



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

جامعة زيان عاشور - الجلفة-

– Université Ziane Achour Djelfa–

كلية العلوم الدقيقة والاعلام الالي

Faculté des Sciences Exactes et Informatique



Département de Chimie

Cours & Exercices

# Chimie des Surfaces et Catalyse hétérogène

*Ce cours est destiné aux étudiants de Licence  
3<sup>ème</sup> année chimie des matériaux*

*Algérie 2021*

*Dr. DEHBI MERIEM*

## Avant-Propos

Ce cours intitulé chimie des surfaces et Catalyse hétérogène est destiné aux étudiants de la troisième année licence en chimie des matériaux (LMD), il porte sur les Phénomènes de surface et Catalyse hétérogène, l'objectif de ce cours est la présentation des notions fondamentales et des fondements théoriques des phénomènes de surface.

Les notions abordées dans ce polycopié sont structurées en quatre chapitres qui couvrent le programme officiel, le corps de chacun des chapitres se limite à l'exposé des acquisitions de base.

Le premier chapitre s'intéresse à l'étude de la tension superficielle, on y trouve la notion de tension superficielle, l'étude des fonctions thermodynamiques, effet de la température, effet de la pression, relation de Gibbs.

Le second chapitre est réservé à l'étude physicochimique de la tensioactivité, adhésion et cohésion, mouillage et angle de contact.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'adsorption des gaz et équilibres de physisorption, on s'intéresse à l'étude des types d'adsorptions, étude thermodynamique, chaleur d'adsorption, adsorption en monocouche, en multicouche, application à la détermination de la surface d'un solide.

Le quatrième chapitre est réservé à l'introduction et les généralités sur les catalyseurs, on s'intéresse aux méthodes de préparation, caractérisations et classification, la cinétique des réactions en catalyse hétérogène, et l'étude des mécanismes et modèles.

# Tables des matières

## Avant-propos

### Chapitre I : Phénomènes de surface

Introduction . . . . .	1
I. Le phénomène de tension superficielle . . . . .	1
II. Conséquences de la tension superficielle . . . . .	3
III. Mesure la tension superficielle . . . . .	6
Unités . . . . .	6
Formulation thermodynamique . . . . .	6
Relation entre la tension superficielle et la température . . . . .	8
IV. Conséquences de la tension superficielle . . . . .	13
Différence de pression à travers un film superficiel (Loi de LAPLACE) . . . . .	13
IV .2 La surpression $\Delta p$ est une fonction inverse du rayon de la goutte . . . . .	14
Relations de la tension superficielle avec la concentration . . . . .	15
Tension superficielle des solutions . . . . .	23
Exercices d'application . . . . .	27

### Chapitre II : Adhésion et Cohésion

II. Relation entre tension de surface et travail de cohésion et d'adhésion . . . . .	29
Travail de cohésion et d'adhésion . . . . .	29
Angle de contact . . . . .	30
Exercices d'application . . . . .	43

### Chapitre III : Adsorption physique des gaz

III. 1 Types d'adsorption . . . . .	44
L'adsorption physique . . . . .	44
L'adsorption chimique . . . . .	44
Le mécanisme d'adsorption . . . . .	45
Etude thermodynamique d'adsorption . . . . .	45
Définition . . . . .	45
Différentes classes et types de chaleurs d'adsorption . . . . .	46
Mesure de la chaleur d'adsorption . . . . .	47
Equilibres d'hystrérésis . . . . .	48
Equilibres de physisorption . . . . .	48
Les isothermes . . . . .	48

Les isobares...	49
Les isostères...	49
Théories de l'adsorption.....	56
Théorie de Langmuir.....	57
Théorie de Temkin.....	59
Théorie de Freundlich.....	60
Théorie de BET.....	61
Exercices d'application.....	63

#### **Chapitre IV : La catalyse hétérogène**

Introduction .....	65
Classification des catalyseurs.....	65
Catalyse homogène.....	65
Catalyse hétérogène.....	65
Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	66
Méthodes de préparation de catalyseurs hétérogènes.....	67
Les méthodes par imprégnation.....	67
Les complexes organométalliques.....	67
Classification des catalyseurs solides.....	67
Caractérisation des catalyseurs .....	68
Cinétique des réactions en catalyse hétérogène .....	71
Définition de la Vitesse d'une réaction chimique.....	71
Facteurs cinétique .....	71
Cinétique chimique en catalyse hétérogène .....	71
Les Caractères généraux d'un catalyseur hétérogène.....	71
Vitesse d'adsorption hétérogène.....	72
Mécanismes en catalyse hétérogène .....	73
Réaction bimoléculaire Gaz solide : Modèle de Langmuir Hinshelwood.....	75
Exercices d'application .....	78
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>79</b>

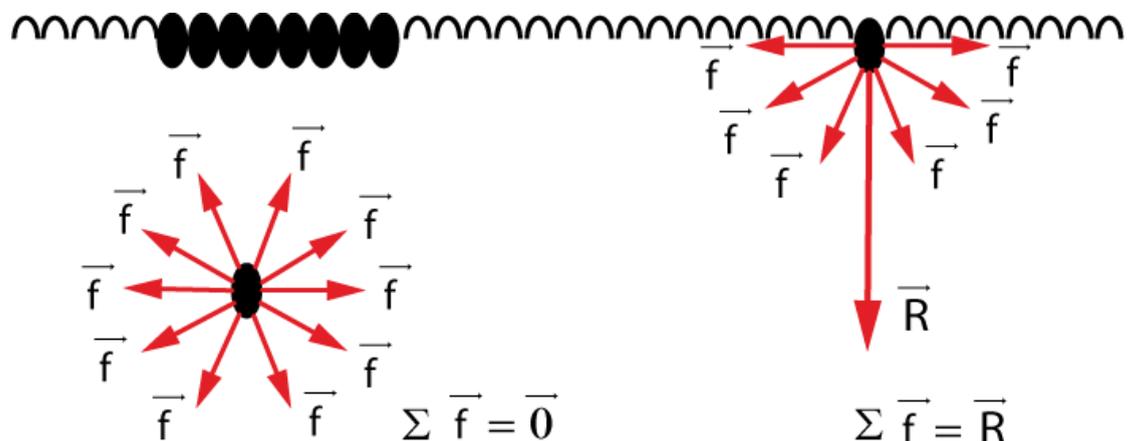
## Chapitre I : Phénomènes de surface

### Introduction

Les phénomènes physico-chimiques liés à l'interface éparant deux phases sont étudiés par la chimie des surfaces à travers la notion de tension superficielle qui rentre dans plusieurs domaines à l'échelle industrielle et en génie des procédés : pétrochimie, fabrication des peintures, détergents...

La **tension superficielle** est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide. Elle résulte de l'augmentation de l'énergie à l'interface entre deux fluides....

La force ( $f$ ) qui maintient le système dans cette configuration est la **tension superficielle**.



Au fond du liquide, la somme des forces est nulle (il y a une symétrie, donc un équilibre)

L'interface, la somme des forces est la résultante  $R$  (il n'y a pas une symétrie, donc pas d'équilibre).

### I. Le phénomène de tension superficielle

Bien que l'acier ait une masse volumique plus de sept fois supérieure à celle de l'eau, on peut poser à la surface de l'eau une aiguille à coudre ou une lame de rasoir sans qu'elle ne coule au fond du récipient.

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse (1 m/s) à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple.

Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue.

Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.



### a- Mise en évidence

Quelques observations simples mettent en évidence ce phénomène :

- ◆ L'eau monte dans un tube capillaire au-dessus du niveau dans le récipient initial.
- ◆ Un trombone peut flotter à la surface de l'eau, même s'il est en acier.
- ◆ Il existe un ménisque à la surface d'un liquide, au contact de la paroi du récipient.
- ◆ Les bulles de savon existent !

**Conclusion** : Ces expériences mettent en évidence l'existence d'une force, existant à la surface d'un liquide. La surface liquide a des propriétés propres, différentes de celles du reste du liquide.

### b- La tension superficielle

- ◆ Il existe une force, entre l'interface d'un liquide et un autre milieu.
- ◆ La tension superficielle  $\gamma$  est mesurée par le quotient de la norme de la force  $f$  par la longueur  $l$  sur laquelle elle s'exerce.

$$y = f/l$$

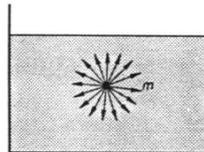
- ♦  $\gamma$  en  $\text{N.m}^{-1}$  ;  $f$  en  $\text{N}$  ;  $l$  en  $\text{m}$ .
- ♦ La tension superficielle dépend du liquide et de la nature de l'autre partie de l'interface (gaz, air, verre, métal...)
- ♦ Ex: eau/air,  $\gamma = 73.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$  ; huile/air,  $\gamma = 32.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$

### **c- Origine de la tension superficielle.**

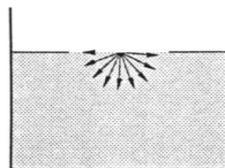
L'origine de cette force réside dans les forces intermoléculaires de Van der Waals. Il s'agit de forces dont l'origine est électrostatique qui apparaissent à cause de la polarité de certaines molécules (interaction entre molécules polaires, polarité induite, forces de dispersion).

Il s'agit de forces d'intensité faible, surtout au regard des forces intramoléculaires. Elles sont négligeables dès que la distance n'est plus très faible.

Au sein d'un liquide, une molécule  $m$  subit des forces de Vander Waals dans toutes les directions, qui se compensent.



- ♦ A la surface d'un liquide, la répartition des forces change : il n'y a globalement plus de forces que vers le bas.



- ♦ L'ensemble de ces actions tend à contracter le liquide.

## **II. Conséquences de la tension superficielle**

### **a- Les bulles de savon**

Une bulle de savon est une mince couche de liquide emprisonnant une poche d'air. La fine couche de liquide garde une cohésion grâce à la tension superficielle.

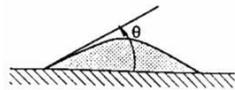
Il existe une relation entre la pression extérieure et intérieure de la bulle.

$$P_i - P_e = 4 \gamma / R. \text{ où } R \text{ est le rayon de la bulle.}$$

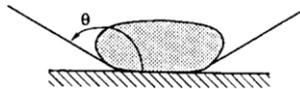
**b- Contact entre un liquide et un solide**

Une goutte de liquide posée sur une surface solide peut s'aplatir, rester bombée ou s'étaler largement. Ceci est dû à la tension superficielle.

- ◆ Si le liquide s'étale largement sur la surface solide, on dit qu'il mouille parfaitement le solide. (Eau/ verre)
- ◆ S'il reste sous forme de gouttes aplaties, il mouille imparfaitement le solide. On peut définir l'angle  $\theta$  de raccordement entre liquide et solide. (Eau/verre)

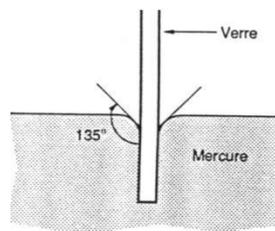


- ◆ S'il reste sous forme de gouttes bombées,  $\theta > 90^\circ$ , le liquide ne mouille pas le solide. (Mercure/verre)



- ◆  $\theta$  augmente quand  $\gamma$  augmente.

La conséquence de ce phénomène est l'existence de ménisques.



Une lame de verre plongée dans l'eau être tiré lentement entraîne un ménisque de raccordement.

La moindre salissure modifie notablement ces propriétés.

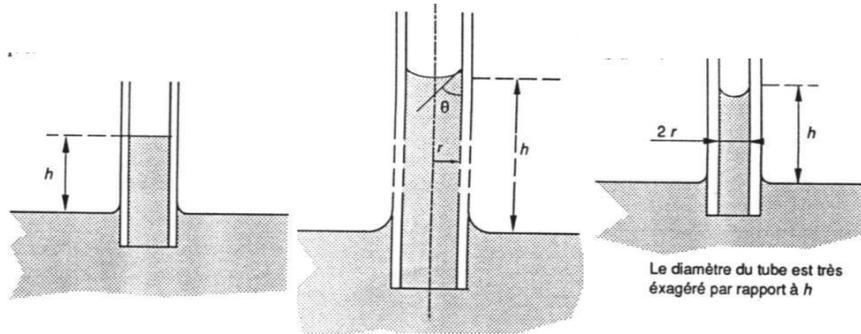
**c- Loi de Jurin**

Lorsqu'on plonge un tube capillaire dans un récipient, le liquide monte dans le capillaire.

$$\text{Loi de Jurin : } h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

$r$ : rayon intérieur du tube

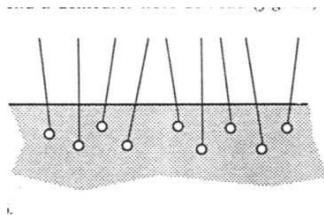
$h$  : hauteur du liquide dans le tube.  $\rho$  : masse volumique du liquide.  $g=9.81 \text{ m.s}^{-2}$ .



#### d- Les agents tensioactifs

Leur rôle est de diminuer la tension superficielle du liquide dans lequel on les ajoute.

- ◆ Il s'agit de molécules allongées et dissymétriques.
- ◆ Elles ont une partie hydrophile (groupe polaire ou ionique) et une partie hydrophobe (organique).

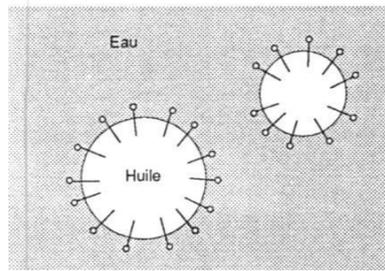


- ◆ Ces molécules forment une couche à la surface, mais elles ont tendance à se repousser entre elles et ont pour action de dilater la surface. Leur action s'oppose à la tension superficielle et la diminue donc.

Ex : savon (Oléate de sodium) et autres détergents.

#### Leurs actions :

- ◆ Ils augmentent le pouvoir mouillant des liquides. (en diminuant  $\gamma$ , on diminue  $\theta$ )
- ◆ Ils permettent d'émulsifier les liquides organiques et donc de laver. Les parties hydrophobes enrobent des poches organiques ce qui crée des bulles qui se repoussent entre elles dans le liquide (électrostatique). Ces bulles grasses sont emportées par l'eau au cours du lavage. (C'est le pouvoir détergent)



♦ **Formation de mousses** : des bulles d'air sont emprisonnées dans l'eau : elles sont bloquées au sein des parties hydrophobes des molécules d'agents tensioactifs. S'il reste de la mousse après un lavage, c'est que l'agent tensioactif était en excès par rapport aux graisses à nettoyer.

### III. Mesure la tension superficielle

#### Unités

La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force  $f$  par la longueur  $l$  sur laquelle elle s'exerce.

L'unité de mesure de la tension superficielle est :  $\mathbf{N \cdot m^{-1}}$  qui est équivalent aux  $(\mathbf{J \cdot m^{-2}})$  ou  $(\mathbf{dyne/cm})$ .

On notera que la tension superficielle **diminue** lorsque la **température augmente** : cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique

#### Ordres de grandeur (dans le cas d'interface liquide-air)

Liquide	$\gamma$ ( $\mathbf{N \cdot m^{-1}}$ ) à $20^\circ\text{C}$
Eau (à $20^\circ\text{C}$ )	$73 \cdot 10^{-3}$
Eau (à $0^\circ\text{C}$ )	$75,6 \cdot 10^{-3}$
Huile végétale	$32 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	$22 \cdot 10^{-3}$
Ether	$17 \cdot 10^{-3}$
Mercure	$480 \cdot 10^{-3}$

#### Formulation thermodynamique

Considérons l'enthalpie libre  $G$  d'une phase homogène. Celle-ci est fonction de la

température et la pression ainsi que du nombre de moles de chacun des constituants, soit :

$$G = G(P, T, n_i, \dots) \quad (I.1)$$

Une variation infiniment petite des variables P, T et  $n_i$  conduit à une variation élémentaire de G donnée par :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i \quad (I.2)$$

Avec la signification des dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

Avec : V est le volume de la phase ; S est l'entropie de la phase ;  $\mu_i$  : est le potentiel chimique du constituant i.

(I.2) s'écrit donc :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.3)$$

$$\text{En outre } G = \sum_i n_i \mu_i \quad (I.4)$$

Et la relation de Gibbs à pression et température constantes s'écrit :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (I.5)$$

En fait, cette formulation néglige délibérément la contribution de la surface lorsque le rapport surface/volume devient important, ou lorsque le phénomène étudié est un phénomène de surface.

Il est nécessaire de tenir compte de la variable surface.

Donc  $G = G(P, T, n_i, \dots, A)$  (I.1')

A : est la mesure de la surface totale de la phase.

Au cours d'une transformation élémentaire, la variation d'enthalpie libre prendra la forme :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i + \frac{\partial G}{\partial A} dA \quad (I. 2')$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (I. 3')$$

La nouvelle dérivée partielle :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T,n_i}$$

Qui apparait n'est autre que l'enthalpie libre superficielle rapportée à l'unité de surface, la pression, la température, et la composition de la phase superficielle étant constantes.

Cette dérivée partielle, notée  $\gamma$  a les dimensions d'une énergie par unité d'aire. Et la relation (I.4) s'écrit comme suit :

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \gamma A \quad (I.4')$$

L'enthalpie libre comporte donc un terme de volume :

$$(G_V = \sum_i n_i \mu_i)$$

Est le terme de surface :

$$(G_S = \gamma \cdot A)$$

La relation équivalente à (I.5) s'obtient en différenciant (I.4') et en l'égalant à (I.3'), soit :

$$\sum_i n_i d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (I.5') \quad (P, T = \text{constes})$$

## Relation entre la tension superficielle et la température

### Relation générale

Lors d'une transformation à pression et à température constantes et en absence de réaction chimique :

$$(dG = \gamma \cdot A)$$

Cette modification énergétique correspond au changement d'entourage que subissent les molécules, ions ou atomes.

