

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Cours

Phénomènes de surface et catalyse hétérogène

Licence (L3)

Génie des Procédés

Dr. HENINI GHANIA

Laboratoire Eau-Environnement

2017-2018

SOMMAIRE

CHAPITRE I : NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE

I.	Introduction aux phénomènes de surface	1
II.	Tension superficielle	2
II.1	Définitions	2
II.2.	Force de tension superficielle	3
III.	Aspect énergétique	5
IV.	Conséquences de la tension superficielle	6
1.	Différence de pression à travers un film superficiel (Loi de LAPLACE)	6
2.	Application : Bulle de savon	7
V.	Les fonctions thermodynamiques relatives à la surface	8
V.1.	Variation de la tension superficielle avec la température	8
V.1.1.	Relation générale	8
V.1.2.	Equation d'Eotvos	10
V.1.3.	Relation empirique de Ramsay – Shields	10
V.1.4.	Relation entre la tension superficielle et la viscosité	10
V.2.	Relations de la tension superficielle avec la concentration	11
V.2.1.	Abaissement de la tension superficielle par adsorption positive	11
V.2.2.	Mécanisme de l'adsorption positive	12
V.2.3.	Modèle de Gibbs	14
V.2.4.	Mesure de l'aire moléculaire	17
VI.	Tension superficielle des solutions : Règle de Traube	18
VI.1.	Abaissement de tension superficielle dans le cas des faibles concentrations (solutions diluées)	18
VI.2.	Comportement de la couche adsorbée positivement	18
VI.3.	Relation de SZYSZKOWSKI	20

CHAPITRE II : INTERACTIONS INTERFACIALES

I.	Relation entre tension de surface et travail de cohésion et d'adhésion	21
I.1.	Travail de cohésion et d'adhésion	21
I.2.	Travail d'adhésion	21

II. Angle de contact	22
II.1. Introduction	22
II.2. Principe	23
II.2.1. Calcul de l'énergie de surface	24
II.2.2. Energie superficielle critique	25
II.2.3. Mouillage	26
1. Mouillage par immersion	26
2. Mouillage par adhésion	27
3. Mouillage par étalement	27
III. Mesures de tensions superficielles	28
III.1. Méthode du capillaire	28
III.2. Méthode du stalagmomètre	31
III.3. Arrachement d'un anneau immergé	32
III.4. Estimation des tensions superficielles à partir de corrélations	33
III.4.1. Corrélations de McLeod-Sudgen	33
III.4.2. Corrélation basée sur les états correspondants	34
III.4.3. Corrélations pour la détermination de tension superficielle de solutions	34

CHAPITRE III : ADSORPTION DES GAZ

I. Introduction	37
II. Nature des forces d'attraction	38
II.1. Forces de Van der Waals et phénomènes de surface	38
II.1.1. Potentiel d'attraction	39
II.1.2. Forces de répulsion	40
II.1.3. Potentiel global d'interaction	41
II.2. Rayon d'action des forces intermoléculaires	41
II.3. Forces chimiques entre les molécules en phase gazeuse et surface solide	41
III. Chaleur d'adsorption	42
IV. Mesure de chaleur d'adsorption	44
IV.1. Mesure de la chaleur d'adsorption par calorimétrie	44
IV.2. Utilisations des calorimètres adiabatiques	45
IV.3. Autres méthodes de mesures	46

IV.3.1. Méthode statique	46
IV.3.2. Méthode dynamique	46
V. Types d'adsorption	48

