.44). Les résultats présentés ci-dessous correspondent à la solution régularisée selon Tikhonov-Morozov et sera comparée avec la solution exacte obtenue par la méthode de la transformée de Stieltjes (voir chapitre précédent). Nous avons utilisé les trois cas d'adsorption globale définie par les expressions (IV.23, IV.31 et IV.39). La figure ci-dessous représente les résultats mentionnés ci-dessus. Ces dernières montrent qu'il y a un bon accord .

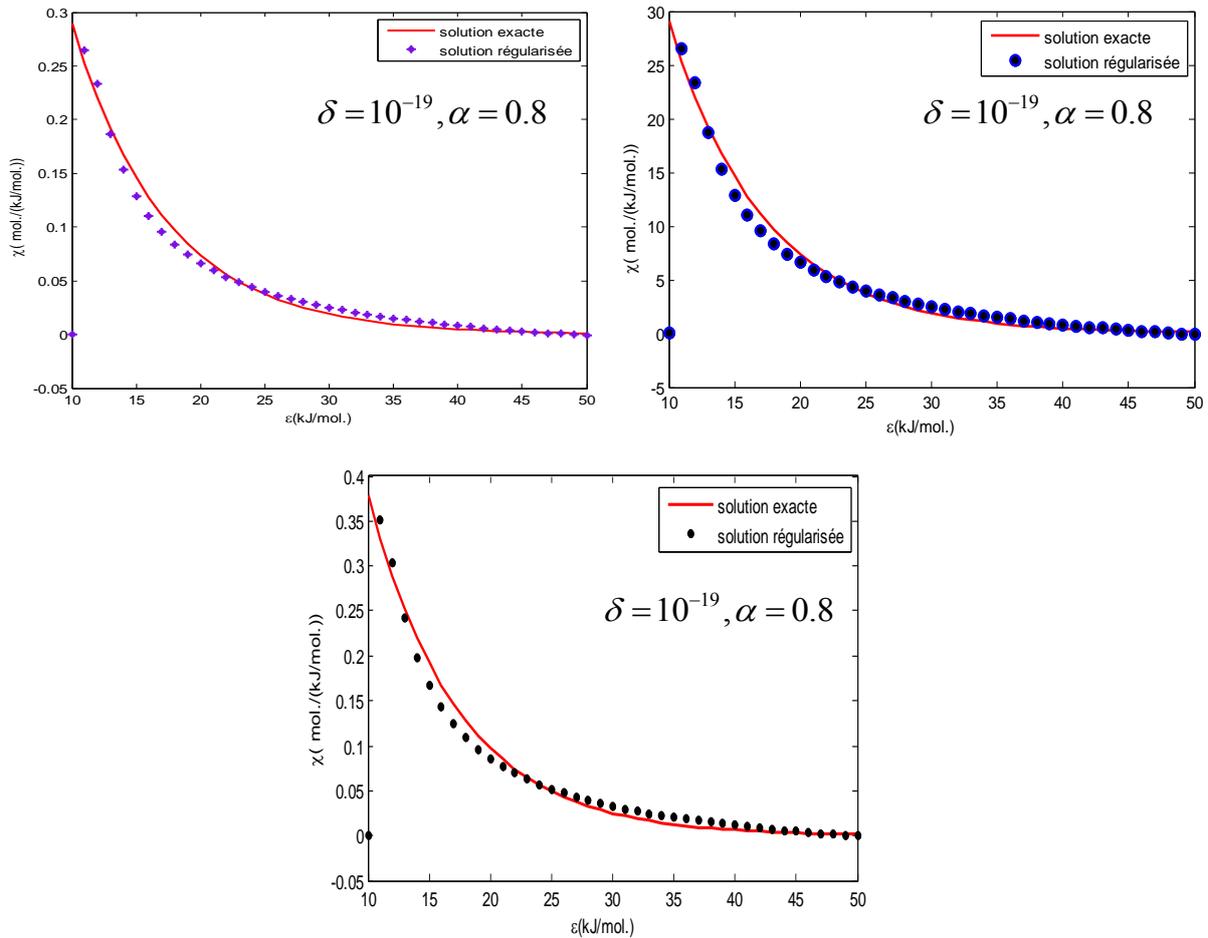


Fig.V.8 représentation de la solution régularisée dans le cas de l'isotherme de Sips

V.5 Sensibilité de la solution au paramètre δ

Le choix de la valeur δ influe sur la solution régularisée, la figure ci-dessous montre l'influence du paramètre δ sur la solution régularisé par rapport à la solution exacte donnée par l'équation (IV.34)

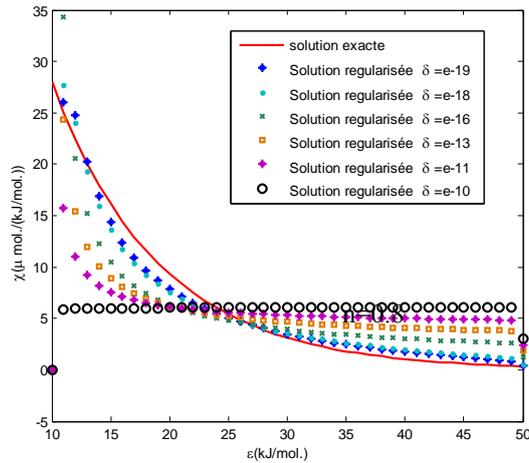


Fig.V.8: Sensibilité de la solution au paramètre δ

A partir de la figure précédente, on peut voir que la faible valeur du paramètre de perturbation nous donne une meilleure approximation de notre solution exacte ($\delta = 10^{-19}$). Par contre la valeur élevée du δ donne une mauvaise approximation de la solution régularisée par rapport à la solution exacte ($\delta = 10^{-10}$).

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode de résolution numérique directe de l'équation intégrale (III.3). Cette méthode de résolution conduit à des problèmes d'instabilités des résultats qui sont caractéristique de ce type d'équation. Cette difficulté peut être contournée par une technique de régularisation. Cette technique est connue sous le nom de méthode de régularisation Tikhonov-Morozov. Cette technique donne des résultats assez satisfaisants. Elle s'appuie, toutefois, sur le choix d'un paramètre noté ici δ . Ce choix doit être adéquat pour conduire à ces résultats satisfaisants.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude de quelques modèles pour le calcul des densités énergétiques des sites d'adsorption en utilisant la chromatographie gazeuse inverse. La technique C.G.I. est utilisée comme une méthode de caractérisation de l'hétérogénéité de la surface des solides. L'équation mathématique qui gouverne le phénomène est sous forme d'équation intégrale de Fredholm de premier type. Ce type d'équation intégrale est connu pour son problème d'instabilité numérique. De nombreux chercheurs ont proposé des méthodes analytiques ou numériques pour contourner cette difficulté. Nous avons considéré cette équation dans le cadre de modèles d'adsorption différents de ceux qui ont déjà été traités.