Lorsqu'ils passent de l'intérieur d'un liquide ou d'un solide à la surface ou vice versa.

Une modification de valeur de la surface entraîne également une modification correspondante d'énergie interne, d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie.

## Chapitre I : Phénomènes de surface

Considérons l'enthalpie  $H$  qui comporte comme l'enthalpie de volume  $H_v$  et un terme d'enthalpie superficielle  $H_s$  soit :

$$H = H_v + H_s$$

L'enthalpie est liée à l'enthalpie libre par la relation de Gibbs :

$$\text{Donc : } H_s = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

$$H_s = G_s - T \frac{\partial G_s}{\partial T}$$

Et en dérivant par rapport à la surface :

$$\frac{\partial H_s}{\partial A} = \frac{\partial G_s}{\partial A} - T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G_s}{\partial A} \right)$$

$$\Sigma = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A \quad (1.6)$$

En posant:

$$\Sigma = \left( \frac{\partial H_s}{\partial A} \right)_T$$

$\Sigma$  est l'enthalpie superficielle par unité de surface et  $H_s$  est l'enthalpie superficielle en énergie superficielle totale à pression constante

$$H_s = A \Sigma$$

Une variation  $\Delta A$  de surface d'une quantité donnée de matière est donc accompagnée, à température et pression constantes, d'un échange de chaleur avec l'extérieur égale à :

$$\left( \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \cdot \Delta A$$

On peut poser que :

$$q_s = -T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A \rightarrow \Sigma = \gamma + q_s$$

$q_s$  : la chaleur latente superficielle.

Elle correspond à la partie de l'énergie totale superficielle  $\Sigma$  qui ne peut être libérée sous forme de travail mais est nécessairement liée à un effet thermique.

$q_s$  est généralement positif puisque  $(d\gamma/dT)$  est généralement négatif.

Comme  $\gamma$  est positif,  $\Sigma$  est donc également positif.

L'augmentation de surface d'une phase à température constante s'accompagne donc d'une absorption de chaleur latente qui demeure caché, ne se manifeste que secret.

Enfin, de variation de  $\Sigma$  en fonction de la température on peut déduire la capacité calorifique de surface.

En effet,  $dH$  étant une différentielle totale exacte, on vérifie :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) \right]_{A, T} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right) \right]_{T, A}$$

Or

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial H_S}{\partial T} \right)_A &= C_{Ps} \\ \Sigma &= \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_T \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial C_{Ps}}{\partial A} \right)_T &= \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right)_A \end{aligned}$$

C'est la variation de la capacité calorifique en fonction de la surface

### **variation de tension superficielle en fonction de P, T et composition**

L'enthalpie libre spécifique superficielle dépend de la température de la pression et de la composition de la phase condensée.

L'ordre de grandeur  $\gamma$ , à la température ambiante, est la suivante :

20 à 100 erg/cm<sup>2</sup> pour les liquides ;

30 à 500 erg/cm<sup>2</sup> pour les métaux lourds ;

200 à 1500 erg/cm<sup>2</sup> pour les solides cristallisés.

### **Variation de tension superficielle en fonction de température**

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attractions mutuelles de ses molécules inertes et celles des molécules superficielles diminuent ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

Aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné, la tension superficielle est mesurée sous la pression de vapeur saturante. La fonction

est linéaire pour de nombreuses substances presque jusqu'à la température critique où elle tend vers zéro.

$$\frac{d\gamma}{dT} < 0, \quad \frac{d\gamma}{dT} \sim 0,01 \text{ à } 0,1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^{-2}} / \text{degré}$$

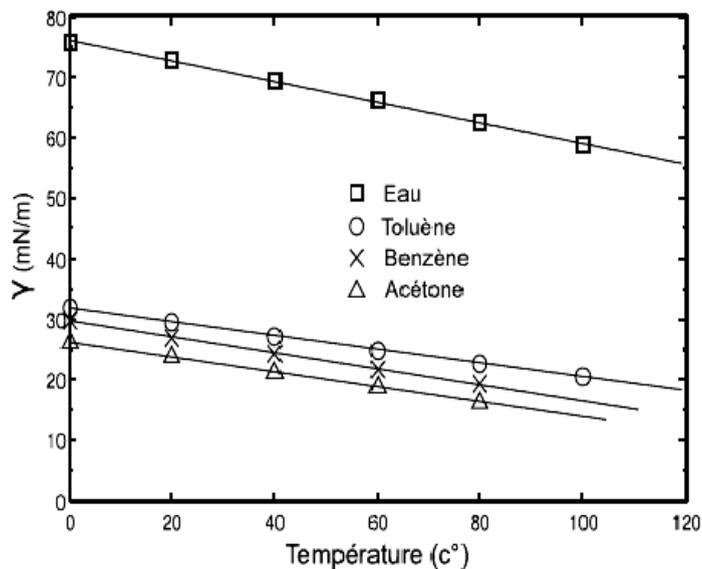
Certaines relations, plus au moins bien vérifiées dans un certain domaine de température, telle que la formule d'Eotvös qui est de la forme :

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = (T_c - T - 6)$$

K : la constante d'Eötvs qui pour tous les liquides normaux, c'est-à-dire non associés est égale à 2,12.

La dépendance suivante est fonction linéaire presque jusqu'à la température critique  $T_c$  à laquelle la tension superficielle devient nulle.

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = f(T)$$



**Variation de la tension superficielle de quelques liquides, en fonction de la température.**

Si  $K \neq 2,12$  donc le liquide est associé et  $K < 2,12$ .

D'autres relations empiriques ont été proposées telle que la relation de Ramsay-Shields :

$$\frac{\gamma_1(XMV_1)^{2/3} - \gamma_2(XMV_2)^{2/3}}{T_2 - T_1} = 2,121$$

Pour  $K < 2,12$ , on suppose que la pente est  $K'$  ; à partir de  $K'$  on peut calculer le degré d'association  $X$  (nombre moyen des molécules dans l'association)

$$X^{2/3} = \frac{2,12}{K'}$$

➤ Pour un liquide ne présentant pas d'association  $X = 1$ .

Cette formule permet de retrouver une tension superficielle à une température  $T_2$ , connaissant la tension superficielle à  $T_1$ .

Il existe d'autres relations qui décrivent la relation entre la tension superficielle et la température telle que la relation d'Eotvös, en utilisant les coordonnées réduites :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)$$

### Influence de la pression sur la tension superficielle

La thermodynamique conduit à prévoir le sens de l'influence de la pression sur la tension superficielle

En effet :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_P \right] = \left[ \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_A \right]$$

D'où

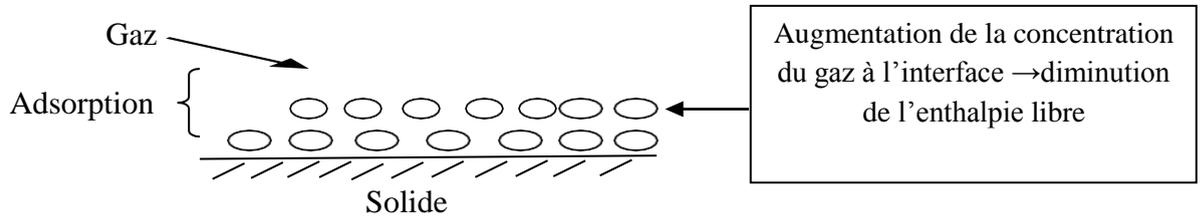
$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_A = \left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_P$$

Or  $\left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_P$  variation du volume en fonction de la surface à pression constante doit être négatif, puisque les couches superficielles subissent une contraction.

Il en résulte que  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_A < 0$  en d'autres termes, l'enthalpie libre spécifique superficielle diminue lorsque la pression augmente.

En fait, ce résultat surtout intéressant dans le cas de l'enthalpie libre spécifique interfaciale concernant l'interface entre deux phases condensées.

Dans le cas des interfaces solide-gaz et liquide-gaz, une augmentation de la pression du gaz entraîne une augmentation de la concentration des molécules gazeuses à l'interface et conduit tout naturellement à une diminution de l'enthalpie libre interfaciale.



#### IV. Conséquences de la tension superficielle

##### IV.1 Différence de pression à travers un film superficiel (Loi de LAPLACE)

Prenons l'exemple d'une bulle de gaz au sein d'un liquide. Supposons, pour simplifier, que cette bulle est sphérique.

Soit une membrane sphérique remplie d'un liquide. La résultante de toutes les forces de tension superficielle a pour effet d'exercer une compression de façon à réduire la surface de la sphère. Il existe donc une **surpression** à l'intérieur de la sphère. L'existence de cette bulle suggère que la pression interne  $P_i$  est supérieure à la pression externe  $P_e$ . Calculons  $(P_i - P_e)$  en prenant un élément de surface de la bulle.

La loi de Laplace permet de calculer la différence  $P_i - P_e = \Delta P$  en fonction de  $R$  et de  $\gamma$ . Si on augmente le rayon  $R$  de la goutte de  $dR$ , son volume augmente de  $dV = 4\pi R^2 dR$ , où  $C'$  est la surface de la goutte

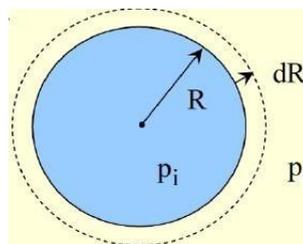


Figure I.1: Bulle de gaz au sein d'un liquide

$$dW = (P_i - P_e)4\pi R^2 dR \quad (I.9)$$

Travail des forces de pression au cours de cette opération :

$$dW_e = -P_e 4\pi R^2 dR \quad (I.7)$$

$$= P_i 4\pi R^2 dR \quad (I.8)$$

Le travail total est donc:

Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface :  $dW = \gamma dS$

La surface d'une sphère vaut:  $S = 4\pi R^2$

Son augmentation dS est égale à :  $dS = 8\pi R dR$

Il s'ensuit :

$$\Delta P = (P_i - P_e) = \frac{2\gamma}{R} \quad (I.10)$$

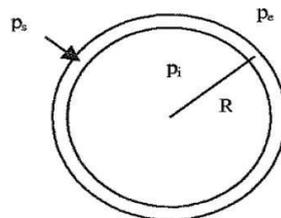
#### IV .2 La surpression $\Delta p$ est une fonction inverse du rayon de la goutte.

✓ *Remarque :*

Cette relation montre qu'il n'y a pas de variation de pression à la traversée d'une surface plane puisque dans ce cas R est infini

#### • Application : Bulle de savon

Une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation



**Figure I.2:**Bulle de savon

$$P_i - P_s \quad (I.11)$$

$$P_s - P_e \quad (I.12)$$

$$(P_i - P_e) = \frac{4\gamma}{R} \quad (I.13)$$

Si R augmente,  $(P_i - P_e)$ , diminue :

La pression est plus grande dans une petite bulle que dans une grande. En conséquence, si on met deux bulles en contact, la plus petite va se dégonfler dans la plus grande.

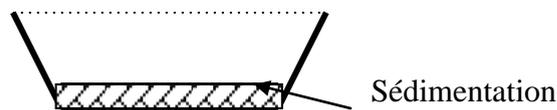
**Relations de la tension superficielle avec la concentration**

Les expériences ont montré que si on ajoute une substance soluble (soluté) à un liquide pur, on constate que la solution qui en résulte a une tension superficielle différente de celle du liquide initial. Il existe deux types de comportement des solutés.

A/ Si  $\gamma > \gamma_{liq}$ , le soluté aura tendance à s'accumuler au fond de la solution. Cette accumulation au fond de la solution est dite *Adsorption négative*.

*Exemple* : H<sub>2</sub>O + NaCl

C (%)	0	10.2	18.7	26.2
$\gamma$ (dyne/cm)	72.8	77	80.7	84.3

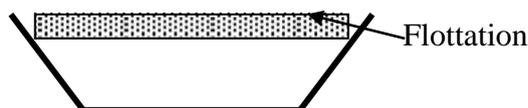


**Figure I.3** : Accumulation du soluté au fond de la solution : Sédimentation

B/ Si  $\gamma < \gamma_{liq}$ , le soluté aura tendance à s'accumuler sur la surface du liquide, cette accumulation est dite *Adsorption positive*.

*Exemple* : eau +isopropanol

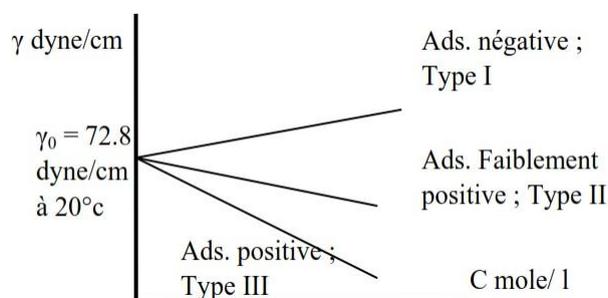
C (g/l)	0	2	4	10
$\gamma$ (dyne/cm)	72.8	57	52.5	43



**Figure I.4** : Accumulation du soluté à la surface du liquide : Flottation

### Abaissement de la tension superficielle par adsorption positive

Il est intéressant d'examiner comment il varie en fonction de la concentration et de la nature du soluté. La figure (I.5) montre l'influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés.



**Figure I.5:** Influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés

Les courbes du *type I* sont obtenues avec des sels minéraux adsorbés négativement tandis que celle du *type II* s'obtiennent pour les substances organiques neutres ou peut être ionisées par exemple les alcools solubles.

Les courbes du *type III* sont obtenues avec des électrolytes tensioactifs tels que les savons, adsorbés positivement.

### Mécanisme de l'adsorption positive

Les substances qui possèdent un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelées « **tension actives** ». Généralement, les molécules de ces substances sont constituées d'une partie hydrophobe (qui n'a pas d'affinité pour l'eau) et donc lipophile qui tend à sortir de la solution, et d'une partie hydrophile située à l'une des extrémités de la molécule et qui permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau ces molécules sont dites amphiphiles. A l'intérieur de l'eau, l'ensemble de la molécule (parties hydrophobe et hydrophile) semble s'accommoder de l'environnement en molécules d'eau, à la surface seule la partie polaire (groupement fonctionnel) est en contact avec l'eau, la chaîne hydrocarbonée qui est hydrophobe émerge car elle n'a pas d'affinité pour l'eau. Son groupement hydrophile est en quelque sorte piégé à la surface par ce que sa situation énergétique est la plus favorable l'énergie libre de la molécule est donc minimale. Les molécules tendront donc à s'accumuler en surface en position verticale.

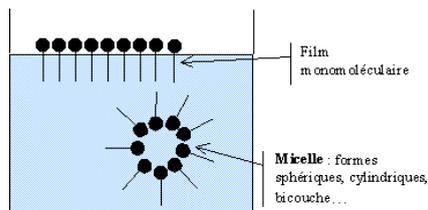


Figure I.6: Répartition en surface des composés tensioactifs

Tous les tensioactifs ont une structure commune :

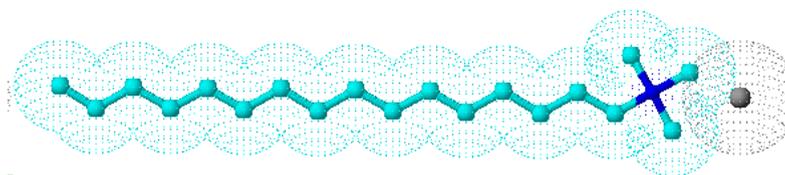
- ◆ Une tête hydrophile
- ◆ Une queue lipophile

La molécule est dite amphiphile ; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis à vis d'un solvant donné. La tête polaire, chargée ou non, est hydrophile ; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement

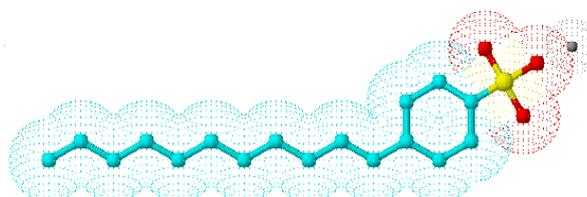
Associés (eau, glycérol, hydrazine...). L'interaction solvant/tête hydrophile est de nature électrostatique (liaisons hydrogène...). La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est hydrophobe ou plutôt lipophile. L'interaction queue lipophile / solvant sont faibles (type force de dispersion de London). L'hydrophilie peut l'emporter sur la lipophilie et vice versa ; c'est pour cela que l'on définit la **HLB** qui est la **balance hydrophile lipophile**. Certains auteurs parlent pour atteindre un but recherché de **HLB requis**. On distingue quatre classes de tensioactifs :

- **Cationiques** :  $\text{RNH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{Cl}^-$

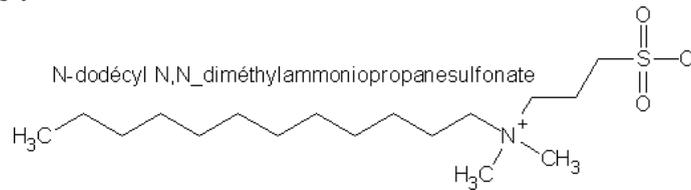
Ils sont susceptibles en milieu acide de fournir un cation.