CHAPITRE IV : ADSORPTION PHYSIQUE

I. Equilibre adsorption-désorption	51
I.1. Thermodynamique de l'adsorption	51
I.1.1. Modèle de HILL : variance d'un système	51
I.1.2. Relation de Gibbs	52
II. Les isothermes d'adsorption	53
II.1. Interprétation des isothermes d'adsorption physique	56
II.2. Adsorption en monocouche délocalisée	57
II.2.1. Adsorption sans interaction entre molécules adsorbées	57
II.2.2. Adsorption avec interaction entre molécules adsorbées	59
II.3. Adsorption en monocouche localisée	50
II.3.1. Adsorption sans interaction entre molécules adsorbées	61
II.3.1.1. Modèle de Langmuir	61
II.3.1.2. Isotherme de Freundlich	63
II.3.2. Adsorption avec interaction entre molécules adsorbées	64
II.3.2.1. Modèle de FOWLER	64
II.3.2.2. Equation de GRAHAM	65
III. Adsorption en multicouches	65
III.1. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller	65
III.2. Détermination de la constante C	59
III.3. Equation BET et formes d'isothermes	70
III.4. Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)	71
III.5. Modèle de Halsey	71
IV. Evaluation de la surface spécifique	71
IV.1. Principe de la méthode de calcul de V_m et a_m	71
IV.2. Détermination de l'aire moléculaire a_m	73
IV.3. Les méthodes de détermination de la surface spécifique, calcul de V_m	73
IV.3.1. La Méthode de B.E.T.	73
IV.3.2. Méthode simplifiée du point unique	75
IV.4. Autres méthodes de détermination de surfaces spécifiques	76

IV.4.1. La méthode Harkins-Jura	76
IV.4.2. La méthode de la « courbe-t »	77
IV.4.3. Méthode de KAGANER	78
IV.4.4. Méthode de perméamétrie	79

CHAPITRE V : PHENOMENES D'HYSTERSIS ET POROSITE

I. Introduction	82
I.1. les isothermes d'adsorption des solides poreux	82
I.2. Phénomènes d'hystérésis	83
II. Equation de KELVIN	84
II.1. Démonstration de l'équation de KELVIN	85
II.2. Cas particulier d'un ménisque quelconque avec un angle de contact θ non nul	86
II.3. Cas des pores non cylindrique	87
III. Méthodes de détermination de la porosité	88
III.1. Détermination du volume total des pores	88
III.1.1. L'équation de GURVITCH	88
III.1.2. Détermination du volume « réel » des pores	89
III.2. Détermination de rayon de pores	89
III.2.1. Equation de KELVIN	89
III.2.2. Méthode simple	90

CHAPITRE VI : LES EQUILIBRES DE CHIMISORPTION

I. Introduction	91
II. Modèle thermodynamique de la chimisorption	91
III. Résultats expérimentaux des équilibres de chimisorption	92
III.1. Isothermes de chimisorption	93
III.2. Forme des isobares	93
IV. Chaleur d'adsorption	94
IV.1. Variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement	95
IV.2. Adsorption activée	95

V. Théorie de LANGMUIR sur la chimisorption	97
V.1. Raisonnement cinétique	97
V.1.1. Théorie de Langmuir : Adsorption dissociative	97
V.1.2. Chimisorption de mélange de gaz dans le modèle de Langmuir	98
V.1.3. Adsorption non dissociative dans le modèle de Langmuir	100
V.2. Raisonnement thermodynamique	102
VI. Modification du modèle de Langmuir (FREUNDLICH, TEMKIN)	103
VI.1. Modèle de FREUNDLICH	103
VI.2. Modèle de TEMKIN	105

CHAPITRE VII : INTRODUCTION A LA CATALYSE HETEROGENE

I. Introduction	108
I.1. Découverte	108
II. Catalyseur	108
II.1. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels	109
II.1.1. L'activité catalytique	110
II.1.2. La sélectivité	111
II.1.3. Stabilité	112
II.1.4. Morphologie	112
II.1.5. Résistance thermique	112
II.1.6. Régénérabilité	113
II.1.7. Reproductibilité	113
II.1.8. La durée de vie	113
II.1.9. Prix	113
II.2. Mécanisme type	113
II.3. Catalyse et énergie de réaction	114
II.4. Intérêt économique	115
III. Catalyse	115
III.1. La catalyse homogène	116
III.1.1. Mécanismes réactionnels	116
III.2. La catalyse hétérogène	117
III.2.1. Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène	117

III.2.2. Mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène	118
III.3. Classement selon le type de réaction activée	120
III.3.1. Catalyse acido-basique	120
III.3.2. Catalyse spécifique	120
III.3.3. Catalyse d'oxydo-réduction	120
III.3.4. Catalyse nucléophile	120
III.3.5. Catalyse par transfert de phase	121
IV. Estimer qu'un catalyseur est bon	121
V. Notions sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogène	121
V.1. Cinétique de la catalyse hétérogène : Vitesses des étapes élémentaires	121

AVANT - PROPOS

Ce cours de chimie des surfaces s'adresse aux étudiants de LMD dans le cadre du master de Génie des Procédés.