Dans le chapitre I, nous avons présentés quelques généralités sur le phénomène d'adsorption. Le chapitre II a porté sur la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase gazeuse inverse. Nous avons expliqué comment cette dernière peut être utilisée pour caractériser l'hétérogénéité de la surface de la phase solide dans le chromatographe. Dans le chapitre III, nous avons présenté la formulation mathématique de notre problème ainsi que les différentes méthodes de solutions approchées proposées par d'autres chercheurs. Il est à noter que ces travaux ont été basés sur l'hypothèse d'une isotherme d'adsorption locale du type Langmuir. Les résultats obtenus par ces chercheurs sont basées sur des approximations de cette isotherme. Les solutions trouvées se présentent sous la forme de séries tronquées. Dans le chapitre IV, nous avons considéré des modèles d'isothermes d'adsorption locales plus générales à savoir les isothermes de Langmuir générale et celle de Sips. La résolution a été faite par deux méthodes différentes à savoir l'approche de Jagiello et la transformée de Stieltjes utilisée par Sips. Ceci a permis de comparer les résultats obtenus par ces deux méthodes et un bon accord a été trouvé. Il est à noter, toutefois, que dans certains cas nous n'avons pas pu accéder à la solution exacte par la deuxième méthode. Dans le chapitre V, le problème a été traité par la résolution directe de l'équation intégrale. Celle-ci a été réduite à un système d'équations algébriques en passant par l'approximation de l'intégrale. Toutefois, cette méthode a conduit, comme mentionnée précédemment, à des problèmes d'instabilités numériques. Cette difficulté a été contournée par une technique de régularisation connue sous le nom de la régularisation de Tikhonov-Morozov. Cette dernière a permis d'obtenir des solutions stables. Cependant ces solutions restent dépendantes du choix d'un paramètre de régularisation. Les résultats obtenus par cette méthode ont pu être comparés à ceux obtenus par les deux méthodes citées ci-dessus. Cette troisième et dernière

CONCLUSION GENERALE

méthode nous aussi permis de palier à l'absence de solutions, dans certains cas, par la deuxième méthode.

Comme perspectives, on pourrait suggérer d'étudier des cas d'isotherme d'adsorption locale plus complexe qui prennent en considération par exemple les interactions latérales ainsi que l'adsorption en multicouches.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] R. Ho et J.YY. Heng, "A review of inverse gas chromatography and its development as a tool to characterize anisotropic surface properties of pharmaceutical solids", *KONA Powder and Particle Journal*, **30**, pp.164-180, 2013.
- [2] L. S. Ettre et K. I. Sakodinskii, "MS Tswett and the discovery of chromatography I: Early work (1899–1903.", *Chromatographia* ,**35**,3-4, pp.223-231, 1993.
- [3] S. Z. Roginsky, "A method of deriving statistical relations in the field of surface phenomena and its application to adsorption problems», *CR (Dokl.) Acad. Sci. URSS*, **45**, p.61, 1944.
- [4] L.B. Harris, "Adsorption on a patchwise heterogeneous surface; mathematical analysis of the step-function approximation to the local isotherm", *Surface Science*, **10**, 2, pp.129-145, 1968.
- [5] J. P. Hobson, "A new method for finding heterogeneous energy distributions from physical adsorption isotherms", *Canadian Journal of Physics*, **43**, 11, pp.1934-1940, 1965.
- [6] G. F. Cerofolini, "Localized adsorption on heterogeneous surfaces", *Thin Solid Films*, **23**,2, pp. 129-152, 1974.
- [7] M. M. Nederlof, W. H. Van Riemsdijk et L. K. Koopal, "Determination of adsorption affinity distributions: A general framework for methods related to local isotherm approximations", *Journal of colloid and interface science*, **135**, 2, pp. 410-426, 1990 .
- [8] J. Jagiełło et J.A. Schwarz, "Local exact and approximate solutions of the adsorption integral equation with a kernel of a Langmuir-like isotherm: Determination of adsorption energy distribution", *Journal of colloid and interface science*, **146**, 2, pp. 415-424, 1991.
- [9] R. Sips, "On the structure of a catalyst surface", *The Journal of Chemical Physics*, **16**, 5, pp. 490-495, 1948.

REFERENCES

- [10] R. Sips, "*On the structure of a catalyst surface II*", *The Journal of Chemical Physics*, **18**,8, pp. 1024-1026, 1950 .
- [11] S. Comte, "*Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité. Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique* ", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 17 Décembre 2004.
- [12] J. P. Hobson, "*Analysis of physical adsorption isotherms on heterogeneous surfaces at very low pressures*", *Canadian Journal of Physics*, **43**,11, pp. 1941-1950, 1965 .
- [13] W. H. Keesom, "*Die van der waalsschen kohäsionskräfte* ", *Physikalische Zeit*, **22**, p. 129, 1921.
- [14] P. Debye, "*Polar Molecules, The Chemical Catalog Company*", Inc., New York, pp. 77-108, 1929.
- [15] F. London, "*Über einige eigenschaften und anwendungen der molekularkräfte*", *Z. Phys. Chem. Abt*, pp. 222-251, 1930.
- [16] B. Charmas et R. Leboda, "*Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces: application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents*", *Journal of Chromatography*, **A 886**, 1-2, pp. 133-152, 2000.
- [17] S. Ross et J.P. Olivier, "*On physical adsorption*", New York Interscience Publishers, p.187, 1964.
- [18] T. L. Hill, "*Statistical mechanics of adsorption. VI. Localized unimolecular adsorption on a heterogeneous surface*" , *The Journal of Chemical Physics*, **17**, 9, pp. 762-771, 1949.
- [19] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin et K.S.W. Sing , "*Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*", Academic Press, Second Edition, 2012.