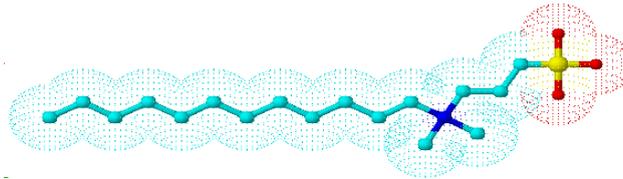
- **Anioniques**: le dodécyl sulfonates de sodium ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ )



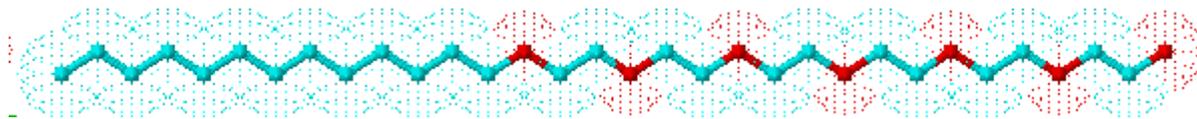
• **Amphotères :**



La même en couleur

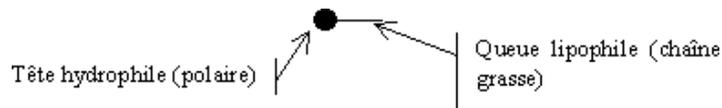


• **Non ioniques :** Par condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène



Ex : dodécanolhexa éth oxylén -  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$

Il est d'usage de les représenter simplement comme suit :



**Figure I.7 :** Représentation conventionnelle d'un tensioactif.

- ✓ Si partie hydrophile << partie hydrophobe => solution insoluble
- ✓ Si partie hydrophile >> partie hydrophobe => solution soluble

**Conclusion:** n augmente, la solubilité diminue donc l'adsorption positive.

**Modèle de Gibbs**

Considérons une substance organique, le soluté donnant une adsorption positive, en solution aqueuse, soit  $n_1$  le nombre de molécules de soluté, et  $n_2$  nombre de moles de solvant (eau).

Cette solution présente une surface (A) et une tension superficielle ( $\gamma$ ), l'énergie libre de la surface est donnée à pression et température constante par :

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + A\gamma \quad (\text{I. 14})$$

$N_1$  : nombre de mole de soluté,  $n_2$ : nombre de mole du solvant,  $\mu_1, \mu_2$ : potentiels chimiques de (1) et (2).

Une différenciation de cette équation donne :

$$dG = n_1 d\mu_1 + dn_1 \mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 + A d\gamma + \gamma dA \quad (\text{I. 15})$$

A l'équilibre  $dG = 0$ ,  $dn_1 = 0$ ,  $dn_2 = 0$ ,  $dA = 0$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0 \Rightarrow -(n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2) = A d\gamma \quad (\text{I. 16})$$

$$d\gamma = -\frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2 \quad (\text{I. 17})$$

Le terme  $n/A$  (nombre de mole/unité de surface) appelé *concentration superficielle* notée :

«  $\Gamma$  ».

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{I. 18})$$

Cas d'une adsorption positive, il n'y a que des molécules de soluté à la surface de la solution

$n_2 = 0$ , donc

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1$$

Par définition :

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1$$

Avec :  $a_1$  activité.

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 = RT \frac{da_1}{a_1} \text{ où } d\gamma = -\Gamma RT \frac{da_1}{a_1} \Rightarrow \Gamma = \frac{-a_1 d\gamma}{RT da_1} \quad (\text{I. 19})$$

Si la solution est très diluée  $a \approx C$  (activité = concentration)

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (\text{I. 20})$$

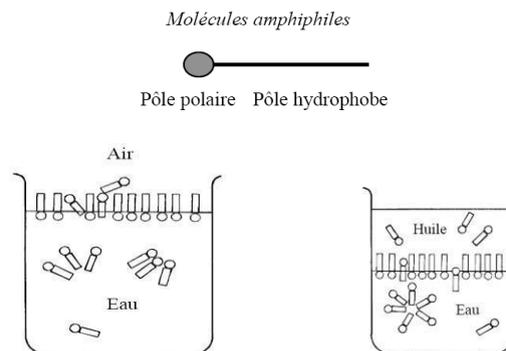
## Isotherme de Gibbs

Où la substitution de l'activité par la concentration molaire suppose un comportement d'une solution idéale. Cette dernière équation est la forme la plus utilisée de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Lorsque la phase  $\beta$  est un gaz ou l'air, l'équation (I.19) exprime la concentration du soluté à la surface liquide en termes de variation de la tension de surface en fonction de la composition. La mesure expérimentale de la tension de surface d'un liquide en fonction de la concentration en soluté à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface  $\Gamma$  présent à la surface liquide.

La concentration d'excès de surface  $\Gamma$  représente une quantité algébrique qui peut être positive ou négative. Par exemple,  $\Gamma$  est négative pour les électrolytes communs comme le NaCl à l'interface air-eau ce qui signifie que la concentration en ions à la surface est inférieure à celle dans le massif. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs,  $\Gamma$  est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massif.

### Exemple : Interfaces liquides

- Films solubles

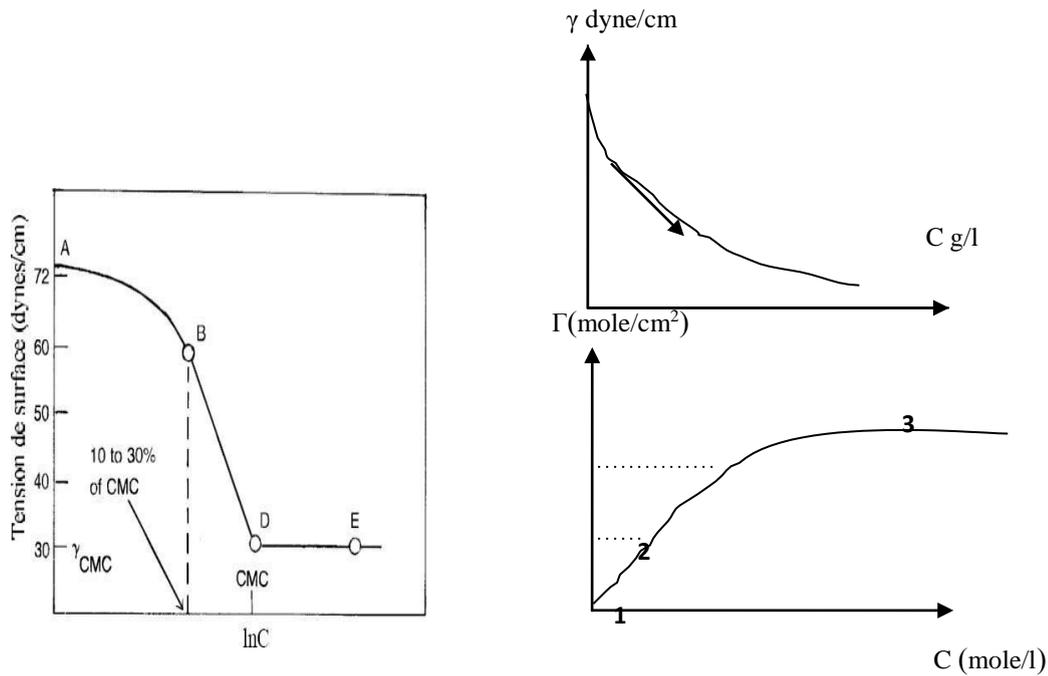


L'adsorption d'une substance amphiphile à la surface s'exprime quantitativement par

L'équation de Gibbs :

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

Où :  $\Gamma$  = concentration de surface (excès de concentration du corps dissous par unité de surface relativement à sa concentration à l'intérieur de la solution) ; R : constante des gaz =  $8.3210^7$  erg/K ; T = température absolue ;  $d\gamma/d\ln C$  = variation de la tension superficielle par rapport au  $\ln C$ .



**Figure I.8 :** Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif selon la région considérée, l'isotherme de Gibbs peut être divisée en 3 régions.

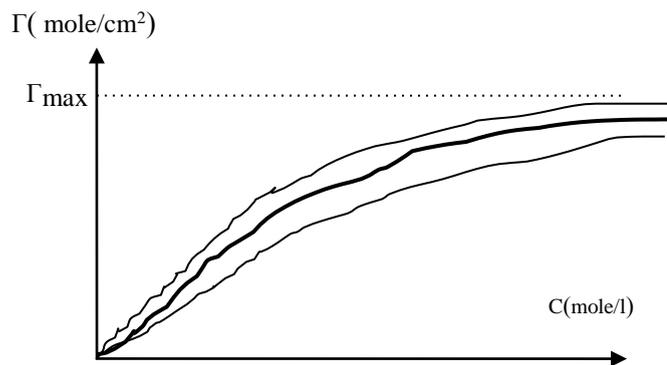
**Région 1 :** la concentration étant faible la distance inter moléculaire est élevée  $\Gamma_1 = kC_1$ , k constante accroissement linéaire. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

**Région 2 :** la surface commence à se charger, la quantité adsorbée varie selon une fonction

$$\Gamma_2 = k C^n, 0 < n < 1.$$

**Région 3 :** l'adsorption des molécules est empêchée par deux raisons :

- La surface se sature.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont maximales :  $\Gamma_3 = kC_3^0 = \Gamma_{\max}$



**Figure I.9:** Variation de la concentration superficielle en fonction de la concentration

**Remarque :** Si on porte en fonction de la concentration pour les membres successifs de la même série homologue contenant n, (n+1), (n+2) etc..... Atomes de carbone on obtient une série courbe ayant lamême valeur maximale de la concentration superficielle ( $\Gamma$ ) correspond un état ou la surface est complètement saturée de molécules de soluté.

### Mesure de l'aire moléculaire

La courbe  $\Gamma = f(C)$  pour une série homologue donnant un maximum  $\Gamma_{max}$  représente un état ou toutes les molécules de soluté qui couvrent entièrement la surface sont d'un devant l'autre, il est possible de calculer l'aire d'une molécule.

La surface d'une mole est :

$$A = \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad (I. 21)$$

A: étant l'aire molaire

Et la surface par molécule

A : l'aire moléculaire

$$a = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A} \quad (I. 22)$$

$$(A^{\circ 2}) = \frac{10^{16}}{\Gamma_{max} N_A} \quad (I. 23)$$

Ou  $N_A$  est le nombre d'Avogadro=  $6.02310^{23}$

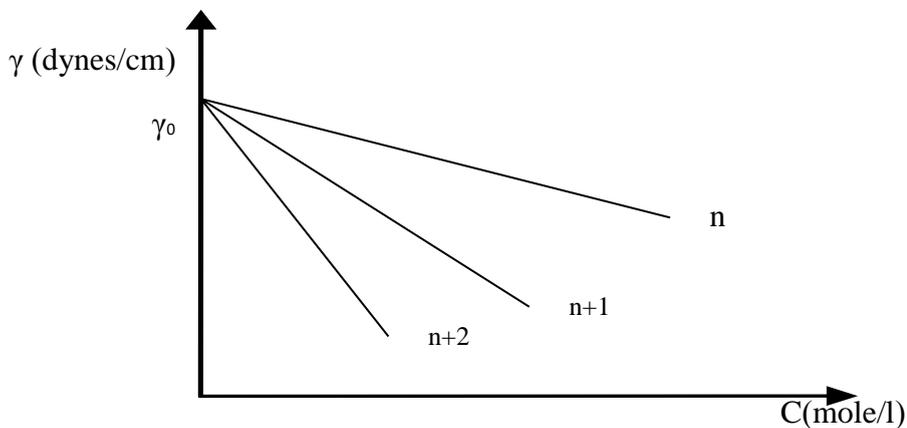
**Remarque :**  $10^{16}$  conversion du cm en Å°, car  $1\text{Å}^\circ = 10^{-8}\text{cm}$ .

### Tension superficielle des solutions

**Abaissement de tension superficielle dans le cas des faibles concentrations (solutions diluées)**

#### Règle de Traube

Si l'on porte l'abaissement de la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution par un certain nombre de tensions - actifs de même groupe polaire (COOH par exemple) et différent par la longueur de la chaîne carbonée, on obtient les courbes représentées par la figure ci-dessous.



**Figure I.10 :** Variation la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution

On constate que pour les faibles concentrations  $\gamma$  est proportionnelle à la concentration De la substance ajoutée.

Traube a proposé alors la formule empirique :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad (I.24)$$

$\gamma_0$  : tension superficielle de l'eau ; B : une caractéristique du solvant ; C : concentration Molaire de la solution ;  $\gamma$  : tension superficielle de cette solution.

Traube remarque que le pouvoir d'abaisser la tension superficielle est environ trois fois plus grand (en fait 2.6) quand on passe de n à (n+1) cela veut dire qu'il faudrait ajouter trois fois plus d'acide  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  que d'acide  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{COOH}$  pour obtenir le même abaissement de la tension superficielle.

### Comportement de la couche adsorbée positivement

Une conclusion remarquable obtenue à l'aide des équations de Traube et Gibbs concerne le comportement physique des molécules dans la couche superficielle. Une différentiation de l'équation s'écrit :

$$-d\gamma = B dC \Rightarrow \frac{d\gamma}{dC} = -B \quad (I. 25)$$

On remplace dans l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \Rightarrow \Gamma = -\frac{C}{RT} (-B) = \frac{BC}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (I. 26)$$

Soit :

$$\Gamma = \frac{n}{A}$$

Pour une mole on a :

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (I. 27)$$

$\gamma_0 - \gamma = RT$ , ( $\gamma_0 - \gamma$ ): la pression superficielle notée  $\pi$

Soit  $\pi A = RT$ . Pour « n » mole son a :

$$\pi a = nRT \quad (I. 28)$$

**Conclusion** : à faible concentration le soluté se comporte comme un gaz parfait à deux dimensions. Cette expression permet de calculer le poids moléculaire d'une substance en effet :

$$\pi a = nRT$$

$n = m/M$ ,  $a = A/m$  (surface correspondant à l'unité de poids de la substance dispersée dans l'interface)

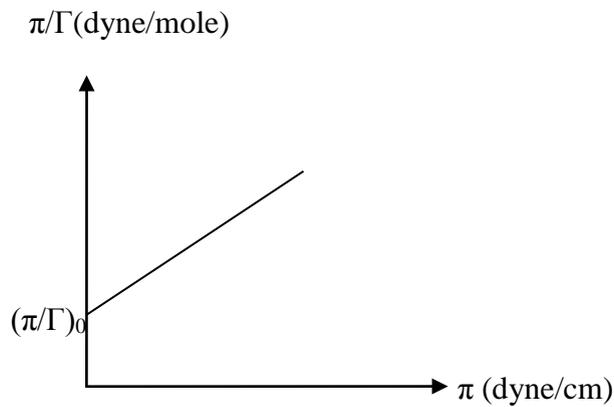
$$[a] = 1/[\Gamma] = [\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}] \text{ d'un}$$

Film gazeux parfait.

$$\pi A = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{\pi A} = \frac{RT}{\pi \left(\frac{A}{m}\right)} = \frac{RT}{\pi a}$$

$$M = \frac{RT}{(\pi a)_0} = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{\Gamma}\right)_0} \quad (I.29)$$

Avec  $(\pi a)_0 = \lim_{\pi \rightarrow 0} (\pi a)$  quand  $\pi$  tend vers 0 à l'extrapolation linéaire de  $\pi a = f(\pi)$  à  $\pi = 0$ .



**Figure I.11** : Variation du rapport de la pression partielle et concentration superficielle en fonction de la pression superficielle.

### Relation de SZYSZKOWSKI

Pour les solutions plus concentrées, SZYSZKOWSKI a donné la relation suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = (1 + ab)$$

Dans laquelle a et b sont deux constantes. La formule a été vérifiée de façon remarquable dans le cas des acides gras de C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, b a la valeur 0.411 pour tous ces acides, les valeurs d'a étant respectivement 0.165, 0.051, 0.015, 0.0043 pour les acides propénoïques, butyrique et caproïque.

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \frac{ab}{1 + bc} \Rightarrow \Gamma = \frac{-cd\gamma}{RTdC} = \frac{a}{RT} \frac{bc}{1 + bc}$$
$$\Gamma = \frac{a}{RT} \frac{bc}{1 + bc}$$

C'est l'isotherme de Langmuir

Si c petite ; bc << 1

$$\Rightarrow \Gamma = \frac{abc}{RT}$$

Si c grande ; bc >> 1

$$\Rightarrow \Gamma = \Gamma_{max} = \frac{a}{RT}$$
$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \Gamma_{max} = \frac{a}{RT}$$

La formule de SZYSZKOWSKI se ramène bien à celle de Traube quand les concentrations sont assez faibles pour que C soit petit.

**Exercices d'application**

**Exercice 1**

I. Retrouver la relation de Traube :  $\gamma = \gamma_0 - BC$  ..... (1)

A partir de celle de Szyskowski :  $\gamma = \gamma_0 - a \text{Log}_{10}(1 + bC)$ .....(2)

Les différents termes des deux équations sont définis comme suit :

$\gamma$  et  $\gamma_0$ : Tension superficielles de la solution et du solvant respectivement

$C$  : concentration du soluté

$a, b, B$ : Constantes positives

II. SZYSKOWSKI a déterminé la tension superficielle d'une solution aqueuse d'acide butyrique à 18 °C à partir des mesures de concentration  $C$  et à l'aide de l'équation empirique suivante :

$$\gamma - \gamma_0 = 29.8 \ln(1 + 19.4C),$$

$\gamma_0$  : Tension superficielle de l'eau pure.