Cet ouvrage est le fruit d'un enseignement de la chimie des surfaces, depuis une dizaine d'années au département de Génie des Procédés de l'Université Hassiba ben bouali Chlef.

La première partie traite les interfaces liquide-liquide, c'est ainsi que les phénomènes de tensio-activité.

La deuxième partie est consacrée pour une grande part à l'adsorption gaz-solide. Les phénomènes d'adsorption sont passés en revue ; notamment la thermodynamique de l'adsorption, les méthodes de détermination des chaleurs d'adsorption, et les surfaces spécifiques qui ont un rôle important en catalyse.

Une attention particulière a été donnée à la partie catalyse surtout l'importance de la cinétique chimique dans certaines réactions de catalyse hétérogène.

Enfin les enseignants et les masters concernés, peuvent y trouver des informations, concernant cette vaste discipline qui traite des phénomènes d'interface.

CHAPITRE I

NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE

I. Introduction aux phénomènes de surface

L'étude des surfaces revêt une importance particulière car tout corps liquide ou solide, interagit avec le milieu ambiant, à travers la surface qui le délimite on définit cette surface comme la partie « extérieur » de ce liquide ou solide ; de ce fait, les atomes se trouvant à la surface du solide ou du liquide présentent une coordinence moins complète que ceux situés au cœur du système ; ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifiques leurs études jouent un grand rôle en : pétrochimie, biologie, catalyse hétérogène et en électronique. En fait, seules quelques couches atomiques superficielles jouent un rôle en physicochimie des surfaces ; cette épaisseur de surface qui nous intéresse ne dépasse pas la vingtaine d'Angstrom.

Il s'agit de phénomènes qui apparaissent à la surface de séparation entre deux phases. Cette séparation s'appelle une *interface*. Pour chaque type d'interface il convient de se référer aux états de la matière ; on parle ainsi d'interface :

- Gaz - liquide,
- Gaz - solide
- Liquide – liquide
- Liquide – solide
- Solide – solide

L'interface correspond à la zone limite située entre deux phases adjacentes. On distingue deux types d'interface :

- Les interfaces liquides, résultant de l'association de deux liquides ou d'un liquide et d'un gaz
- Les interfaces solides, présentes dans les systèmes solide-liquide, solide-gaz et solide-solide

Le rôle des interfaces devient prépondérant dans des domaines variés :

- agents *tensioactifs* ou mouillants (par exemple, les détergents) ;
- problèmes de surface liés aux transitions de phase ;

- échanges de matières au sein des cellules vivantes...

Les applications des phénomènes interfaciaux se rencontrent dans des domaines variés :

- Les industries alimentaires, cosmétiques utilisent des *émulsions* (suspensions de gouttes d'un liquide au sein d'un autre liquide) qui jouent un rôle déterminant dans la présentation des produits.
- La métallurgie où des *agents moussants* permettent de séparer des minerais.
- L'industrie pétrolière à tous les niveaux : boues de forage, déplacement de l'huile par l'eau dans la roche réservoir, récupération assistée, raffinage pour les extractions fluide-fluide, lubrification pour l'activité des additifs.
- L'industrie agricole pour générer des *produits antimottants* qui vont empêcher, durant le stockage en vrac ou en sacs, l'engrais en granulés de faire s'agglomérer en mottes.
- L'industrie des colles, peintures et vernis cherchera le compromis entre un produit qui s'étale facilement tout en conservant une viscosité adaptée. Les phénomènes d'*adhésion* sont bien sûr à prendre en compte.

L'étude des phénomènes de surface est appliquée à de larges domaines industriels ; tout chimiste devant affronter des *problèmes de formulation* ne saurait en ignorer les bases.

II. Tension superficielle

Dans ce chapitre, nous allons voir ce qu'est la tension superficielle, quels sont ses applications et son utilité dans la physique.