REFERENCES

- [20] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, "*On a theory of the van der Waals adsorption of gases*", Journal of the American Chemical society, **62**, 7, pp. 1723-1732, 1940.
- [21] D.M. Young et A.D. Crowell, "*Adsorption physique des gaz*", traduit de l'anglais par oliver hartmanshenn, Presses universitaires de France, 1967.
- [22] S.D. Faust et O.M. Aly, "*Adsorption Processes for Water Treatment* ", Elsevier, 2013.
- [23] H. Freundlich et H.S. Hatfield, "*Colloid and capillary chemistry*", Methuen And Co. Ltd, London, 1926.
- [24] M. S. Podder et C. B. Majumder, "*Studies on removal of As (III) and As (V) onto GAC/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis*" , Composite Interfaces, **23**, 4, p. 327-372, 2016.
- [25] T.J. Behbahani et Z.J. Behbahani. "A new study on asphaltene adsorption in porous media", *Petroleum and Coal*, **56**, 5 , 2014.
- [26] M. Davoudinejad et S.A. Ghorbanian, "*Modeling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto GAC and introducing three new isotherm models using new concept of Adsorption Effective Surface (AES)*", Scientific Research and Essays, **8**,46, pp.2263-2275, 2013.
- [27] D.N. Misra, "*Jovanovich adsorption isotherm for heterogeneous surfaces*", Journal of Colloid and Interface Science, **43**, 1, pp. 85-88 , 1973.
- [28] C. J. Radke et J.M. Prausnitz, "Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **11**, 4, pp. 445-451, 1972.
- [29] J.R. Conder et C. L. Young, "*Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*", John Wiley & Sons, 1979
- [30] F. Gritti, W. Piatkowski et G. Guiochon, "*Comparison of the adsorption equilibrium of a few low-molecular mass compounds on a monolithic and a packed column in*

REFERENCES

- reversed-phase liquid chromatography*", *Journal of Chromatography A* **978**, 1-2, pp. 81-107, 2002.
- [31] M. Jaroniec et A.W. Marczewski, "*Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids I. Generalized Langmuir equation and its energy distribution*", *Monatshefte Für Chemie/Chemical Monthly*, **11**, 5, 8-9, pp. 997-1012, 1984.
- [32] W. Rudziński, A. Waksmundzki, R. Leboda, Z. Suprynowicz et M. Lasoń, "*Investigations of adsorbent heterogeneity by gas chromatography: II. Evaluation of the energy distribution function*" *Journal of Chromatography A* **92**,1, pp. 25-32, 1974.
- [33] W. Rudzinski et D.H. Everett, "*Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*", Academic Press, 2012.
- [34] G. F. Cerofolini, "*Adsorption and surface heterogeneity*" , *Surface Science* , **24**, 2, pp. 391-403 , 1971.
- [35] A. Waksmundzki, S. Sokolowski, J. Rayss, Z. Suprynowicz et M. Jaroniec, "*Application of Gas-Adsorption Chromatography Data to Investigation of the Adsorptive Properties of Adsorbents*" , *Separation Science and Technology*, **11**, 1, pp.29-37, 1976.
- [36] D. V. Widder, "*The Stieltjes transform*", *Transactions of the American Mathematical Society*, **43**,1, pp.7-60, 1938.
- [37] M.G.L. Whitney, "*Theoretical and numerical study of Tikhonov's regularization and morozov's discrepancy principle*" , Thèse de Master, Georgia State University, United States, 2009.

ANNEXES

L'équation (IV.33) s'écrit

$$\varphi(x) = \frac{n}{RT} \frac{\left\{1 + \left(xe^{-\pi i}\right)^{\frac{1}{n}}\right\}^{-c} - \left\{1 + \left(xe^{+\pi i}\right)^{\frac{1}{n}}\right\}^{-c}}{2\pi i} \quad (\text{A1.1})$$

ou encore

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \left[\left\{1 + x^n e^{-\frac{i\pi}{n}}\right\}^{-c} - \left\{1 + x^n e^{+\frac{i\pi}{n}}\right\}^{-c} \right] \quad (\text{A1.2})$$

C'est-à-dire

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \left[\left\{e^{+\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^{-c} e^{+\frac{i\pi c}{n}} - \left\{e^{-\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^{-c} e^{-\frac{i\pi c}{n}} \right] \quad (\text{A1.3})$$

ou encore

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \left[\frac{e^{+\frac{i\pi c}{n}}}{\left\{e^{+\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c} - \frac{e^{-\frac{i\pi c}{n}}}{\left\{e^{-\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c} \right] \quad (\text{A1.4})$$

Une réduction à un dénominateur commun donne

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \left[\frac{e^{+\frac{i\pi c}{n}} \left\{e^{-\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c - e^{-\frac{i\pi c}{n}} \left\{e^{+\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c}{\left\{1 + 2\cos\left(\frac{\pi}{n}\right)x^n + x^{2n}\right\}^c} \right] \quad (\text{A1.5})$$

cette dernière peut être mise sous la forme suivante

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \left[\frac{e^{+\frac{i\pi c}{n}} \left\{e^{-\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c - e^{-\frac{i\pi c}{n}} \left\{e^{+\frac{i\pi}{n}} + x^n\right\}^c}{\left\{\left(x^n + \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)\right)^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)\right\}^c} \right] \quad (\text{A1.6})$$

la simplification de ((A1.6) donne

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \times \frac{1}{DEN^c} \left[e^{+\frac{i\pi c}{n}} \left(\frac{NUM}{DEN}\right)^c - e^{-\frac{i\pi c}{n}} \left(\frac{NUM}{DEN}\right)^c \right] \quad (\text{A1.7})$$

avec

$$\begin{aligned} NUM &= \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + x^{\frac{1}{n}} + i \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) , \quad \overline{NUM} = \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + x^{\frac{1}{n}} - i \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) \\ DEN &= \sqrt{\left(x^{\frac{1}{n}} + \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)\right)^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)} \end{aligned} \quad (A1.8)$$

En remarquant que

$$|NUM|^2 + |\overline{NUM}|^2 = DEN^2$$

on peut écrire

$$\frac{NUM}{DEN} = \cos(\beta) + i \sin(\beta) = e^{i\beta} ; \quad \frac{\overline{NUM}}{DEN} = \cos(\beta) - i \sin(\beta) = e^{-i\beta}$$

Avec

$$\sin(\beta) = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{DEN} \quad \text{et} \quad \cos(\beta) = \frac{\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + x^{\frac{1}{n}}}{DEN}$$

On aura alors

$$\varphi(x) = \frac{n}{2\pi i RT} \times \frac{1}{DEN^c} \left[e^{+ic\left(\frac{\pi}{n}-\beta\right)} - e^{-ic\left(\frac{\pi}{n}-\beta\right)} \right] \quad (A1.9)$$