-En appliquant l'équation de Gibbs, calculer la valeur de l'excès de concentration de la Solution quand  $C=0.01M$ . Si  $C$  augmente indéfiniment, quelle sera la valeur limite de la concentration superficielle ?

-Calculer la valeur de l'aire moléculaire (surface d'une molécule d'acide).

**Exercice 2**

On détache un film superficiel d'une solution aqueuse diluée de savons à 20°C. On recueille ainsi 2cm<sup>3</sup> de solution (contenant 2g d'eau) par prélèvement d'une surface de 300cm<sup>2</sup>. L'analyse de la pellicule prélevée et le dosage du savon indique la présence de 4,013\*10<sup>-5</sup> mole de soluté dans ce film ; alors qu'au sein de la solution ; la concentration est de 4,000\*10<sup>-5</sup> mole de soluté correspond à la même quantité de solvant (2g d'eau). Calculer la tension superficielle de la solution et préciser les hypothèses nécessaires par ce calcul.

**Exercice 3**

On étudie la variation de la tension superficielle de l'eau en fonction du pourcentage massique du phénol ajouté. Les résultats de l'expérience effectuée à la température T=30°C sont donnés dans le tableau suivant :

% du phénol (en poids)	0.024	0.047	0.118	0.475
$\gamma$ (dyne/cm)	72.60	72.20	71.30	66.50

1- Quel est le rôle de l'ajout du phénol.

2- Etablir l'équation de l'isotherme de Gibbs et calculer la concentration superficielle pour une solution de 0.1% de phénol

3- Quelle est la concentration (C) qui donnerait un abaissement de la tension superficielle de 20dyne/cm.

- On donne la tension superficielle de l'eau à 30°C est 73.2 dyne/cm.

## Chapitre II : Adhésion et Cohésion

### II. Relation entre tension de surface et travail de cohésion et d'adhésion.

#### Travail de cohésion et d'adhésion

Dans le cas d'un simple liquide, *le travail de cohésion* correspond :

*\*à l'énergie requise pour créer deux interfaces liquide-vapeur de l'unité de surface chacune*

Comme l'illustre la figure II.1a. Ainsi, le travail de cohésion,  $W_{\text{cohésion}}$ , est :

$$W_{\text{cohé}}(L - L) = 2\gamma_{LV} \quad (\text{II. 1})$$

Le fait que  $\gamma_{LV}$  soit la moitié du travail de cohésion par unité de surface, est consistant avec le fait que la tension de surface mesure le changement de l'énergie libre qui a lieu lorsque les molécules sont déplacées du massif à la surface.

#### Travail d'adhésion

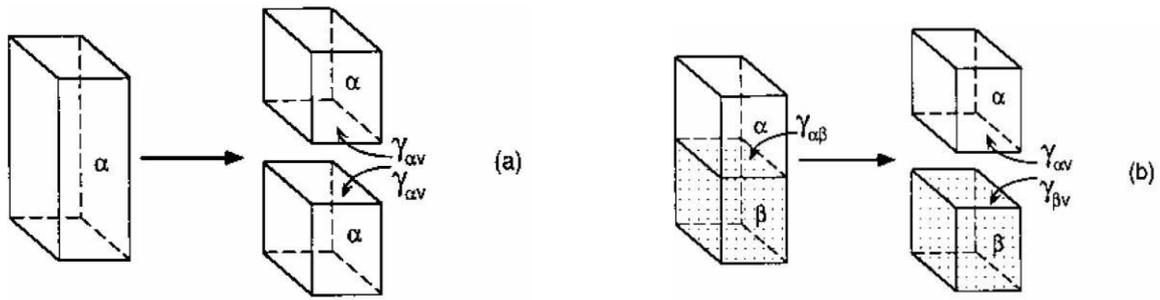
**Adhésion** : Ensemble phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque 2 surfaces mises en contact. Adhésion liée à **adhésivité** (aptitude à créer des forces d'interactions entre 2 surfaces), **état de surface** des 2 constituants (surface spécifique, porosité, sites actifs, pollution) et **mouillabilité** (aptitude à créer un contact entre 2 surfaces). **Forces d'adhésion** : forces de cohésion des matériaux : liaisons interatomiques (liaisons chimiques fortes) ou intermoléculaires (liaisons "physiques" faibles). Energie potentielle d'interaction :

**Le travail d'adhésion** entre deux liquides non miscibles est :

*\*l'énergie requise pour séparer l'unité de surface de l'interface entre les deux liquides en deux surfaces liquide-vapeur.*

Comme l'illustre la figure II.1b et ce travail s'exprime par l'équation de DUPRE :

$$W_{\text{adhé}}(L - S) = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (\text{II. 2})$$



**Figure II.1 :** Concept illustrant (a) le travail de cohésion, qui correspond au travail requis pour créer deux interfaces liquide-vapeur d'une unité de surface dans une phase homogène et (b) le travail d'adhésion, qui représente le travail nécessaire pour séparer une unité de surface de l'interface entre les deux phases pour former deux interfaces liquide-vapeur.

### Angle de contact

#### Introduction

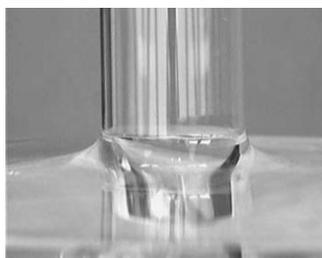
La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat.

Elle permet de mesurer **l'énergie de surface** du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

#### 1 - Observations

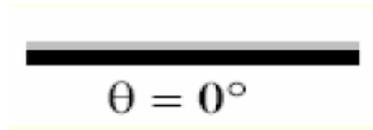
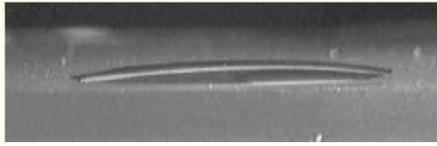
- Dans un tube de verre étroit (tube à essai), l'interface air liquide est bombée vers le bas : la surface forme un ménisque concave ; de plus, l'eau s'élève le long des parois.
- L'eau monte aussi le long des fibres d'une feuille de papier trempée dans un verre d'eau. Il peut donc avoir ascension de l'eau, malgré les forces de gravité.



**Figure II.2:** Ascension de l'eau

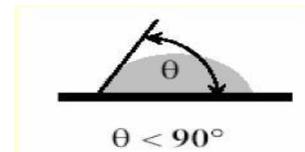
2 –Interprétation

- Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut :
- Soit s'étaler, on dit que le **liquide mouille parfaitement** le solide.



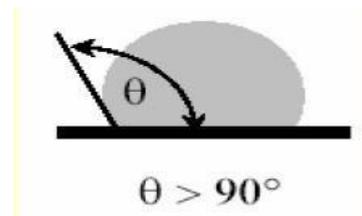
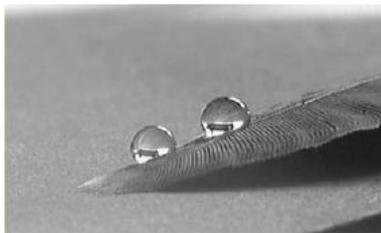
- Soit former une lentille, avec deux cas de figure :  
 $\theta < 90^\circ$  :

Le liquide **mouille imparfaitement** le solide



✓  $\theta > 90^\circ$  :

Le liquide **ne mouille pas** le solide

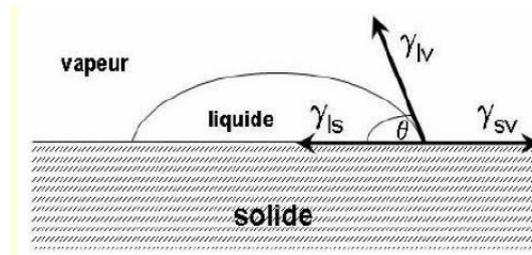


**Figure II.3 :** Goutte d'eau sur les plumes d'un canard enduites d'une substance grasse hydrophobe.

**Principe**

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact.

Le schéma ci-dessous montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes :



**Figure II.4.** Equilibre des tensions de surface pour une goutte sur un solide en présence d'un gaz: L'équation de Young

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good-Van Oss ou celui d'Owens-Wendt.
- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non-homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

### Calcul de l'énergie de surface

Nous introduisons cette notion ici car celle-ci est liée à l'angle de contact mais aussi à la composition chimique de la surface. En fonction de la composition chimique on peut avoir une grande ou petite énergie de surface ce qui joue un rôle prépondérant dans le comportement du liquide sur la surface comme nous l'avons précisé au départ. Seuls  $\gamma_{LV}$  et  $\theta$  sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues  $\gamma_{SL}$  et l'énergie de surface  $\gamma_{SV}$  et pour se faire il existe plusieurs méthodes.

- Méthode de Dupré
- Méthode de Zisman
- Méthode de Good et Girifalco
- Méthode de Fowkes

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$
- La tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}(\gamma_S)$

- La tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}(\gamma_L)$

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de **Young** : L'équilibre de la goutte se traduit par:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{II. 3})$$

Soit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{II. 4})$$

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de l'angle de contact de l'eau à température ambiante.

**Tableau II.1** : Valeurs de l'angle de contact de l'eau à température ambiante

<b>Solide</b>	<b><math>\theta(^{\circ})</math></b>
Paraffine solide	108-111 $^{\circ}$
Polyéthylène	94 $^{\circ}$
Polystyrène	91 $^{\circ}$
Graphite	86 $^{\circ}$
Acier inoxydable	60-94 $^{\circ}$

### **Energie superficielle critique**

L'étalement du liquide n'est parfait que si l'angle de contact  $\theta$  est nul. Cette valeur correspond à une valeur critique de l'énergie superficielle du solide qui permet de prédire que si :

- $\gamma_L < \gamma_c$  alors  $\theta=0$ , le mouillage est bon.
- $\gamma_L > \gamma_c$  alors  $\theta$  est positif, le mouillage est mauvais.

#### **➤ Quelles sont les liaisons qui interviennent ?**

On qualifie ainsi l'ensemble des forces qui s'établissent entre l'adhésif et la surface du solide. Plusieurs explications s'existent, sans que l'on puisse généraliser l'une ou l'autre de celles-ci.

#### **✓ Théorie mécanique**

L'adhésion a longtemps été considérée comme étant un simple problème mécanique, la solidité du joint résultant de la pénétration de l'adhésif dans les aspérités de la surface solide. Explique une partie de l'adhésion.

#### **✓ Théorie électrique**

L'adhésion serait due à l'établissement d'une couche électrique aux interfaces, les forces étant de nature électrostatique. Très controversée.

#### **✓ Théorie chimique**

Elle interprète la liaison par la formation de liaisons covalentes entre deux corps en présence. N'a lieu que dans certains cas.

#### **✓ Théorie de la diffusion**

Il y a inter-diffusion entre les deux surfaces en présence. Elle suppose la solubilité mutuelle des matériaux. Collage du PVC par exemple.

✓ *Théorie thermo dynamique*

Elle indique l'établissement de liaisons faibles (forces de Van Der Waals) entre les surfaces. Ces forces s'exercent sur de faibles distances et existent dans tous les cas de figure. Explique une bonne partie de l'adhésion.

Les forces de Van Der Waals résultent de la dissymétrie de répartition des charges positives et négatives entraînant la formation de dipôles aussi bien dans le polymère que dans le substrat et s'unissant tête- bêche.

Ces différentes hypothèses montrent quels phénomènes d'adhésion ne sont pas encore bien élucidés. Il semble cependant que l'établissement de liaisons faibles mais très nombreuses soit une des raisons principales de l'adhésion dans beaucoup de cas.

**Mouillage**

Les substances à hauts points de fusion, tels que les métaux, le diamant, la silice, ont des tensions superficielles de quelques milliers de dynes/cm.

Par contre les solides relativement plus fusibles seront moins bien mouillés par l'eau et par les substances organiques.

Il y a mouillage quand on diminue la tension superficielle le mouillage d'une surface propre n'est que le déplacement par le liquide de l'air déjà présent sur la surface. On distingue trois types de mouillage. Par adhésion; par immersion ; par étalement.

**1. Mouillage par immersion**

Le solide est complètement immergé dans le liquide et l'interface liquide – air reste inchangée, on définit ainsi le travail d'immersion :

$$W_i = \gamma_{LV} \quad (II.5)$$

$$W_i = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (II.6)$$

En partant de la formule de Young :

$$W_i = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (II.7)$$

Si  $\gamma_{SV} > \gamma_{LS} \Rightarrow \theta < 90^\circ$  (mouillage instantané)

**2. Mouillage par adhésion**

D'après

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (II.8)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (II.9)$$

On aura

$$W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LS} \quad (\text{II. 10})$$

D'où :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II. 11})$$

$\theta=0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow$  le travail est maximum dans ce cas.

$$W_{admax} = W_{ad} = 2\gamma_{LV} = W_c$$

Les forces d'attraction solide –liquide sont comparables aux forces d'attraction liquide –liquide

$$W_{ad} = 0 \Rightarrow \cos \theta = -1 \Rightarrow \theta = 180^\circ$$

$$\gamma_{LV} \rightarrow \infty \text{ cas irréal car } \theta_{max} = 154^\circ$$

### 3. Mouillage par étalement

Le mouillage est influencé par l'addition d'une substance tensio-active, le but est alors d'augmenter l'efficacité du mouillage en diminuant ou mieux en annulant l'angle de contact.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Si le mouillage est parfait :  $\cos \theta = 1$  c-à-d  $\theta = 0$ .

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV}$$

On définit le **coefficient d'étalement** par la quantité **S**

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \gamma_{LV} \quad (\text{II. 12})$$

Soit:

$$W_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \gamma_{LS} \text{ et } W_c = 2\gamma_{LV} \quad (\text{II. 13})$$

$$\text{Alors: } S = W_{adh} - W_c \quad (\text{II. 14})$$

L'étalement est donc facilité par l'adhésion liquide–solide et sera gêné par la cohésion liquide – liquide.

**Exemple** : le coefficient d'étalement de l'eau sur la paraffine est  $S = -99 \text{ dyne/cm}$  (mauvais étalement).

Le coefficient est très sensible à la température. La substance peut au départ s'étaler ( $S > 0$ ) mais ensuite reculé car : la cohésion l'emporte sur l'adhésion. Quand  $S < 0$  : la substance ne s'étale pas i.e. : que la cohésion est plus forte, et même si elle s'étale au départ elle se replie. Des dispositifs lumineux permettent de mesurer l'angle de contact.

## II. Mesures de tensions superficielles

Pour pouvoir calculer la tension superficielle, il n'y a pas qu'un seul moyen. Effectivement, il existe différentes méthodes qui permettent d'aboutir à une valeur de la tension superficielle. Ces méthodes ne sont pas toutes égales en termes de précision ou en termes de rapidité. Nous verrons ainsi en première partie que la capillarité permet aussi de déterminer la tension superficielle. Par la suite, nous verrons une autre méthode qui demande une manipulation plus importante ; on la nommera la méthode d'arrachement. Enfin nous verrons la méthode de la goutte pendante (stalagmomètre) qui demande une manipulation qui possède de nombreux calculs.

### Méthode du capillaire

En première approximation, le phénomène d'ascension capillaire peut être compris en utilisant l'équation de Young et Laplace. Lorsqu'on plonge un tube cylindrique de petit diamètre ouvert aux deux extrémités, dans un liquide on observe une différence de niveau entre la colonne du liquide et le réservoir extérieur. Cette différence de niveau est appelée hauteur d'ascension capillaire notée « h ».

Les mesures sont d'autant plus précises que les hauteurs d'élévation sont importantes et que la température est constante. On pourra étalonner le tube capillaire en tension superficielle à l'aide des liquides de tension superficielle connue. Ce qui permet de déterminer rapidement la tension superficielle pour n'importe quel autre liquide en mesurant la hauteur d'élévation dans le tube.

Cette méthode dépend des valeurs relatives des forces de cohésion entre les molécules du liquide elles-mêmes et les forces d'adhésion entre le liquide et les parois du tube. Ces forces déterminent l'angle de raccordement que fait le liquide avec les parois du tube. Si  $\theta < 90^\circ$  on dit le liquide mouille la surface. Il forme alors un ménisque concave.  $\theta > 90^\circ$  correspond par contre, à un ménisque convexe.

Supposons que le **ménisque** soit formé dans un tube de rayon  $r$  et qu'il ait la forme d'une calotte sphérique de rayon  $R$ . La différence de pression qui existe entre les deux points 1' et 2 situés de part et d'autre de l'interface sphérique vaut, d'après la loi de Laplace :

$$P_2 - P_1 = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \text{ effet: } \cos \theta = \frac{r}{R} \quad (\text{II. 15})$$

Où  $\theta$  représente l'angle de contact au point de raccordement des trois phases ; c'est cet angle qui a été défini par la relation de Young.