Dans un premier temps, nous allons définir la notion d'interface et la tension superficielle mais surtout énoncer les forces qui interviennent dans cette énergie de surface

II.1 Définitions

Le but de ce chapitre est d'introduire la notion de tension superficielle. Cette notion joue un rôle important lorsque deux milieux différents sont au contact sans se mélanger. Elle permet d'expliquer entre autres la forme des gouttes et des bulles, la mousse, les problèmes de capillarité et la surfusion.

La notion de tension superficielle est une notion "globale" qui permet de prédire le comportement. Si l'on regarde ce qui se passe au niveau des molécules, on peut décrire les phénomènes par les interactions classiques : interactions électrostatiques, forces de Van der Waals...

Les phénomènes d'interfaces sont dus aux forces intermoléculaires. Il s'agit d'interaction (attractions et/ou répulsion) de type de Van der Waals.

L'interface est une surface de contact entre deux milieux différents. La création d'une interface entre deux milieux est toujours accompagnée d'une consommation d'énergie. Cette énergie de surface est égale à l'aire de la surface multipliée par une quantité appelé tension de surface ou encore tension superficielle. L'énergie de surface s'exprime en J/m^2 .

Elle peut s'exprimer aussi comme une force par unité de longueur, en N/m .

➤ *Quelques observations*

Deux plaques de verre entre lesquelles on a déposé un mince film d'eau semblent collées l'une à l'autre. La plaque inférieure peut supporter une masse de plusieurs centaines de grammes avant de tomber.

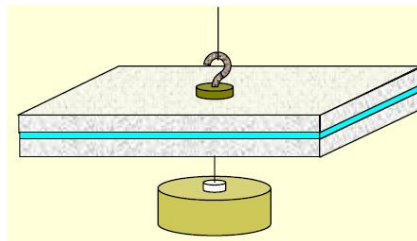


Figure I.1 : Déposition d'un mince film entre deux plaques de verre

Dans un tube, la surface libre de l'eau forme un ménisque près des bords.



Figure I.2 : Forme du ménisque

II.2. Force de tension superficielle

Les phénomènes observés précédemment sont dus à l'existence de forces existant à la surface libre du liquide :

Imaginons qu'on veuille créer à la surface libre d'un liquide une ouverture en forme de fente, de longueur L et de largeur Δx très petite : il faut pour cela exercer en plusieurs points de l'ouverture des forces T_i , qui doivent être des forces de traction : En effet, le liquide tend à s'opposer à cette opération en développant une force de norme F qui s'oppose aux forces T_i .

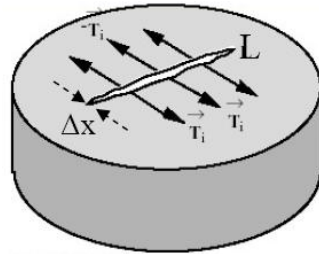


Figure I.3 : Opposition des forces sur une fente

La norme F de la force est proportionnelle à la longueur L de la fente. On peut donc écrire

$$F = \gamma \cdot L \quad (\text{I.1})$$

Le coefficient γ s'appelle *tension superficielle* et se mesure en **N/m**.

La tension superficielle dépend du liquide, du milieu qui surmonte sa surface libre et de la température.

Quelques valeurs de γ pour un liquide placé dans l'air :

Tableau I.1 : Valeurs de tension superficielle pour un liquide placé dans l'air

Liquide	γ (N/m) à 20 °C
Eau (à 20 °C)	$73 \cdot 10^{-3}$
Eau (à 0°C)	$75.6 \cdot 10^{-3}$
Huile végétale	$32 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	$22 \cdot 10^{-3}$
Ether	$17 \cdot 10^{-3}$
Mercure	$480 \cdot 10^{-3}$

Soit un cadre filaire ABCD dont le côté AB, de longueur L , peut glisser sur DA et CB. Plongé initialement dans de l'eau savonneuse, ce cadre est rempli d'une lame mince liquide.

On maintient le fil mobile en équilibre en exerçant sur lui une force \vec{F} .