Pour enfin arriver à

$$\varphi(x) = \frac{n}{\pi RT} \frac{\sin\left\{c\left(\frac{\pi}{n}-\beta\right)\right\}}{\left\{\left(x^{\frac{1}{n}} + \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)\right)^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)\right\}^{\frac{c}{2}}} \quad (A1.10)$$

Un retour aux variables d'origines donne alors

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{\pi RT} \frac{\sin\left[\left(\frac{\pi}{n}-\beta\right)c\right]}{\left\{\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) + \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)\right\}^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)}^{\frac{c}{2}} \quad (A1.11)$$

avec

$$\tan \beta = \frac{\sin \beta}{\cos \beta} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)} \quad (\text{A1.12})$$

ou encore

$$\beta = \arctan \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)} \right) \quad (\text{A1.13})$$

L'équation (IV.41) peut s'écrire

$$\varphi(X) = \frac{n}{2\pi iRT} \left[\frac{1}{\frac{K^c}{A} (Xe^{-\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1} - \frac{1}{\frac{K^c}{A} (Xe^{+\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1} \right] \quad (\text{A2.1})$$

Une réduction à un dénominateur commun donne

$$\varphi(X) = \frac{n}{2\pi iRT} \left[\frac{\frac{K^c}{A} (Xe^{+\pi i})^{\frac{c}{n}} - \frac{K^c}{A} (Xe^{-\pi i})^{\frac{c}{n}}}{\left\{ \frac{K^c}{A} (Xe^{-\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right\} \left\{ \frac{K^c}{A} (Xe^{+\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right\}} \right] \quad (\text{A2.2})$$

Ou encore

$$\varphi(X) = \frac{n}{2\pi iRT} \frac{K^c}{A} \left[X^{\frac{c}{n}} \frac{e^{+i\pi\frac{c}{n}} - e^{-i\pi\frac{c}{n}}}{\left\{ \frac{K^c}{A} (Xe^{-\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right\} \left\{ \frac{K^c}{A} (Xe^{+\pi i})^{\frac{c}{n}} + 1 \right\}} \right] \quad (\text{A2.3})$$

Après développement et simplification (A2.3) devient

$$\varphi(X) = \frac{n}{\pi RT} \frac{K^c}{A} X^{\frac{c}{n}} \frac{\sin\left(\pi\frac{c}{n}\right)}{1 + 2\frac{K^c}{A} X^{\frac{c}{n}} \cos\left(\pi\frac{c}{n}\right) + \frac{K^{2c}}{A^2} X^{\frac{2c}{n}}} \quad (\text{A2.4})$$

Ou encore

$$\varphi(X) = \frac{n}{\pi RT} \frac{K^c}{A} \frac{\sin\left(\pi\frac{c}{n}\right)}{X^{-\frac{c}{n}} + 2\frac{K^c}{A} \cos\left(\pi\frac{c}{n}\right) + \frac{K^{2c}}{A^2} X^{\frac{c}{n}}} \quad (\text{A2.5})$$

Pour finalement arriver à

$$\varphi(X) = \frac{n}{\pi RT} \frac{A}{K^c} \frac{\sin\left(\pi\frac{c}{n}\right)}{X^{\frac{c}{n}} + 2\frac{A}{K^c} \cos\left(\pi\frac{c}{n}\right) + \frac{A^2}{K^{2c}} X^{-\frac{c}{n}}} \quad (\text{A2.6})$$

Le retour aux variables d'origines donne

$$\chi(\varepsilon) = \frac{n}{\pi RT} \frac{A}{K^c} \frac{\sin\left(\frac{c}{n}\pi\right)}{\exp\left(+c\frac{\varepsilon}{RT}\right) + 2\frac{A}{K^c} \cos\left(\frac{c}{n}\pi\right) + \left(\frac{A}{K^c}\right)^2 \exp\left(-c\frac{\varepsilon}{RT}\right)} \quad (\text{A2.7})$$

L'équation (IV.55) s'écrit

$$\varphi(x) = \frac{1}{RT} \frac{\left\{1 + k \left(xe^{-\pi i}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\right\}^{-c} - \left\{1 + k \left(xe^{+\pi i}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\right\}^{-c}}{2\pi i} \quad (\text{A3.1})$$

Ou encore

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left[\left\{ e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} \right\}^{-c} - \left\{ e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} e^{+\frac{1}{\alpha} \pi i} \right\}^{-c} \right] \quad (\text{A3.2})$$

C'est-à-dire

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left[\left(e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^{-c} e^{\pi i \frac{c}{\alpha}} - \left(e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^{-c} e^{-\frac{c}{\alpha} \pi i} \right] \quad (\text{A3.3})$$

ou encore

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left[\frac{e^{\pi i \frac{c}{\alpha}}}{\left(e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^c} - \frac{e^{-\frac{c}{\alpha} \pi i}}{\left(e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^c} \right] \quad (\text{A3.4})$$

une réduction à un dénominateur commun donne

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left[\frac{\left(e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^c e^{\pi i \frac{c}{\alpha}} - \left(e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right)^c e^{-\frac{c}{\alpha} \pi i}}{\left\{ \left(e^{+\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right) \left(e^{-\pi i \frac{1}{\alpha}} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right) \right\}^c} \right] \quad (\text{A3.5})$$

qui peut être mise sous la forme suivante

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left[\frac{e^{+\pi \frac{c}{n} i} \left[e^{-\frac{\pi}{n} i} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right]^c - e^{-\pi \frac{c}{n} i} \left[e^{+\frac{\pi}{n} i} + kx^{\frac{1}{\alpha}} \right]^c}{\left\{ 1 + 2kx^{\frac{1}{\alpha}} \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + k^2 x^{\frac{2}{\alpha}} \right\}^c} \right] \quad (\text{A3.6})$$

Une simplification donne

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi iRT} \frac{\left[e^{+i\pi\frac{c}{\alpha}} \left(\frac{\overline{NUM}}{DEN} \right)^c - e^{-i\pi\frac{c}{\alpha}} \left(\frac{NUM}{DEN} \right)^c \right]}{DEN^c} \quad (\text{A3.7})$$

avec

$$NUM = \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + kx^{\frac{1}{\alpha}} + i \sin\left(\frac{\pi}{\alpha}\right), \quad \overline{NUM} = \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + kx^{\frac{1}{\alpha}} - i \sin\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)$$

$$DEN = \sqrt{1 + 2 \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) kx^{\frac{1}{\alpha}} + \left(kx^{\frac{1}{\alpha}}\right)^2}$$