D'autre part, la différence de pression hydrostatique entre les points 1 (ou 4) et 1' vaut :

$$P_{1'} - P_4 = \rho_L g h$$

La différence de pression qui existe dans la colonne gazeuse entre les points 2 et 3 vaut :

$$P_3 - P_2 = \rho_G g h \quad (\text{II. 16})$$

En effectuant la somme membre à membre de ces trois équations, on trouve :

$$P_3 - P_4 = 0 = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} + (\rho_G - \rho_L)h \quad (\text{II. 17})$$

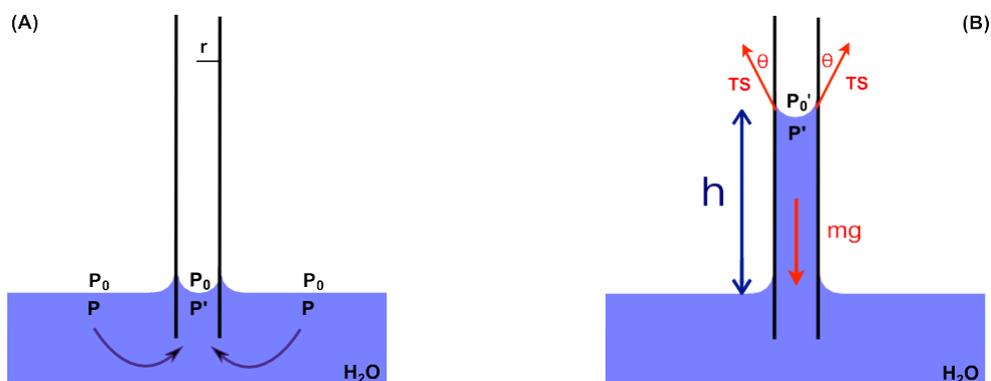
Car les points 3 et 4 sont de part et d'autre d'une interface plane. Finalement nous obtenons:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \Delta \rho g} \text{ avec } \Delta \rho = (\rho_L - \rho_G) \quad (\text{II. 18})$$

Cette relation constitue **la loi de Jurin**.

La hauteur d'ascension capillaire sera donc maximale pour  $\theta = 0$  : ce qui est le cas d'un liquide parfaitement mouillant. Elle sera nulle pour un angle de mouillage de  $90^\circ$  et minimale (valeur négative) pour un liquide parfaitement non mouillant ( $\theta = 180^\circ$ ).

Un verre bien propre est presque parfaitement mouillant pour l'eau à condition de l'avoir humidifier au préalable.



**Figure II.5** : Ascension capillaire pour un liquide mouillant

Quelques valeurs de l'angle de contact :

**Tableau II.2 :** Valeurs de l'angle de contact entre différentes interfaces dans l'air

Interface dans l'air	Angle de contact	Ascension capillaire
Eau-verre	0	↑
Liquide org. -verre	0	↑
Alcool -verre	0	↑
Mercure -verre	140	↓
Kérozène -verre	26	↑
Eau-paraffine	107	↓
Eau- acier	90	nulle
Eau- bois	0	↑

✓ *Exemple d'application :*

Dans un tube de rayon  $0,108 \pm 0,004$  mm, on observe une descente capillarimétrique de  $6,60 \pm 0,05$  cm pour le mercure. Calculez la tension de surface du mercure sachant que sa masse volumique est de  $13,600 \pm 0,005$  g cm<sup>-3</sup>. L'angle de contact entre le mercure et le verre est nul. Faire le calcul d'erreur pour déterminer la mesure qui entraîne la plus grande incertitude, ainsi que l'incertitude expérimentale finale.

✓ *Corrigé*

La dénivellation capillarimétrique est donnée par la formule (II.18) puisque le cosinus de l'angle de contact est égal à l'unité :

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h r$$

Dans le système C.G.S., l'application numérique donne :

$$\gamma = (0,5)0,0108\text{cm} \times 13,6\text{gcm}^3 \times 981\text{cms}^2 \times 6,60\text{cm}$$

$$\gamma = 475\text{gs}^{-2}$$

L'incertitude sur cette mesure peut être calculée de la même manière que dans le cas qui précède :

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} = \frac{0,004}{0,108} + \frac{0,005}{13,6} + \frac{0,05}{6,60}$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 3,7\% + 0,04\% + 0,75\%$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 4,49\%$$

L'incertitude principale vient donc de la mesure de la dénivellation puisqu'elle compte pour plus de 80% de l'incertitude relative totale. Au total,  $\gamma = 475 \pm 21 \text{gs}^{-2}$  ou encore dyne/cm

### Méthode du stalagmomètre

Lorsqu'un liquide de masse volumique  $\rho$  s'écoule par un tube fin, le poids des gouttes obtenues est proportionnel à la tension superficielle  $\gamma$  du liquide et au rayon extérieur  $R$  du tube :  $mg = kR\gamma$ .

On compte le nombre  $N$  de gouttes qui s'écoulent pour un volume  $V$  donné :

$$N = V\rho g / kR\gamma.$$

Le stalagmomètre est ensuite étalonné avec un liquide de tension  $\gamma_0$  connue :

$$N_0 = V\rho_0 g / kR\gamma_0$$

On en tire :

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho N_0}{\rho_0 N}$$



Figure II.6: Goutte se détachant d'un robinet

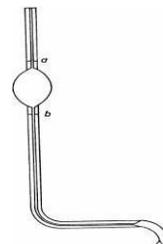


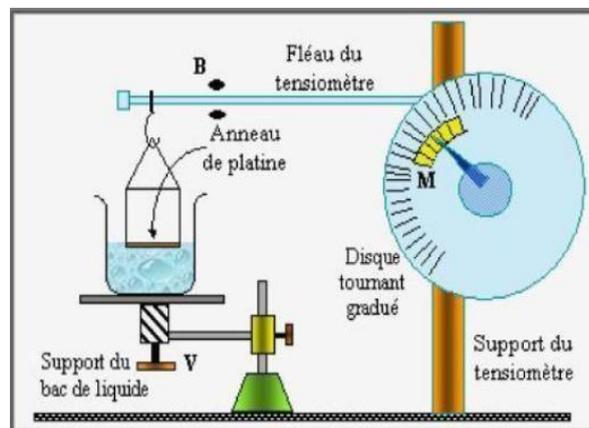
Figure II.7: Stalagmomètre

### Arrachement d'un anneau immergé

La méthode d'arrachement ou aussi méthode du Nouÿ consiste à déterminer la tension superficielle d'un liquide en utilisant des méthodes simples d'utilisation. Un dynamomètre nous permettra de lire la tension superficielle.

Pour que cette méthode puisse fonctionner, il faut que la hauteur entre l'anneau et le liquide ne soit pas plus grande que celle du rayon de l'anneau. Sinon le sablier formé se rompra. La méthode d'arrachement est avantageuse si on possède un dynamomètre électronique. En effet, dans ce cas-là, la tension superficielle sera le plus facilement sur l'écran du dynamomètre.

On installe sur une extrémité d'un fléau de balance un anneau en platine. Cette fois on immerge l'anneau dans le liquide. On positionne le fléau de la balance à l'équilibre. Avec la vis sans fin on abaisse lentement le réservoir. Lorsque l'anneau tend à sortir du liquide, la tension de surface se développe : l'anneau est attiré vers le liquide et suit le mouvement descendant du niveau de liquide. Il faut alors ajouter des poids sur l'autre plateau de la balance pour le maintenir en position horizontale, jusqu'au moment où on obtient l'arrachement.



**Figure II.8** : Schémas du tensiomètre de LECOMPTE DE NOUY. B : butées du fléau ; V : vis sans fin permettant le déplacement vertical de l'échantillon ; M : système de vernier pour une lecture fine de la tension.

Au moment de la rupture le poids du liquide qui est la grandeur que l'on mesure, égale le produit de la tension superficielle par deux fois (la surface interne, et la surface externe), est le périmètre du cercle moyen.

$$P = mg = 2\pi d\gamma \quad (\text{II. 21})$$

D'où :

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi d} = \frac{mg}{4\pi r} \quad (\text{II. 22})$$

### Exercices d'application

**Exercice 1** : la tension superficielle de l'eau à 20°C est de  $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  et celle d'une solution d'alcool éthylique à 33,24% en volume est en  $33,24 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ . sachant que la densité de l'éthanol est de

$0,9614 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  et celle de l'eau est  $0,9982 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ . Quelle sera la différence entre les hauteurs atteintes dans le tube capillaire par l'eau et par la solution d'éthanol ?

**Exercice 2** : un tube capillaire a été étalonné à 20°C avec de l'eau, on observe une ascension de 8,37 Cm avec le même capillaire un échantillon de mercure subit une dépression de 3,67Cm. Sachant que  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_{\text{Hg}} = 13,5939 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

1. Evaluer  $\gamma_{\text{Hg}}$  sachant que  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \text{ dyne.Cm}^{-1}$
2. Quel est le diamètre du capillaire ?
3. Justifier les expressions : ascension de l'eau et la dépression du mercure.
4. Préciser dans les deux cas s'il y a mouillage. Pourquoi ?

**Exercice 3** : La tension de vapeur d'eau est de 23,76mmHg à 25 °C. Calculer la tension des gouttes de  $10^{-5} \text{ Cm}$  de rayon. On donne  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ dyne.Cm}^{-1}$  et  $R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg/mole.K}$

**Exercice 4**: la tension superficielle entre l'eau et le n-octyl alcool à 20°C est de  $8,5 \text{ dyne.Cm}^{-1}$  pour l'eau à cette température, la tension superficielle d'alcool égale à  $27,8 \text{ dyne/cm}$ .

- Déterminer s'il y a mouillage quand une goutte d'eau entre en contact avec l'alcool.
- Une goutte d'eau d'étale sur du fer et sous l'influence de 3 tensions superficielles, on constate un angle de contact de  $10^\circ$ . Calculer la tension superficielle solide vapeur sachant que :

$\gamma_{\text{LS}} = 15 \text{ dyne.Cm}^{-1}$  et  $\gamma_{\text{LV}} = 72,8 \text{ dyne.Cm}^{-1}$

## **Chapitre III : Adsorption physique des gaz**

L'adsorption fait partie des opérations physiques de mélanges, elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide, nous pouvons définir l'adsorption comme le phénomène d'accumulation ou d'élimination des molécules d'une phase A au voisinage de la zone de contact avec une phase B. Le résultat est une accumulation de ces molécules gazeuses, en effet, les particules constitutives du solide, (ions, atomes, ou molécules), sont soumises dans les couches profondes à des forces homogènes qui s'équilibrent.

### **Types d'adsorption**

Dans l'approche macroscopique, la nature des forces mises en jeu entre l'adsorbât et l'adsorbant, l'adsorption sera dite physique (physisorption) ou chimique (chimisorption).

### **L'adsorption physique**

Dans l'adsorption physique, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbât est due aux forces de Van Der Waals (pas de réaction chimique) ; les forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur n'importe quelle substance, l'énergie mise en jeu dans le cas des vapeurs et de l'ordre de 10 kcal/mol, l'adsorption est réversible ; on peut faire décrire à un couple adsorbât-adsorbant un cycle adsorption-désorption en passant par une suite d'état d'équilibre et de récupérer l'adsorbant et le fluide dans leur état initial.

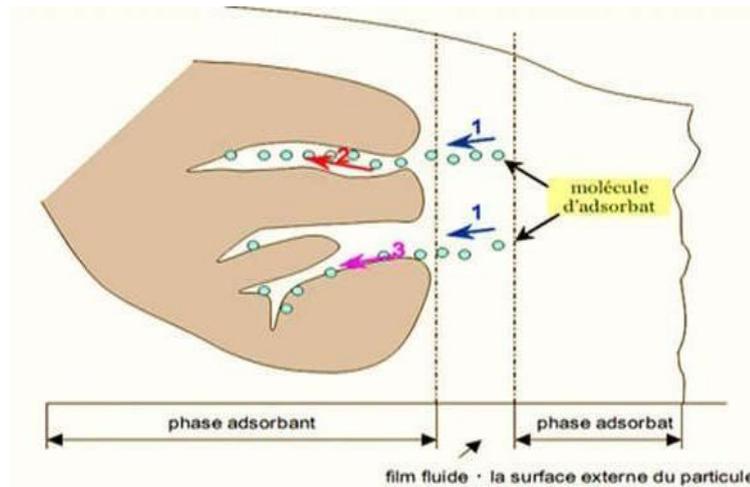
Dans l'adsorption chimique on suppose qu'il y a formation d'un complexe ou d'un composé à la surface du solide. Il faut ajouter enfin les forces de répulsion et de dispersion qui entrent également en jeu dans le phénomène d'adsorption.

### **L'adsorption chimique**

Dans l'adsorption chimique on suppose qu'il y a formation d'un complexe ou d'un composé à la surface du solide, il faut ajouter enfin les forces de répulsion et de dispersion qui entrent également en jeu dans le phénomène d'adsorption, l'adsorption chimique met en jeu des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât, l'énergie mise en jeu est généralement beaucoup plus grande que pour la physisorption, de plus, elle est sélective et généralement irréversible, la désorption est plus difficile et le résultat en est fréquemment une combinaison chimique entre l'adsorbât et l'adsorbant.

### Le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure III.1):



**Figure III.1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

- 1- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- 2- Diffusion de surface : Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre.
- 3- Le transfert de matière interne : les molécules migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.

### Etude thermodynamique d'adsorption

#### Définition

On peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques, car l'adsorption de molécules de gaz elle s'accompagne d'une diminution d'entropie donc sa mobilité est réduite par rapport à la phase gazeuse avant adsorption ( $\Delta S = S_{ad} - S_{gaz} < 0$ ). Comme elle implique aussi une diminution d'énergie libre car pour qu'une transformation chimique soit thermodynamiquement possible, il faut que  $\Delta G < 0$ , on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique Eqs (III.1) que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III. 1})$$

### Différentes classes et types de chaleurs d'adsorption

On classe trois types de chaleurs d'adsorption :

La chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté.

La chaleur différentielle d'adsorption  $Q_a$  qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée.

La chaleur iso stérique  $Q_{ist}$  d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant. HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption  $Q_a$  par la relation Eqs (III.2):

$$Q_{ist} = Q_a + RT \quad (III. 2)$$

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est-elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption, elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur iso stérique d'adsorption, qui elle-même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption, les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{chaleur d'adsorption}}{V_{gaz} - V_{adsorption}} \quad (III. 3)$$

Si  $Q_a$  est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{gaz} - V_{ads})T} = \frac{-Q_{ist}}{T\Delta V} \quad (III. 4)$$

À l'équilibre, le volume de gaz adsorbé est négligé par rapport au gaz en phase gazeuse parce que ce dernier est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, donc l'équation se réduit à:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{TV_{gaz}} \quad (III. 5)$$

Le volume d'une mole du gaz parfait est donné par :

$$V_{gaz} = \frac{RT}{P} \quad (\text{III. 6})$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation (eqIII.5).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a P}{T^2 R} \quad (\text{III. 7})$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{-Q_a dT}{T^2 R} \quad (\text{III. 8})$$

$$\int \frac{1}{P} dP = \int \frac{-Q_a dT}{T^2 R} \quad (\text{III. 9})$$

Après l'intégration de cette équation Eqs (III.9) on trouve:

$$\ln P = \frac{-Q_a}{RT} + C \quad (\text{III. 10})$$

### Mesure de la chaleur d'adsorption

L'adsorption (chimique ou physique) est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption.

La chaleur iso stérique  $Q_{ist}$  d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant, est déterminée par le moyen d'isotherme mesurée à différentes températures, ou par les méthodes calorimétries.

$$\left[ \frac{d \ln(P)}{dT} \right] = \frac{Q_{ist}}{R} \times \frac{1}{T^2} \quad (\text{III. 11})$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{Q_{ist}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{III. 12})$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q_{ist}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (\text{III. 13})$$

Avec  $Q_{ist} = -\Delta H_{ad}$  dans le cas général la chaleur d'adsorption est dépendante de la température .Néanmoins, dans un domaine de température pas trop étendu, on peut considérer que  $\Delta H_{ad}$  est une constante.

### Equilibres d'hystérésis

Les trois manifestations de l'adsorption sur un solide (Figure III.2).

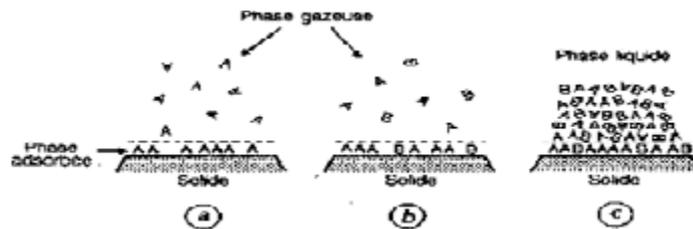


Figure III.2 : Les trois manifestations de l'adsorption sur un solide

Dans le cas (a), on a l'adsorption d'un gaz pur A par un adsorbant ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz quand un volume donné de ce gaz est mis en présence de l'adsorbant. Les molécules de A se trouvant au contact de la surface de l'adsorbant forment la phase adsorbée, la concentration des molécules y est nettement plus élevée dans la phase gazeuse.

Dans le cas (b), on a l'adsorption d'un mélange gazeux binaire, formé des molécules A et B, ce qui se manifeste, comme dans le cas précédent par une chute de pression, mais, de plus, la composition de la phase adsorbée de celle du mélange gazeux ; dans cet exemple on a un enrichissement important de cette phase adsorbée en composé A, ce qui se traduira par un appauvrissement de la concentration de A dans la phase gazeuse quand on la met en présence de l'adsorbant.

Dans le cas (c), on a l'adsorption d'un mélange liquide (A+B) sur le solide adsorbant, montrant ici un enrichissement important en composé A de la phase adsorbée. Cette adsorption préférentielle de A par rapport à B se traduira par une modification de la composition de la phase liquide quand on la met en contact avec l'adsorbant.