En remarquant que $|NUM|^2 + |\overline{NUM}|^2 = DEN^2$

On peut écrire

$$\frac{NUM}{DEN} = \cos(\beta) + i \sin(\beta) = e^{i\beta}$$

$$\frac{\overline{NUM}}{DEN} = \cos(\beta) - i \sin(\beta) = e^{-i\beta}$$

avec

$$\sin(\beta) = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)}{DEN} \quad \text{et} \quad \cos(\beta) = \frac{\cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + kx^{\frac{1}{\alpha}}}{DEN}$$

on aura alors :

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi iRT} \frac{\left[e^{+i\pi\frac{c}{\alpha}} e^{-ic\beta} - e^{-i\pi\frac{c}{\alpha}} e^{ic\beta} \right]}{DEN^c} = \frac{1}{2\pi iRT} \frac{\left[e^{+ic\left(\frac{\pi}{\alpha} - \beta\right)} - e^{-ic\left(\frac{\pi}{\alpha} - \beta\right)} \right]}{DEN^c} \quad (\text{A3.8})$$

pour enfin arriver à

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi RT} \frac{\sin\left\{c\left(\frac{\pi}{\alpha} - \beta\right)\right\}}{\left\{\left(kx^{\frac{1}{\alpha}} + \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)\right)^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)\right\}^{\frac{c}{2}}} \quad (\text{A3.9})$$

Un retour aux variables d'origines donne alors

$$\chi(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \frac{\sin \left[\left(\frac{\pi}{\alpha} - \beta \right) c \right]}{\left\{ 1 + 2k \exp\left(\frac{1}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + k^2 \exp\left(\frac{2}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) \right\}^{\frac{c}{2}}} \quad (\text{A3.10})$$

avec

$$\beta = \arctan \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{\alpha}\right) + k \exp\left(\frac{\varepsilon}{\alpha RT}\right)} \right) \quad (\text{A3.11})$$

L'équation (IV.59) peut s'écrire

$$\varphi(x) = \frac{1}{RT} \frac{\left(1 + \left(AK^{-\frac{c}{\alpha}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i}\right)^{-1} - \left(1 + \left(AK^{-\frac{c}{\alpha}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i}\right)^{-1}}{2\pi i} \quad (\text{A4.1})$$

Ou encore

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \frac{1}{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1} - \frac{1}{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1}$$

Une réduction à un dénominateur commun donne

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \frac{\left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\} - \left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\}}{\left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\} \left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\}}$$

Ou encore

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i RT} \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) \frac{e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} - e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i}}{\left(\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right) \left(\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right)} \quad (\text{A4.2})$$

Après développement et simplification (A2.3) devient

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi RT} \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}}\right) x^{\frac{c}{\alpha}} \frac{\sin\left(\frac{c}{\alpha}\pi\right)}{\left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{-\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\} \left\{\left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} x^{\frac{c}{\alpha}}\right) e^{+\frac{c}{\alpha}\pi i} + 1\right\}} \quad (\text{A4.3})$$

Ou encore

$$\varphi(X) = \frac{1}{\pi RT} \frac{K^{\frac{c}{\alpha}}}{A} \frac{\sin\left(\pi \frac{c}{\alpha}\right)}{x^{-\frac{c}{\alpha}} + 2 \frac{K^{\frac{c}{\alpha}}}{A} \cos\left(\pi \frac{c}{\alpha}\right) + \frac{K^{\frac{2c}{\alpha}}}{A^2} x^{\frac{c}{\alpha}}} \quad (\text{A4.4})$$

Pour finalement arriver à

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi RT} \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \right) \frac{\sin\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right)}{x^{\frac{c}{\alpha}} + \left(2 \frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \cos\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right) \right) + \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \right)^2 x^{-\frac{c}{\alpha}}} \quad (\text{A4.5})$$

Le retour aux variables d'origines donne

$$\chi(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \right) \frac{\sin\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right)}{\exp\left(\frac{c}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right) + \left(2 \frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \cos\left(\frac{c}{\alpha} \pi\right) \right) + \left(\frac{A}{K^{\frac{c}{\alpha}}} \right)^2 \exp\left(-\frac{c}{\alpha} \frac{\varepsilon}{RT}\right)} \quad (\text{A4.6})$$

ANNEXE

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Programme de calcul par la méthode de Jagiello
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clc
% close all
clear all
global q
global t
p=1000;
a=-100;b=100;e=1/p;M=15;N=7;
m=1;n=1;
prompt = {'donner m', 'donner n', 'donner a', 'donnerb', 'donner le pas', 'donner
M', 'donner N'};
titre = 'Parametres de calcul :';
default =
{num2str(m), num2str(n), num2str(a), num2str(b), num2str(e), num2str(M), num2str(N) }
nom = inputdlg(prompt,titre,1,default);
if size(nom) ~= 0
m=str2double(nom{1});
n=str2double(nom{2});
a=str2double(nom{3});
b=str2double(nom{4});
e=str2double(nom{5});
    M=str2double(nom{6});
    N=str2double(nom{7});
x = a:e:b;
q=m/n;

bm(1)=1;
% Cm(1)=1;
for t=1:N
Cpq(t)=Simps(a,b,p);
end
t=1:N;
disp('les valeurs de Cpq selon simpson')
Cpq(t)
bm(1)=1;
bm(2)=-Cpq(2);
for t=3:N
bm(t)=-Cpq(t);
SOM=0;
fori=2:t-1
    SOM=SOM+bm(i)*Cpq(t+1-i);
end
bm(t)=bm(t)-SOM;

end
t=1:N;
disp('les valeurs de bm(n)')
bm(t)
%
M1=114.23;T1=333;R1=8.314;
```

ANNEXE

```

A=0.01;c=0.32;
% K1 =4.7109e+008;
K1 =0.32;
K2=n/(R1*T1);
E=linspace(10000,50000,M);
[v,choice]=isotherm(A,c,n,alfa);
fori=1:N
D(i)=diff(v,i);
% D(i)=(-1)^i*v
end

j=1:M;
% y(j)=n*(E(j)/(R1*T1))+log(q);

y(j)=(E(j)./(R1*T1));
ve(j)= subs(v, {y});
fori=1:N
for j=1:M
% rev est le remplacement du vecteur y dans les derivées
rev(i,j)=subs(D(i), {y(j)});
end
end
j=1:M;
i=1:N;
% rev(i,j);
phi(1)=0;
for j=1:M
som=0;
fori=1:N;
som=som+(bm(i)*rev(i,j));
end
phi= -K2*(ve+som);
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Programme de calcul la solution exacte trouvée par la transforméede Stieltjes
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

if choice==1
for j=1:M
phi2=K2*A*sin(pi*c/n)*exp(-c*y)/pi;
% phi2=K2*A/n;
end
elseif choice==2
for j=1:M

% beta=atan(sin(pi/n)./(cos(pi/n)+exp(y)));
% phi2=(K2/pi)*(sin(((pi/n)-
beta)*c)./(((exp(y)+(cos(pi/n))).^2)+(sin(pi/n)).^2).^(c/2));
alfa1=1/alfa;
alfa2=alfa1-1;
kk=K1.^(alfa2);
beta=atan(sin(pi/alfa)./(cos(pi/alfa)+(kk*exp(y./alfa))));
phi2=(K2/pi)*sin(((pi/alfa)-
beta)*c)./((1+(2*kk*exp(y/alfa)*cos(pi/alfa))+((kk^2)*exp(2*y/alfa))).^(c/2));

```

ANNEXE

```

end

else
for j=1:M
%
phi2=(K2/pi)*(A/(K1^c))*sin(c*pi/n)/(((exp(c*y)+2*(A/(K1^c))*cos(c*pi/n)+((
A/K1^c)^2)*exp(-c*y)))));
c1=c/alfa;A1=A/(K1^c1);
phi2=(K2*A1/pi)*sin(c1*pi)/(exp(c1*y)+(2*A1*cos(c1*pi))+((A1.^2)*exp(-
c1*y)));
end
end
plot((E/10^3),phi/(10^-6),'*','linewidth',2)
hold on
% grid on
plot((E/10^3),phi2/(10^-6),'-','linewidth',2)
xlabel('\epsilon(kJ/mol.)') % x-axis label
ylabel('\chi(\mu mol./(kJ/mol.))') % y-axis label
legend('solution avec la methode de Jagiello','solution avec la méthode de
Stieltjies')
end
function [v,choice]=isotherm(A,c,n,alfa)
c1=c/alfa;A1=(K1^c1)/A;ka=K1^((1/alfa)-1);
choice = menu('Choose an isotherm','1st isotherm','2nd isotherm','3rd
isotherm');
ifchoice==1
symsy
v=- (1/n)*c*A*(exp((-c*y/n)));
% v=-c*A*(exp((-c*y/n)));
elseifchoice==2
symsy
% v=-(c*exp(y/n))/(n*(exp(y/n) + 1)^(c + 1));
v=-(c*ka*exp(y/alfa))/(alfa*(ka*exp(y/alfa) + 1)^(c + 1));
else
symsy
% v=-(K1^c*c*(y - 1)^(c/n - 1))/(n*A*((K1^c*(y - 1)^(c/n))/A + 1)^2);
% v=-c/(n*(y/n + 1)^(c + 1));
v=-(A1*c1*exp(c1*y))/(A1*exp(c1*y) + 1)^2;
end
end
function I=Simps(a,b,p)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%I est la fonction integralCpq
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
global q
global t
h=(b-a)/p;
x=[a:h:b];
% f=((x.^n).*exp(-x))./(factorial(n).*(1+((1/m)*exp(-x)).^(m+1)));
f = (x.^(t-1).*exp(-x))./((1+((1/q)*exp(-x)).^(q+1)*factorial(t-1)));
I=f(1)+f(p+1);
fori=2:2:p
I=I+4*f(i);
end
fori=3:2:p

```

ANNEXE

```
I=I+2*f(i);
end
I=h/3*I;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%% Résolution d'une équation par la méthode de régularisation:
%%%%%%%%                                tikhonov-Morozov
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clc
clear all
%input
global n; n=30;
global m, m=30; %
global a; a=0;
global b; b=1; h=(b-a)/n;
global c; c=0;
global d; d=1; k=(d-c)/m;
g0=zeros(n+1,1); f0=zeros(m+1,1);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
y=linspace(10000,80000,n+1); % discretisation de [a,b]: y(i)=a+i*h, i=0,n
fori=1:n+1
g0(i)=solex(y(i)); %solution exacte i.e. Kg0=f0
end
x=c:k:d; % dsicétisation de [c,d]: x(j)=c+j*h, j=0,m
%%%%%%%% si f0 est connu exactement i.esm=1

for j=1:m+1
f0(j)=secondmembre(x(j)); %second membre exacte
end
A=Kmat; % matrice de l'opérateur discret K*h
f0=A*g0; %second membre numérique, à utiliser lorsqu'on
% ne connaît pas exactement f0
%%%%%%%%%% second membre perturbé (bruit gaussien)
bruit=1;
if bruit==1
delta=1.e-20;
else
delta=1e-20; % fixé presque nul
e=0;
end
e=delta*randn(size(f0)); % bruit gaussien
f=f0+e; %second membre perturbé
%%%%%%%%% decomposition singuliere
[U,s,V]=csvd(A);
%%%%%%%%%% solution de Tikhonov avec principe de Morozov
[x_delta,lambda] = discrep(U,s,V,f0,delta); lambda, %discrepancy principe
g=tikhonov(U,s,V,f,lambda);
figure(1)
plot(y/10^3,g0/(10^-6),'r',y/10^3,g/(10^-6),'*','linewidth',2), % comparaison
entre la sol exacte et la sol régularisée
xlabel('\epsilon(kJ/mol.) ') % x-axis label
ylabel('\chi (mol./(kJ/mol.)) ') % y-axis label
% legend('solution exacte ','solution regularisée ')

```

ANNEXE

```

##### Methode classique
meth=0;
ifmeth==1
    g1=A\f;
    figure (2)
        plot(y/10^3,g0/(10^-6),'r',y/10^3,g1/(10^-6),'-o','linewidth',2)
xlabel('\epsilon(kJ/mol.)') % x-axis label
ylabel('\chi (mol./(kJ/mol.))') % y-axis label
end
legend('solution exacte','solution régularisée')
#####
function x=solex(t)
%x=1+t-t;
% x=1;
n=1;
c=0.32;
A=0.01;
alfa=0.8;