### Equilibres de physisorption

Les performances d'un couple adsorbat adsorbant, peuvent être décrites par trois types de courbes dépendantes entre elles. On trouvera ci-dessous un exemple de ces trois types de courbes pour l'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur du charbon actif.

### Les isothermes

Les isothermes pour lesquelles on trace la quantité d'adsorbât retenu par unité de volume

d'adsorbant en fonction de la pression partielle (pour un gaz), ou de la concentration (pour une solution), d'adsorbat.

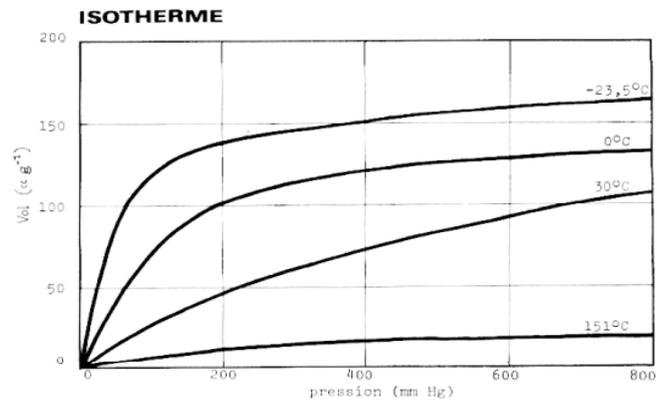


Figure III.3 : Courbes d'isotherme pour l'adsorption de NH<sub>3</sub> sur du charbon actif

### Les isobares

Les isobares, qui indiquent la quantité d'adsorbât retenu en fonction de la température d'adsorption pour des pressions partielles ou des concentrations d'adsorbât constantes.

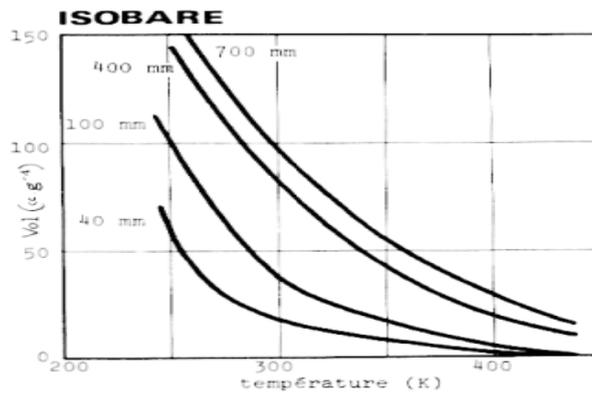


Figure III.4 : Courbes d'isobare pour l'adsorption de NH<sub>3</sub> sur du charbon actif

### Les isostères

Les isostères, pour lesquels la pression partielle ou la concentration d'adsorbât est portée en fonction de la température pour des quantités constantes d'adsorbât retenu.

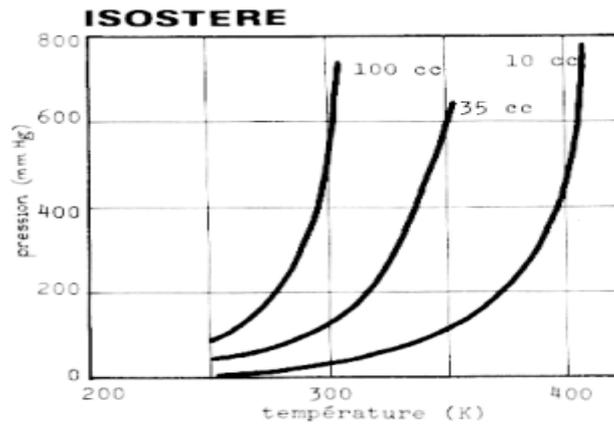


Figure III.5 : Courbes d'isostère pour l'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur du charbon actif

### Isothermes d'adsorption en monocouche et multicouches

Les courbes donnant les quantités adsorbées (exprimées en masse, en nombre de moles ou en volume) en fonction de la pression sont appelées isothermes d'adsorption, en pratique il est relativement simple, en laboratoire, de tracer les isothermes, pour ces raisons l'étude des isothermes est préférée à celle des autres courbes caractéristiques d'un couple adsorbat-adsorbant.

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption de vapeur condensable d'après la classification de BRUNAUER, En chimisorption, on ne rencontre que l'isotherme de type I, en physisorption on peut Rencontrer les cinq types.

- **Isothermes d'adsorption type I**

C'est le type de LANGMUIR, la quantité de gaz absorbée augmente rapidement au début avec la pression puis lentement à mesure que la surface se couvre de molécules de gaz, ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

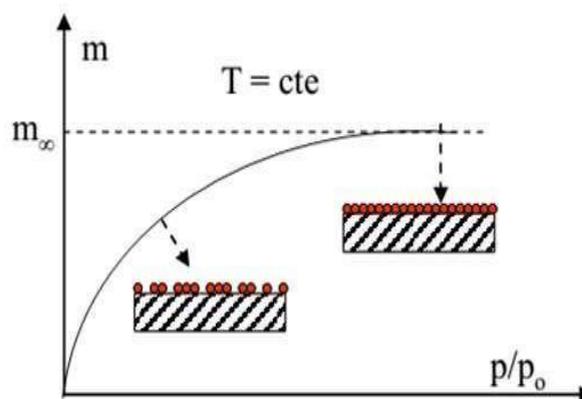


Figure III.6 : Courbes isothermes d'adsorption type I

$P$  : représente la pression partielle.  $P_0$ : la tension de vapeur du soluté.

$P/P_0$  : l'activité ou saturation relative du soluté.

• Isothermes d'adsorption type II

Le type II est une courbe en "S" qui correspond à l'adsorption de plusieurs couches moléculaires d'adsorbat. Le nombre de ces couches n'est en principe pas limité. On rencontre cette forme dans le cas de solide non poreux ou à larges pores pour lesquels l'attraction par l'adsorbant est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules d'adsorbat, dans ce cas, les molécules se rassemblent à la surface pour former des pellicules dont l'épaisseur augmente lorsque la pression d'équilibre approche de la tension de vapeur saturante.

La courbe  $m=f(P/P_0)$  admet une asymptote pour  $P/P_0=1$ . C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B E T), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, en suite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

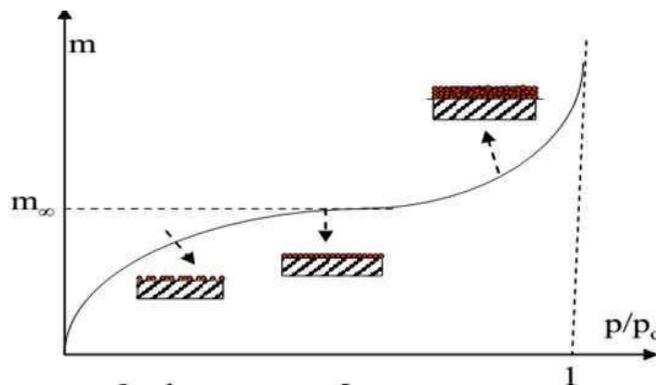


Figure III.7 : Courbes isothermes d'adsorption type II

• Isothermes d'adsorption type III

Le type III caractéristique d'une attraction faible mais suffisante entre l'adsorbant et les molécules adsorbées pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

On le rencontre dans les mêmes cas que le type II. La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse), la quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que  $P/P_0$  tend vers 1.

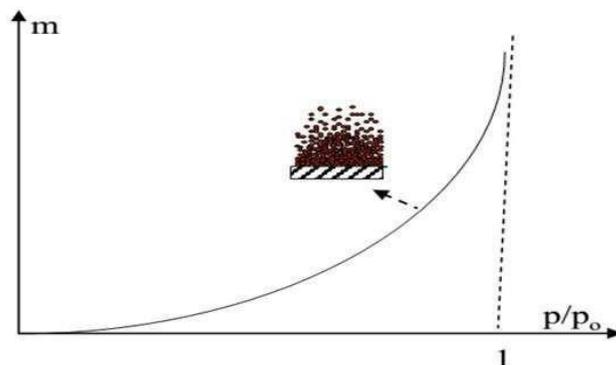


Figure III.8 : Courbes isothermes d'adsorption type III

- **Isothermes d'adsorption type IV**

Les types IV et V représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant, les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons.

Dans le type IV les isothermes de ce type sont semblables à celles de type II mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour  $P/P_0 = 1$ , dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

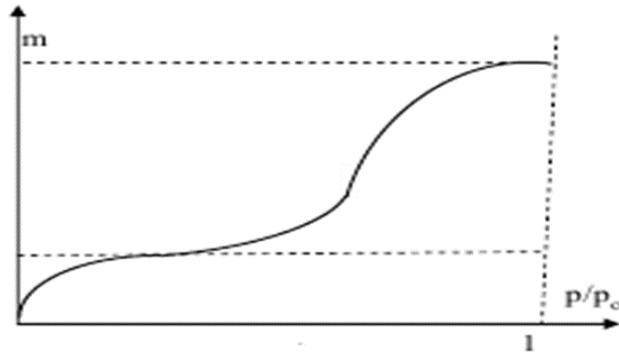


Figure III.9 : Courbes isothermes d'adsorption type IV

- **Isothermes d'adsorption type V**

Les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III pour les valeurs les plus faibles de  $P/P_0$ . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type IV, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

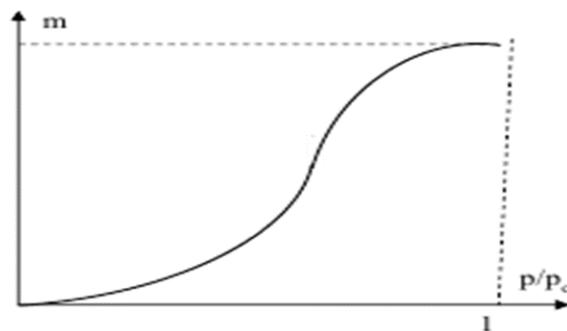


Figure III.10 : Courbes isothermes d'adsorption type V

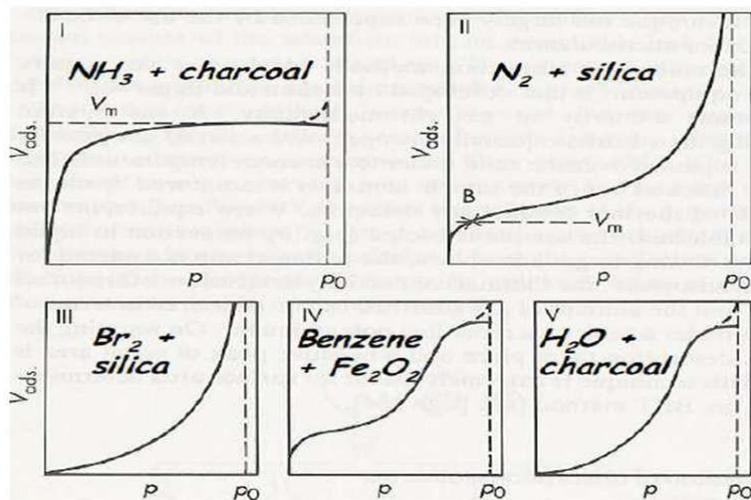


Figure III.11 : Exemples des Courbes isothermes (adsorbat/adsorbant) pour les cinq types

### La surface spécifique

La surface spécifique ( $S_s$ ) ou Aire massique représente la surface totale ( $A_s$ ) par unité de masse ( $M$ ) et on l'exprime généralement en  $m^2/g$ , elle est une donnée importante pour caractériser les solides finement divisés comme les catalyseurs, elle a aussi des répercussions directes sur la capacité d'adsorption des solides la surface, également, la surface spécifique a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement – gonflement.

$$S_s = \frac{A_s}{M} \left[ \frac{m^2}{g} \right] \quad (\text{III. 14})$$

Obtenir de la matière divisée c'est à dire formée de petites particules et de petits pores pour générer une grande surface car plus la surface sera grande, plus la réactivité sera exaltée et meilleures seront les propriétés et les applications dans le domaine des membranes, catalyseurs, capteurs, adsorbants.

Calcul de la surface apparente d'un cube de 2cm décoté au départ, quel 'on divise en 4, puis une deuxième fois en 16.

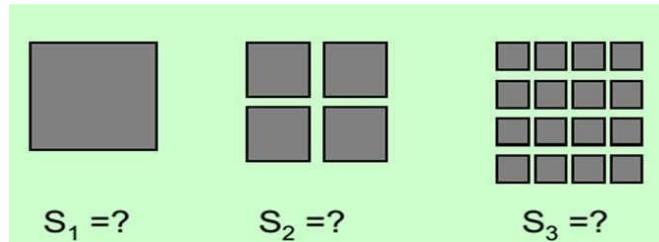


Figure III.12 : Augmentations de la surface spécifique par divisions

### La surface spécifique sphérique

Si on suppose que les grains sont sphériques et possèdent tous le même rayon ( $r$ ), ils ont tous la même masse volumique ou densité ( $\rho$ ). L'équation III.14 s'écrit alors de la façon suivante :

$$S_{S(\text{sphérique})} = \frac{A_S}{M} = \frac{A_S}{V_\rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} \quad (\text{III. 15})$$

$S_s$  (sphérique) est la surface spécifique d'une seule sphère  $A_s$ , la surface totale ;  $M$ , l'unité de masse, le volume ;  $\rho$ , la densité ;  $r$ , le rayon de particule. On a donc pour la surface spécifique :

$$S_{(\text{sphérique})} = \frac{r\rho}{3} \quad (\text{III. 16})$$

De façon quantitative, l'évolution de la surface d'une particule sphérique en fonction de sa taille augmente comme l'inverse de sa densité  $\rho$  en ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et du diamètre de la sphère  $d$  en ( $\mu\text{m}$ )

Exemple :

Si  $\rho = 3 \text{g}/\text{cm}^3$

Pour  $d = 2r = 1 \mu\text{m}$ ,  $S = 2 \text{m}^2/\text{g}$

Pour  $d = 2r = 10 \text{ nm} = 0.01 \mu\text{m}$ ,  $S = 200 \text{ m}^2/\text{g}$  Pour  $d = 2r = 1 \text{ nm} = 0.001 \mu\text{m}$ ,  $S = 2000 \text{ m}^2/\text{g}$

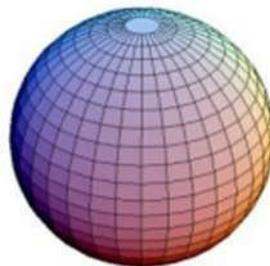


Figure III.13 :  $S_{S(\text{sphérique})}$  est la surface spécifique d'une seule sphère

Par conséquent, Eqs (III.16) montre que la surface spécifique ( $S_s$ ) dépend de la plus petite dimension de la particule sphérique : Celle-là croit inversement avec la plus petite dimension de la particule. De plus, plus le rayon( $r$ )est grand plus la surface spécifique ( $S_s$ ) tend vers zéro.

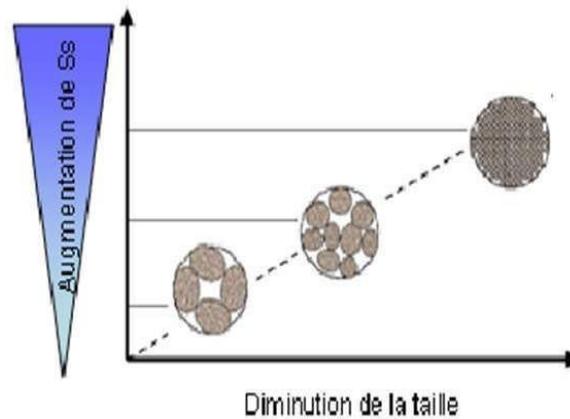


Figure III.14: Influence de la taille de la particule sur la surface spécifique

### Mesure de la surface spécifique (BET)

Des irrégularités de surface en particulier dues aux pores et autres imperfections, ces irrégularités donnent une surface réelle toujours supérieure à la surface idéale sans imperfections. L'application du modèle BET est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique.

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique est l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à sa température d'ébullition (77,4 °K). Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide à étudier, la surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique  $S$  de l'échantillon.

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m} \quad (\text{III. 17})$$

Avec:

$S$  : la surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$V_m$  : le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche ( $\text{m}^3$ ),

$N_A$ : le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,0221023 \text{ mol}^{-1}$ ),

$S'$ : la surface occupée par une molécule de gaz (pour  $\text{N}_2$ ,  $S' = 16,210\text{-}20 \text{ m}^2$ ),

$V_M$ : le volume molaire de l'azote ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $m$  la masse de l'échantillon en (g).

Les plus utilisées étant l'équation BET ou le modèle de Langmuir, mieux adapté pour des solides microporeux, pour les solides la surface spécifique est déterminée en traçant l'isotherme BET, ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes, le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration  $C_s$  de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (\text{III. 18})$$

Où :

$C$  : concentration au temps  $t$

$C_0$ :concentration initiale (mg/l).

$q_t$ : capacité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).

$q_m$ : capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

### **Théories de l'adsorption**

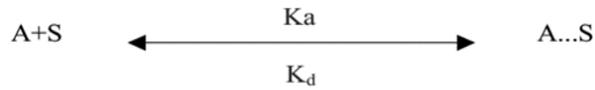
#### **Théorie de Langmuir**

Dans l'isotherme de type I, la quantité de gaz absorbée augmente rapidement au début avec la pression puis lentement à mesure que la surface se couvre de molécules de gaz, pour expliquer ce phénomène Langmuir a émis les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.

- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'isotherme de Langmuir a été expliquée par la réaction d'adsorption d'un composé (A) sur une surface(S) et elle présente comme suivante :



$k_{ads}$  et  $k_{dés}$  représentent respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

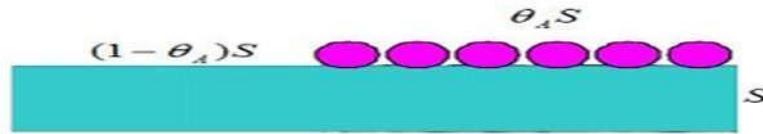


Figure III.15 : Recouvrement mono moléculaire d'une surface.

Soient S la surface réelle du solide et  $\theta$  la fraction de ce solide recouvert par des molécules

$$\theta = \frac{\text{nombre des molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être adsorbées}} \quad (\text{III. 19})$$

$$V_{ads} = K(1 - \theta)S \quad (\text{III. 20})$$

On a aussi la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée ( $\theta S$ )

$$V_{dés} = K_{dés}\theta S \quad (\text{III. 21})$$

Après l'équilibre entre les phases gazeuses et celles qui sont sorbées, on peut écrire : vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption

$$V_{ads} = V_{dés} \quad (\text{III. 22})$$

$$K(1 - \theta)S = K_{dés}\theta S \quad (\text{III. 23})$$

L'équation précédente se réarrange :

$$K_{ads}P - K_{ads}P\theta = K_{dés}\theta S \quad (\text{III. 24})$$

$$\theta = \frac{K_{ads}P}{K_{dés} - K_{ads}P} \quad (III. 25)$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} = \frac{V}{V_m} \quad (III. 26)$$

Avec  $b$  le coefficient d'adsorption ou une constante d'équilibre qui indique l'affinité de l'adsorbant envers la surface. Si  $b$  est important l'équilibre se déplace vers l'adsorption et vice versa.

$$b = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} \quad (III. 27)$$

D'une même nature qu'une constante d'équilibre, est le coefficient d'adsorption propre à la nature du soluté et à la surface adsorbant et qui dépend de la température.  $V_m$  : volume caractérisant le recouvrement par une couche mono moléculaire de soluté (gaz) sur toute la surface accessible du solide.

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{(V_m b)P} + \frac{1}{V_m} \quad (III. 28)$$

Cette équation est une droite  $f(1/P) = (1/V)$ , on peut déterminer l'ordonnée à l'origine  $1/V_m$ , et la pente  $1/(V_m b)$ , ce qui permet de déterminer les constants  $V_m$  et  $b$ .

### **Théorie de Temkin**

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique, dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q \cdot \ln K_0 \cdot C_e} \quad (III. 29)$$

Après linéarisation de l'équation (III.29) :

$$\theta = q_e = [q_m (RT/\Delta Q)] \cdot \ln C_e + [q_m (RT/\Delta Q)] \ln K_0 \quad (III. 30)$$

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant  $C_e$ : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).  $q_m$ : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$K_0$ : Constante d'équilibre

En traçant  $q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$ .

### Théorie de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogène, cette théorie considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption  $Q$ . Il est présumé que plus de sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site, l'isotherme est exprimée comme suit :

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (\text{III. 31})$$

$K_f$  : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_f$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

$n$ : intensité d'adsorption.

$q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).  $C_e$ : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

L'équation de Freundlich représente assez bien la chimisorption de nombreux solides ; tels que le charbon, les zéolites, les sols et les argiles, sont parmi les solides, qui donnent une couche monomoléculaire par l'adsorption physique.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite.

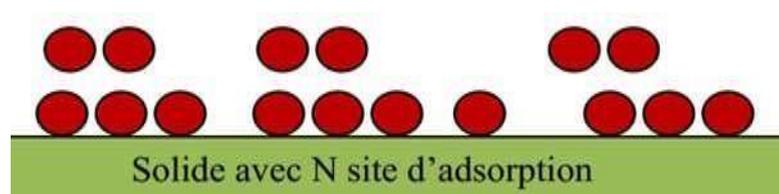


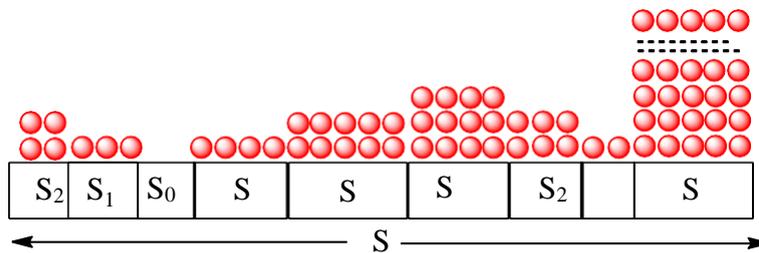
Figure III.16 : Modèle d'adsorption de multicouche

**Théorie de Brunauer, Emmet, Teller(BET)**

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches, en considérant les hypothèses suivantes:

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,
- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,
- A la saturation on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.



**Figure. III.17:** Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Posons :

$S_0$  : La portion de surface inoccupée du solide.

$S_1$  : La portion de surface occupée par une couche d'adsorbat.

$S_2$  : La portion de surface occupée par deux couches d'adsorbat. Si la portion de surface occupée par  $i$  couche d'adsorbat.

$S_n$ : la portion de surface occupée par  $n$  couches d'adsorbat . . .

**Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :**

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad \text{(III. 32)}$$

$P$  est la pression à l'équilibre,  $P_0$  la pression de saturation,  $V$  représente la quantité de gaz adsorbée (par exemple en unité de volume),  $V_m$  la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide,  $C$ 'est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante (équation III.33):

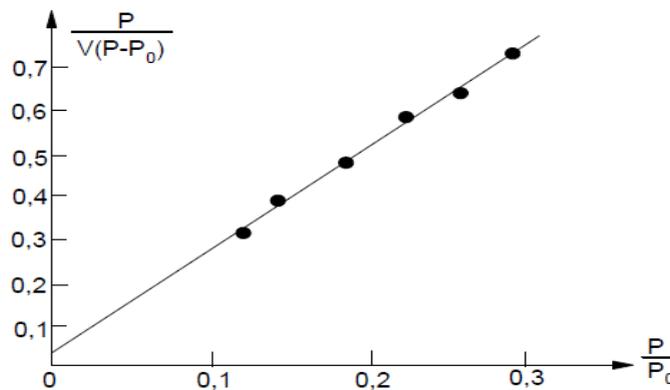
$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{(III. 33)}$$

$E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction.  $C$ 'est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide : si elle est élevée  $E_1 \gg E_L$  et  $C$  est élevé (par exemple voisin de 100) tandis que si l'affinité est faible  $E_1 \geq E_L$  et  $C$  peut ne valoir que quelques unités.

L'équation (III.32) est en général valable dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$  où l'on obtient une droite en traçant  $P/(V(P_0-P))=f(P/P_0)$ . La surface spécifique et le paramètre  $C$  peuvent alors se déduire des isothermes d'adsorption, et en extrayant la valeur de la pente et l'ordonnée à l'origine.

On doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont donnés par (figureIV.18) :

- Ordonnée à l'origine :  $\frac{1}{CV_m}$
- Pente à la droite :  $\frac{C-1}{CV_m}$



FiguresIV.18 : Représentation linéaire de l'isotherme de B.E. T.

A partir de  $V_m$  on peut grâce à la loi de Mariotte ( $PV_m = N_mRT$ ) calculer le nombre  $N_m$  de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. **La surface totale  $S$  de l'échantillon est égale à  $N_m$  multiplié par la surface  $a_m$  occupée par une molécule d'adsorbat.**  $a_m$  peut être calculée à partir de la densité du gaz liquéfiée  $\rho_L$  en admettant que les molécules adsorbées forment un plan compact. Un calcul simple peut alors fournir par la relation (III.34).

$$a_m = 2\sqrt{3}10^{16} \left[ \frac{M}{4\sqrt{2}N_A\rho_L} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III. 34})$$

$N_A$  : le nombre d'Avogadro.

Le tableau ci-dessous donne les surfaces  $a_m$  calculées pour quelques adsorbats :

**Tableau III.1** : Surfaces  $a_m$  calculées pour quelques adsorbats.

Gaz	$T_{ads}(^{\circ}C)$	$P_0 \text{ à } T_{ads}(mmHg)$	$a_m(A^{\circ 2})$
N <sub>2</sub>	-195	775	16.2
Ar	-195	250	12.8
Kr	-195	3	15.2
CO <sub>2</sub>	-78	760	≈ 20
n-butane	-78	30	37.5

Pour la détermination des surfaces, l'adsorbat idéal doit avoir une valeur de la constante C dans la relation B.E.T. qui ne soit ni trop petite ni trop grande. Une **très forte valeur de C** révèle que l'adsorbat est très lié à la surface et risque de se fixer sur des sites spécifiques. Une **très faible valeur de C** indique une liaison faible et, dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une mono couche organisée.

De nombreuses études ont montré que sur une grande variété de corps, les valeurs du paramètre C de l'**azote** restaient comprises entre 50 et 300, ce qui fait de ce gaz l'**adsorbat standard de référence** pour les mesures de surface.

Exercices d'application

**Exercice1** : Une étude de l'adsorption des vapeurs de butane sur 6,602 g de TiO<sub>2</sub> donne les résultats suivants à T.P.N(T= 0°C) :

On rappelle l'équation de Langmuir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m}$$

<b>P(mmHg)</b>	53	85	137	200
<b>V(cm<sup>3</sup>)</b>	2.94	3.82	4.85	5.89

1-les résultats satisfont l'isotherme de LANGMUIR, calculez les coefficients b et V<sub>m</sub> de cette isotherme.

2-QuereprésenteVm?

3-Calculer la quantité de butane en cm<sup>3</sup> à (T=0°C) pour couvrir le solide d'une couche mono moléculaire.

4-Calculer l'aire totale de TiO<sub>2</sub> et la surface spécifique en (g/m<sup>2</sup>).

On donne : P<sub>0</sub> = 770 mmHg à (T.P.N), m = 31,2 Å<sup>2</sup> (l'aire moléculaire du butane).R=8,314x10cm<sup>3</sup>.bar/mol.°K,(1bar =750.06mmHg).

**Exercice2** :Sur un gel de silice, l'adsorption de la substance d'une solution obéit à l'isotherme de Freundlich avec les constantes k = 6,8 et 1/n = 0,5 (la quantité adsorbée étant exprimée en m moles/g et la concentration en m moles/ml).

L'équilibre de l'adsorption atteint, quelle sera la concentration de la solution, si nous ajoutons 25g de gel de silice à 250 ml de solution 0,1M?

**Exercice3** : L'adsorption d'une solution d'acide acétique sur du charbon a donné les résultats suivants :

1-(A) concentration initial C<sub>0</sub> d'acide acétique avant l'adsorption.

2-(B) concentration restant dans la solution à l'équilibre C<sub>eq</sub>.

3-(C) la masse de charbon utilisée m.

(A)	(B)	(C)
0.503	0.434	3.96
0.252	0.202	3.94
0.126	0.0889	4.00
0.0628	0.0347	4.12
0.0314	0.0113	4.04
0.0157	0.00333	4.00

Montre que cette adsorption suit l'isotherme de Freundlich.

$$\frac{x}{m} = KC_{eq}^{1/n}$$

x : masse d'acide acétique adsorbé (g).

m : masse de charbon (g).

k,n: constantes empiriques.

Le volume de la solution est le même pour tous les essais (200ml), estimer k et n.

## **Chapitre IV : La catalyse hétérogène**

### **Introduction**

Un catalyseur est une substance, solide liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non modifiée en fin de réaction chimique. Il n'apparaît pas dans les produits finaux, les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique, l'un des objectifs les plus cruciaux en chimie est en effet de trouver des catalyseurs permettant non seulement d'augmenter la vitesse des réactions, mais également de favoriser les réactions intéressantes ou détrimenter des réactions parasites.

### **Classification des catalyseurs**

#### **Catalyse homogène**

Cette définition est donnée à une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs, on retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs en solution, en présence d'ions  $H^+$ , d'acides de Lewis, de complexes, etc. Tous étant également solubles.

#### **Catalyse hétérogène**

On parle de la catalyse hétérogène, quand le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, dans le cas où le catalyseur se trouve à l'état solide, il catalyse donc une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide, la catalyse hétérogène a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène.

L'usage industriel de ce type de catalyseurs est largement répandu dans la chimie de base (raffinage, pétrochimie, filière exploitant la réaction de réduction du monoxyde de carbone par l'hydrogène) et dans la chimie fine, les trois principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur hétérogène solide sont les suivantes :

- obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Être économiquement rentable.
- Être parfaitement reproductible.

## Propriétés fondamentales des catalyseurs

### IV.2.3 a Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction, l'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs, sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

$$A = \frac{N_{r,in} - N_{r,out}}{S_{BET}T} \quad (IV.1)$$

$N_{r,in}$  : nombre de molécules réactifs entrant.

$N_{r,out}$  : nombre de molécules réactifs sortant

$S_{BET}$  : surface spécifique.

Quand l'activité catalytique augmente le rendement de la réaction augmente par rapport au processus normale donc nous sommes amenés à mettre moins de particules de catalyseur, ainsi Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée.

### IV.2.3.b Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour accélère uniquement la réaction désirée. Il peut aussi activer d'autres réactions. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif. La sélectivité peut être amélioré en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température), la sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif.

### IV.2.3.c La stabilité

La stabilité catalytique, il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation, une bonne stabilité est caractérisé par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support, comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

## **Méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes**

### **Les méthodes par imprégnation**

L'opération la plus importante dans la préparation des catalyseurs supportés est l'imprégnation.

Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- Les échanges du solide imprégné,
- La calcination et l'activation.

### **Les complexes organométalliques**

Un complexe organométallique, noté  $ML_n$ , est une entité chimique regroupant un métal de transition Met un ligand L (molécules organiques), ce ligand est coordonné n fois au métal par l'intermédiaire d'au moins une liaison métal-carbone, le métal peut être coordonné à plusieurs ligands différents pouvant contenir un halogène ou tout autre élément chimique.

L'utilisation de tels précurseurs métalliques requiert des conditions lors de la synthèse de catalyseurs supportés, en effet, il faut éviter tout contact avec l'eau et l'oxygène qui peuvent entraîner une décomposition prématurée du précurseur. La manipulation et la transformation de ces produits nécessitent des précautions particulières.

### **Classification des catalyseurs solides**

Il existe trois grandes catégories de catalyseurs, déterminés par la nature des agents actifs, on distingue les catalyseurs massiques, constitués uniquement d'une phase active, des Catalyseurs déposée sur un support, ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de l'agent actif.

Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes, les métaux, les oxydes et les oxydes isolants.

Les Métaux : Co, Ni, Ru ....

Les Oxydes, les semi-conducteurs, sulfures ou autres ions supportés : NiO, ZnO... Oxyde isolants, acides ou basiques : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ...

**Tableau IV.1** : Classification des catalyseurs solides

Agents actifs	Exemples	Réactions
Métaux (conducteurs)	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Cu, Zn	Hydrogénation Déshydrogénation Hydrogénolyse Cyclisation Oxydation
Oxydes et sulfures (semi-conducteurs)	NiO, CuO, ZnO, CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , ... WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Oxydation Réduction  Déshydrogénation Cyclisation Hydrogénation Désulfuration et déazotation
Oxydes et sulfures (semi-conducteurs)	NiO, CuO, ZnO, CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , ... WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Oxydation Réduction  Déshydrogénation Cyclisation Hydrogénation Désulfuration et déazotation

### Caractérisation des catalyseurs

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux solide comme, l'aire de surface, la topographie, la composition et la structure moléculaire des catalyseurs qui reposent sur différents principes physiques de base et qui sont mesurées par plusieurs techniques, on cite parmi ces méthodes :

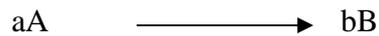
- Analyse par Thermo gravimétrie (ATG).
- La méthode BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET) multipoints.
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Analyse Infrarouge (FTIR).
- Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

## Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

La cinétique constitue pour le chimiste l'une des méthodes les plus générales pour obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique dans le cadre du modèle de la réaction chimique, pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, il faut augmenter la concentration initiale des réactifs, accroître l'énergie cinétique des molécules en montant la température et l'utilisation d'un catalyseur hétérogène qui a pour rôle de chuter l'énergie d'activation.

### Définition de la vitesse d'une réaction chimique

La vitesse de formation d'un constituant chimique A est égale à la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière, sa vitesse de disparition est égale à l'opposé de sa vitesse de formation.



$$V_f = \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{IV. 2})$$

$$V_d = \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{IV. 3})$$

### Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques, les principaux facteurs sont :

- La concentration des réactifs.
- La température du milieu réactionnel.
- La présence d'autres substances telles que catalyseurs, initiateurs...

#### a. Le facteur température

##### 1. Aspect qualitatif

Une élévation de température augmente très large ment la vitesse des réactions.

##### 2. Aspect quantitatif

k, la constante de vitesse est une fonction croissante de la température, à partir de nombreuses expériences, Arrhenius a montré que :

$$k = A^0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (\text{IV. 4})$$

A: constante de même dimension que k appelée facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence.

$E_a$  : représente l'énergie d'activation ( $>0$ ) : en kJ/mol. C'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour se transformer en produits.  $E_a$  est une caractéristique d'une réaction quelle que soit la température à laquelle se fait la réaction.