% K1 =4.7109e+008;
K1=0.32;
const =2.9348e+003;
K2=n/const;
K3=K1.^(c-(c/n));
K4=A/(K1.^(c/n));
#####
%Calcul de la solution exacte
#####
%1er cas
x=(n*A/(pi*const))*sin((pi*c/n))./(exp(c*t./const));
% x=(A*K3/(pi*const))*sin((pi*c/n))./(exp(c*t./n*const));
#####
#####
%2eme cas
% alfa1=1/alfa;
% alfa2=alfa1-1;
% kk=K1.^(alfa2);
% kk1=n*const;
% beta=atan(sin(pi/n)./(cos(pi/n)+(kk*exp((t./kk1)))));
% x=(1/(pi*const))*(sin((pi/n)-
beta)*c)./(((kk*exp((t./kk1)))+(cos(pi/n)).^2)+(sin(pi/n)).^2).^(c/2));

%3eme cas
x=(K2/pi)*(A/(K1^c))*sin(c*pi/n)./(((exp(c*(t./const))+2*(A/(K1^c))*cos(c*pi/n)+((A/K1^c).^2)*exp(-c*(t./const)))));
#####
calcul du secondmembre
#####
function x=secondmembre(t)
% x=1; % g=Kf avec f=exp(t)
% x=(5*exp(t))/(1+exp(t));
c=0.32; A=0.01;
s=linspace(0,8000,41);
K1 =4.7109e+008;
x=((K1*s)/(1+(K1*s)))^c;

```

ANNEXE

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [x_delta,lambda] = discrep(U,s,V,b,delta,x_0)

%
% Minimisation par les moindres carrés avec
% une contrainte d'inégalité quadratique:
%   min || x - x_0 ||      subject to || A x - b || <= delta
%   min || L (x - x_0) ||  subject to || A x - b || <= delta
m = size(U,1);          n = size(V,1);
[p,ps] = size(s);      ld = length(delta);
x_delta = zeros(n,ld); lambda = zeros(ld,1); rho = zeros(p,1);
if (min(delta)<0)
error('Illegal inequality constraint delta')
end
if (nargin==5), x_0 = zeros(n,1); end
if (ps == 1), omega = V'*x_0; else omega = V\x_0; end

% Compute residual norms corresponding to TSVD/TGSVD.
beta = U'*b;
if (ps == 1)
    delta_0 = norm(b - U*beta);
    rho(p) = delta_0^2;
for i=p:-1:2
    rho(i-1) = rho(i) + (beta(i) - s(i)*omega(i))^2;
end
else
    delta_0 = norm(b - U*beta);
rho(1) = delta_0^2;
for i=1:p-1
    rho(i+1) = rho(i) + (beta(i) - s(i,1)*omega(i))^2;
end
end
if (ps == 1)
    s2 = s.^2;
for k=1:ld
if (delta(k)^2 >= norm(beta - s.*omega)^2 + delta_0^2)
x_delta(:,k) = x_0;
else
    [dummy,kmin] = min(abs(rho - delta(k)^2));
    lambda_0 = s(kmin);
    lambda(k) = newton(lambda_0,delta(k),s,beta,omega,delta_0);
    e = s./(s2 + lambda(k)^2); f = s.*e;
x_delta(:,k) = V(:,1:p)*(e.*beta + (1-f).*omega);
end
end
elseif (m>=n)

    omega = omega(1:p); gamma = s(:,1)./s(:,2);
x_u = V(:,p+1:n)*beta(p+1:n);
for k=1:ld
if (delta(k)^2 >= norm(beta(1:p) - s(:,1).*omega)^2 + delta_0^2)
x_delta(:,k) = V*[omega;U(:,p+1:n)']*b;
else
    [dummy,kmin] = min(abs(rho - delta(k)^2));
    lambda_0 = gamma(kmin);

```

ANNEXE

```

        lambda(k) = newton(lambda_0,delta(k),s,beta(1:p),omega,delta_0);
        e = gamma./(gamma.^2 + lambda(k)^2); f = gamma.*e;
x_delta(:,k) = V(:,1:p)*(e.*beta(1:p)./s(:,2) + ...
                    (1-f).*s(:,2).*omega) + x_u;
end
end

else

% The underdetermined general-form case.
    omega = omega(1:p); gamma = s(:,1)./s(:,2);
x_u      = V(:,p+1:m)*beta(p+1:m);
for k=1:ld
if (delta(k)^2 >= norm(beta(1:p) - s(:,1).*omega)^2 + delta_0^2)
x_delta(:,k) = V*[omega;U(:,p+1:m)'*b];
else
    [dummy,kmin] = min(abs(rho - delta(k)^2));
    lambda_0 = gamma(kmin);
    lambda(k) = newton(lambda_0,delta(k),s,beta(1:p),omega,delta_0);
    e = gamma./(gamma.^2 + lambda(k)^2); f = gamma.*e;
x_delta(:,k) = V(:,1:p)*(e.*beta(1:p)./s(:,2) + ...
                    (1-f).*s(:,2).*omega) + x_u;
end
end
end

%-----

function lambda = newton(lambda_0,delta,s,beta,omega,delta_0)
thr = sqrt(eps); % Relative stopping criterion.
it_max = 150; % Max number of iterations.

% Initialization.
if (lambda_0 < 0)
error('Initial guess lambda_0 must be nonnegative')
end
[p,ps] = size(s);
if (ps==2), sigma = s(:,1); s = s(:,1)./s(:,2); end
s2 = s.^2;

% Use Newton's method to solve || b - A x ||^2 - delta^2 = 0.
% It was found experimentally, that this formulation is superior
% to the formulation || b - A x ||^(-2) - delta^(-2) = 0.
lambda = lambda_0; step = 1; it = 0;
while (abs(step) >thr*lambda & abs(step) >thr & it <it_max), it = it+1;
    f = s2./(s2 + lambda^2);
if (ps==1)
    r = (1-f).*(beta - s.*omega);
    z = f.*r;
else
    r = (1-f).*(beta - sigma.*omega);
    z = f.*r;
end
    step = (lambda/4)*(r'*r + (delta_0+delta)*(delta_0-delta))/(z'*r);