$R$  : constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1} mol^{-1}$ ),  $T$ : température ( $^{\circ}K$ )

La courbe  $\ln(k) = f(1/T)$  a une pente égale à  $(-E_a/R)$ , connaissant  $k$  à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation  $E_a$  d'une réaction.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (IV.5)$$

$$E_a = - \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (IV.6)$$

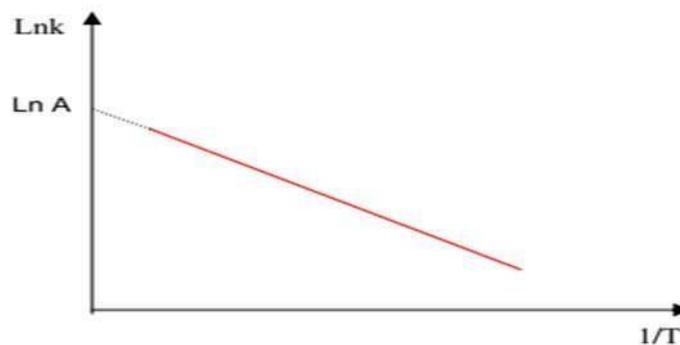


Figure IV.1 : La courbe  $\ln(k)=f(1/T)$

### b. Activation catalytique

Favorise et accélère une réaction thermodynamiquement possible mais lente en changeant son mécanisme l'action du catalyseur consiste à ce que la transformation chimique se fasse par une suite de réactions dont l'énergie d'activation résultante est inférieure à celle de la réaction non catalysée.

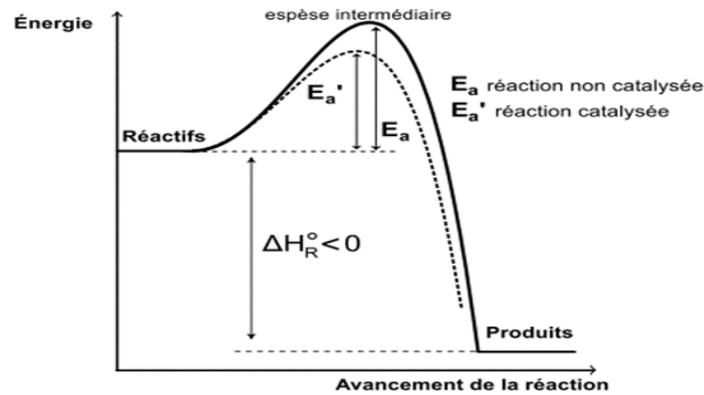


Figure IV.2 : Action d'un catalyseur sur l'énergie d'activation

### Cinétique chimique en catalyse hétérogène

L'abaissement de la barrière d'activation est le principe fondamental de la catalyse homogène, hétérogène et enzymatique, ce but est atteint par l'adjonction d'une substance étrangère qui sans être consommé, permet de modifier profondément la cinétique de la transformation, tout en affectant pas la thermodynamique, le catalyseur hétérogène n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction, le catalyseur hétérogène constitue une phase indépendante, il intervient en tant que solide, dans ce cas, la réaction se fait à l'interface gaz/solide ou liquide/solide.

### Les Caractères généraux d'un catalyseur hétérogène

La détermination de la cinétique d'une transformation est plus complexe que dans le cas d'une catalyse homogène pour lequel seule la détermination de la T et de la concentration suffit on a à faire à des phases différentes qui ne peuvent agir les unes avec les autres que par leur seule surface de contact. L'étude cinétique est difficile car il est pratiquement impossible de mesurer les concentrations réellement agissantes au sein de la réaction.

La vitesse de la transformation en catalyse hétérogène est nommée activité (moles de molécules transformées.  $m^{-2}$  catalyseur.  $h^{-1}$ ) ou (moles de molécules transformées.  $g^{-1}$  catalyseur.  $h^{-1}$ ), Le pouvoir catalytique d'un catalyseur hétérogène donné augmente avec sa division.

### Vitesses d'adsorption et de désorption

La caractérisation directe ou indirecte des espèces intermédiaires chimisorbées permettant souvent de proposer quelques mécanismes de réaction, le modèle classique le plus couramment utilisé pour représenter les vitesses d'adsorption dans le domaine de la chimisorption est celui de Langmuir ; il

sert très souvent dans l'établissement des équations de catalyse hétérogène.

A l'équilibre  $V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}}$

$$\vec{k}_A P_A (1 - \theta_A) S = \vec{k}_A \theta_A S \quad (\text{IV.7})$$

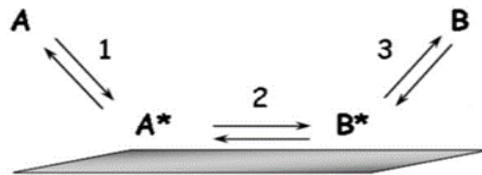


Figure IV.3 : Vitesse d'adsorption sur catalyseur hétérogène

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{IV.8})$$

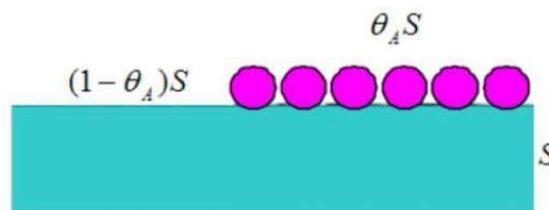


Figure IV.4 : Recouvrement mono moléculaire d'une surface de catalyseur

Adsorption :

$$v = v_{+1} - v_{-1} = K_1 P_A \theta_* - K_{-1} \theta_A \quad (\text{IV.9})$$

Désorption :

$$v_3 = v_{+3} - v_{-3} = K_3 \theta_B - K_{-3} P_B \theta_* \quad (\text{IV.10})$$

L'expression de la constante de vitesse est la suivante :

$$K = A^0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (\text{IV.11})$$

### Mécanismes en catalyse hétérogène

En se limitant à deux réactifs, deux cas peuvent se présenter.

#### Réaction monomoléculaire Gaz-solide : Modèle de Langmuir-Hinshelwood(1921)

Soit un gaz A, qui s'adsorbe sur la surface d'un catalyseur, pour donner un produit B.

Nous considérerons la possibilité d'une réaction mono moléculaire par rapport à A.

Cet acte catalytique peut être décomposé en trois étapes :

1. Adsorption à la surface du solide
2. Réaction à la surface
3. désorption.

Les schémas ci-dessous illustrent ces trois étapes (FigureIV.5).

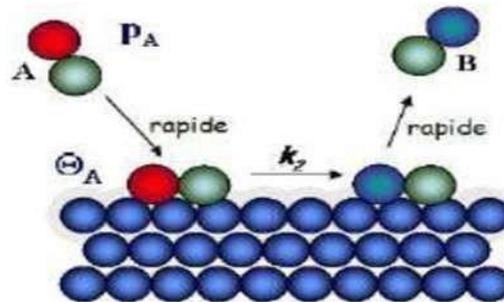


Figure IV.5 : Cinétique d'une réaction mono moléculaire

La réaction de A\* uniforme sur la surface produit B\* faiblement lié, se désorbe rapidement. Étape limitante : réaction de surface La vitesse de L'étape qui se produit à la surface du catalyseur, est l'étape limitante ( $k_2 \ll k_1$  et  $k_3$ ) donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction de A pour une masse m de catalyseur. Ainsi, la vitesse de réaction du composé A s'écrit :

$$A \rightleftharpoons A^* \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B^* \rightleftharpoons B$$

$$V = -\frac{dP_A}{dt} = mK_2S \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{IV. 12})$$

Avec,  $m$  la masse du catalyseur et  $S$  sa surface. Il en découle que pour un gramme de catalyseur, la vitesse s'écrit :

$$V = K \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{IV. 13})$$

$k_2$  : constante de vitesse de réaction à la surface du catalyseur  
 $b_A$ : coefficient d'adsorption du gaz A à T  
réaction

$S$ : surface réelle du catalyseur accessible à A

$k$ : constante de vitesse de la réaction catalytique

C'est le modèle général de Langmuir-Hinshelwood dans le cas d'une réaction mono moléculaire. À partir de ce modèle, nous allons considérer les différents cas de figure qu'on peut rencontrer dans ce genre de mécanisme.

### **Premier cas**

Le cas où le gaz A est faiblement adsorbé ( $\theta_A \ll 1$ ) à la surface du catalyseur

$$b_A P_A \ll 1 \Rightarrow V = K b_A P_A \quad (\text{IV. 14})$$

### **Deuxième cas**

Nous considérerons le cas où le gaz A est fortement adsorbé à la surface du catalyseur.

$$\theta_A \approx 1 \Rightarrow V = K \quad (\text{IV. 15})$$

Nous obtenons une cinétique d'ordre 0, la vitesse de réaction du gaz A est totalement indépendante de sa pression, la surface du solide étant entièrement couverte, la pression n'a donc plus d'influence sur la vitesse.

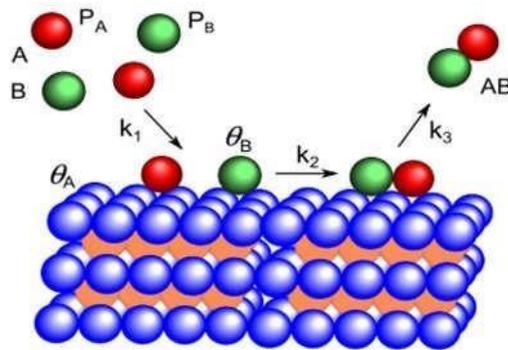
### **Troisième cas**

Le gaz s'adsorbe partiellement ou le gaz modérément adsorbé à la surface du catalyseur. La cinétique est donnée par Freundlich Eton a une réaction d'ordre en :

$$V = K P_A^n \quad (\text{IV. 16})$$

**Réaction bimoléculaire Gaz solide : Modèle de Langmuir Hinshelwood**

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire on a deux types de molécules (A et B) de gaz qui s'adsorbent à la surface du catalyseur, avec un raisonnement analogue (Réaction mono moléculaire), nous allons établir les lois cinétiques correspondantes.



**Figure IV.6 :** Cinétique d'une réaction bimoléculaire

**Premier cas**

Nous envisagerons le cas où les deux gaz sont fortement adsorbés (adsorption compétitive), c'est-à-dire,

$$\theta_A + \theta_B = 1 \quad (IV.17)$$

Les vitesses de transformation de A et B s'écrivent :

$$v = \frac{dP_A}{dt} = -\frac{dP_B}{dt} = mk_2S\theta_A\theta_B = mk_2S^2\theta_A\theta_B \quad (IV.18)$$

Un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (adsorption non compétitive).

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (IV.19)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (IV.20)$$

Par remplacement dans l'équation de la vitesse on aura :

$$V = K \frac{b_A P_A + b_B P_B}{1 + (b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (IV.21)$$

Deuxième cas

C'est le cas où l'un des gaz est plus fortement adsorbé que l'autre, par exemple le gaz A. On écrira alors

$$b_A P_A \gg b_B P_B \Rightarrow v = K \frac{b_A P_A + b_B P_B}{(1 + \frac{b_A P_A}{K_A})^2} \quad (IV.22)$$

Et si

$$b_A P_A \gg 1 \quad v = K \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \quad (IV.23)$$

Réaction bimoléculaire Gaz-solide : Modèle de Eley-Rideal (1943)

Un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (adsorption non compétitive). Ce modèle décrit le choc entre une molécule de la phase gazeuse (gaz B) et une molécule adsorbée chimiquement à la surface du catalyseur (gaz A).

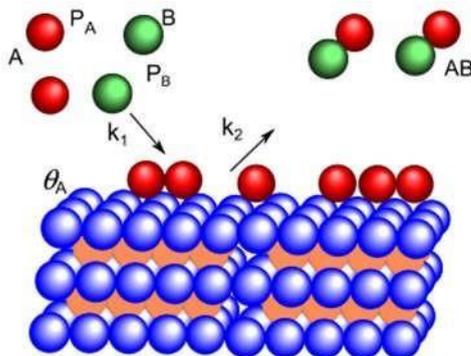


Figure IV.7 : Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon Eley-Rideal

La vitesse de réaction du gaz A sera donnée par :

$$V = -\frac{dP_A}{dt} = (K_1 m S) P_B \theta_A \quad (IV.24)$$

$$V = K \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad (IV.25)$$

**Premier cas**

Le gaz A faiblement adsorbé, où le gaz *est* fortement "empêché", par le gaz B, de s'adsorber à la surface du catalyseur :

$$b_A P_A \ll 1 \Rightarrow V = k b_A P_A P_B \quad (\text{IV. 26})$$

Donc on a une réaction d'ordre apparent 2.

**Deuxième cas**

Le gaz A fortement adsorbé ou les molécules de ces dernières sont moins encombrées par les molécules du gaz B.

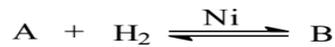
$$\theta_A \approx 1 \Rightarrow V = k P_B \quad (\text{IV. 27})$$

On a une réaction d'ordre apparent 0 en A et 1 en B. car l'absence de  $P_A$  dans cette relation cinétique prouve que cette cinétique est d'ordre 0 par rapport au gaz A, donc il est fortement adsorbé.

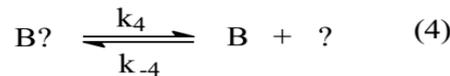
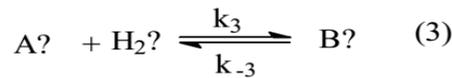
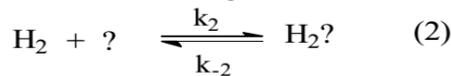
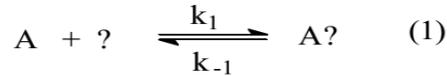
Exercices d'application

Exercice1

La réaction d'hydrogénation-déshydrogénation sur catalyseur à base de Nickel

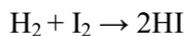


Admet le mécanisme élémentaire suivant :



- 1) Représente un site actif d'adsorption.
- 2) Identifier les différents types de réaction des différents processus élémentaires.
- 3) En supposant que les espèces A, H<sub>2</sub> et B occupent le même type de sites actifs, établir les vitesses globales des quatre processus élémentaires envisagés. On notera A, H<sub>2</sub> et B, les fractions des sites actifs occupés respectivement par A, H<sub>2</sub> et B, et N, le nombre total de sites actifs sur le catalyseur.
- 4) Donner les diverses expressions de la vitesse globale de la réaction en supposant successivement comme processus déterminant l'un des quatre envisagés.
- 5) Répondre aux questions du 3 dans le cas où les sites actifs retenant l'hydrogène (type x) sont différents des sites actifs retenant les molécules A et B (type y). On posera N x le nombre total des sites x, N y les sites y.

Exercice2



k	5,3. 10 <sup>-6</sup>	3,0. 10 <sup>-4</sup>	1,6. 10 <sup>-3</sup>	1,6. 10 <sup>-2</sup>	1,6. 10 <sup>-1</sup>
T (K)	756	629	666	716	781

- 1) Déterminer l'énergie d'activation.
- 2) Déduire k<sub>a</sub> à 620 K°.

## Références bibliographiques

**W.J.Popiel (1967).**Cours de chimie des surfaces, 2<sup>ème</sup> édition, Office des publications universitaires Alger, 175p.

**H. Fujita, D.Liepmann (2003).**Surface Tension in Microsystems, Springer Heidelberg New York Dordrecht London.

**S. Kenouche (2016).** Cours de physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène, université de Mohamed Khider Biskra,Algérie, 93p.

**B.G. Lim, C.B. Ching, R.B.H. Tan (1995).**Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent. Separations Technology, 5,213-228.

**K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi (2007).** Constrain in solvingLangmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst.DyesandPigments,75,246-249.

**M.Borkovec(2008).**Surface analysis by surface tension measurements. Lab journal of analytical chemis tryII.

**R.I.Masel(1996).**Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces.Wiley,NewYork.

**J.N.Israelachvili (1991).**Intermolecular and surface forces.2<sup>ème</sup>édition. Orlando:AcademicPress.

**A.W.Adamson(1981).**Physical chemistryofsurfaces.2<sup>ème</sup>édition:JohnWiley.

**J.D.Andrade,S.M.Ma,R.N.KingandD.E.Gregonis(1979).**Contact angle at the solid-water interface.J.Coll.Inter.Sci.,72,488-494.

**M.J.Pilling,P.W.Seakins(2003).**Reaction Kinetics.Oxford Science Publications. NewYork.

**S.Samios,A.K.Stubos,N.K.Kanellopoulos,G.K.Papadoploulos,D.Nicholson,F.Rigas(1998).**Fun damentals of Adsorption.Elsevier.Paris.

**C.E.Chitour(2004).**Physico-chimie des surfaces. 2<sup>ème</sup>édition. Office des publications universitaires, Alger.

**J.Comyn(1992).**Contact angles and adhesive bonding. International Journal of Adhesion and Adhesives, 12,145-149.

**P.Lidon(2015).**Capillarité. Notes de cours, ENS de Lyon.

**N.Hamam (2020).** Polycopié de cours : Phénomènes de surface et catalyse hétérogène, Université Mustapha Stambouli-Mascara ; Algérie, 59p.

## *Références bibliographiques*

---

**S.Kouras(2019).** Cours de chimie des surfaces et catalyse, université de Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel ; Algérie, 76p.

**Gh.Henini(2018).**Cours : Phénomènes de surface et catalyse hétérogène, université Hassiba ben bouali de Chlef ; Algérie, 132p.