```

ANNEXE

```

    lambda = lambda - step;
% If lambda < 0 then restart with smaller initial guess.
if (lambda < 0), lambda = 0.5*lambda_0; lambda_0 = 0.5*lambda_0; end
end

% Terminate with an error if too many iterations.
if (abs(step) > thr*lambda & abs(step) > thr)
error(['Max. number of iterations (' ,num2str(it_max),') reached'])
end
function [U,s,V] = csvd(A,tst)
if (nargin==1)
if (nargout> 1)
[m,n] = size(A);
if (m >= n)
[U,s,V] = svd(full(A),0); s = diag(s);
else
[V,s,U] = svd(full(A)',0); s = diag(s);
end
else
U = svd(full(A));
end
else
if (nargout> 1)
[U,s,V] = svd(full(A)); s = diag(s);
else
U = svd(full(A));
end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tikhonov regularization
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function [x_lambda,rho,eta] = tikhonov(U,s,V,b,lambda,x_0)

if (min(lambda)<0)
error('Illegal regularization parameter lambda')
end
m = size(U,1);
n = size(V,1);
[p,ps] = size(s);
beta = U(:,1:p)'*b;
zeta = s(:,1).*beta;
ll = length(lambda); x_lambda = zeros(n,ll);
rho = zeros(ll,1); eta = zeros(ll,1);
if (ps==1)
if (nargin==6), omega = V'*x_0; end
fori=1:ll
if (nargin==5)
x_lambda(:,i) = V(:,1:p)*(zeta./(s.^2 + lambda(i)^2));
rho(i) = lambda(i)^2*norm(beta./(s.^2 + lambda(i)^2));
else
x_lambda(:,i) = V(:,1:p)*...
((zeta + lambda(i)^2*omega)./(s.^2 + lambda(i)^2));
rho(i) = lambda(i)^2*norm((beta - s.*omega)./(s.^2 + lambda(i)^2));
end
end

```

ANNEXE

```
eta(i) = norm(x_lambda(:,i));
end
if (nargout> 1 & size(U,1) > p)
    rho = sqrt(rho.^2 + norm(b - U(:,1:n)*[beta;U(:,p+1:n)']*b)^2);
end

elseif (m>=n)
    gamma2 = (s(:,1)./s(:,2)).^2;
if (nargin==6), omega = V\x_0; omega = omega(1:p); end
if (p==n)
    x0 = zeros(n,1);
else
    x0 = V(:,p+1:n)*U(:,p+1:n)']*b;
end
fori=1:ll
if (nargin==5)
    xi = zeta./(s(:,1).^2 + lambda(i)^2*s(:,2).^2);
x_lambda(:,i) = V(:,1:p)*xi + x0;
    rho(i) = lambda(i)^2*norm(beta./(gamma2 + lambda(i)^2));
else
    xi = (zeta + lambda(i)^2*(s(:,2).^2).*omega)./...
        (s(:,1).^2 + lambda(i)^2*s(:,2).^2);
x_lambda(:,i) = V(:,1:p)*xi + x0;
    rho(i) = lambda(i)^2*norm((beta - s(:,1).*omega)./...
        (gamma2 + lambda(i)^2));
end
    eta(i) = norm(s(:,2).*xi);
end
if (nargout> 1 & size(U,1) > p)
    rho = sqrt(rho.^2 + norm(b - U(:,1:n)*[beta;U(:,p+1:n)']*b)^2);
end

else

% The underdetermined general-form case.
    gamma2 = (s(:,1)./s(:,2)).^2;
if (nargin==6), error('x_0 not allowed'), end
if (p==m)
    x0 = zeros(n,1);
else
    x0 = V(:,p+1:m)*U(:,p+1:m)']*b;
end
fori=1:ll
    xi = zeta./(s(:,1).^2 + lambda(i)^2*s(:,2).^2);
x_lambda(:,i) = V(:,1:p)*xi + x0;
    rho(i) = lambda(i)^2*norm(beta./(gamma2 + lambda(i)^2));
    eta(i) = norm(s(:,2).*xi);
end
end
```

ملخص

إن تطبيق كروماتوجرافيا الغاز العكسية (I.G.C) لتحديد الكميات الفيزيائية والكيميائية التي تميز التفاعل بين جزيء محس ووسط كروماتوجرافي قديم بالفعل حيث يعود تاريخ الأعمال الأولى المنجزة في هذا المجال إلى الأربعينيات. يتم وصف العديد من الاحتمالات التي توفرها هذه الطريقة في العديد من الكتب. في هذا العمل ، نقترح استكشاف بعض نماذج الامتزاز المحلية ، وهي الامتزاز متساوي الحرارة Langmuir العام و Sips لحساب كثافة الطاقة في مواقع الامتزاز. للقيام بذلك ، نعتمد على الأساليب التحليلية والعديدية. تستخدم إحدى الطرق التحليلية فكرة تحويل Stieltjes بينما تعتمد الطريقة العددية على تقدير المعادلة التكاملية الى نظام المعادلات الجبرية.

كلمات مفتاحية: كروماتوجرافيا الغاز العكسية، المعادلة التكاملية، تحويل Stieltjes , الامتزاز متساوي الحرارة

Langmuir العام و Sips

Abstract:

The Inverse Gas Chromatography (I.G.C) technique can be used to determine the adsorption properties of the stationary phase of various materials. The use of the IGC dates back to the forties. The numerous possibilities offered by this method are described in several books. Here, we consider the investigation of some local models of adsorption namely the general Langmuir and Sips adsorption isotherms. To do this we rely on analytical and numerical methods. One of the analytical methods is based on the use of the Stieltjes transform and the numerical method consists of reducing the integral equation governing the problem into a set of algebraic equations.

KeyWords : Inverse Gas Chromatography, integral equation, Stieltjes transform, general Langmuir and Sips adsorption isotherms.

Résumé :

L'application de la Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) pour la détermination des grandeurs physico-chimiques qui caractérisent l'interaction entre une molécule sonde et un support chromatographique est déjà ancienne puisque les premiers travaux remontent aux années quarante. Les nombreuses possibilités offertes par cette méthode sont décrites dans plusieurs ouvrages. On se propose dans ce travail d'explorer quelques modèles d'adsorption locales, à savoir l'isotherme d'adsorption de Langmuir générale et de Sips pour calculer la densité énergétique des sites d'adsorption. Pour ce faire on s'appuie sur des méthodes analytiques et numériques. Une des méthodes analytiques utilise la notion de transformée de Stieltjes, alors que la méthode numérique est basée sur la discrétisation de l'équation intégrale en un système d'équations algébriques.

Mots Clés : Chromatographie Gazeuse Inverse, équation intégrale, transformée de Stieltjes, isotherme d'adsorption de Langmuir générale et de Sips.