Le liquide tire AB vers DC avec une force f **sur chaque face de la lame** :

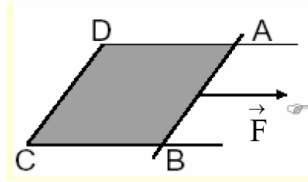
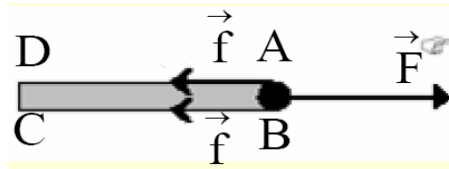


Figure I.4: Schéma illustrant le film savonneux

Mais la lame possède deux faces



$$f = \gamma \cdot L \quad \text{Donc : } F = 2 \cdot f = 2 \gamma L \quad (\text{I.2})$$

III. Aspect énergétique

a. Point de vue microscopique

Au sein du liquide, les forces qui s'exercent sur une molécule et qui proviennent des molécules environnantes se compensent par symétrie. Signalons que ces attractions sont compensées par l'agitation thermique d'où un effet globalement nul. Par contre à la surface, une molécule n'est soumise qu'aux attractions des molécules situées sous elle : la résultante est donc dirigée vers le bas. La couche superficielle va donc avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Le liquide atteint alors la surface minimale compatible avec les liaisons intermoléculaires.

La grandeur qui caractérise une surface est appelée tension superficielle on la désigne par γ elle s'exprime en dyne/cm ou erg/cm².

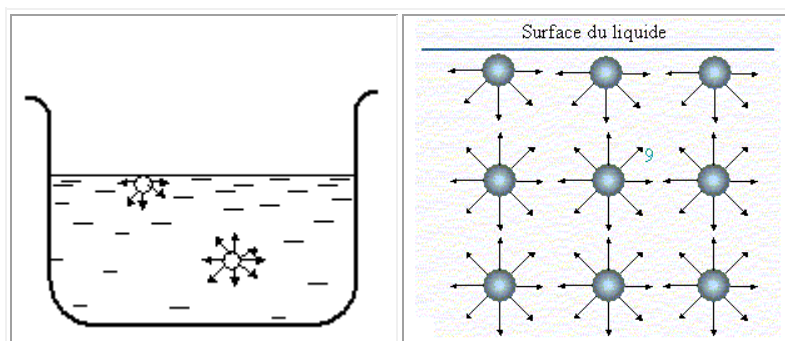


Figure I.5 : Situations comparées de molécules à l'intérieur ou en surface du liquide. À gauche le réservoir de liquide ; à droite agrandissement à l'échelle moléculaire.

➤ **Equations :**

Pour accroître la surface il faut donc apporter de l'énergie. Il y a une proportionnalité entre le travail dW que l'on fournit et l'augmentation dS de l'aire de la surface liquide ; on écrit simplement :

$$\gamma = \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right)_{T,P} = \frac{\text{Travail}}{\text{unité de surface}} \quad (\text{I.3})$$

Avec :

ΔG : l'énergie fournie pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules

ΔS : quantité pour augmenter la surface d'un liquide.

➤ **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: $\mathbf{N.m^{-1}}$ qui est équivalent aux $(\mathbf{J.m^{-2}})$ 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

IV. Conséquences de la tension superficielle

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 γ . Si on augmente le rayon R de la goutte de dR , son volume augmente de $S \cdot dr = 4\pi R^2 dR$, où S est la surface de la goutte.

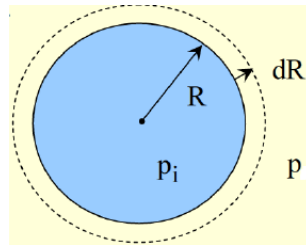


Figure I.6 : Bulle de gaz au sein d'un liquide

Travail des forces de pression au cours de cette opération :

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

$$dW_i = P_i 4\pi R^2 dR \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Le travail total est donc : } dW = (P_i - P_e) 4\pi R^2 dR \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface : } dW = \gamma dS \quad (\text{I.7})$$

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

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

$$\text{Il s'ensuit : } \Delta p = P_i - P_e = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{I.8})$$

La surpression Δp 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

2. Application : Bulle de savon :

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

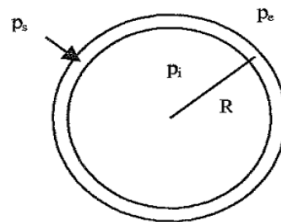


Figure I.7 : Bulle de savon

$$P_i - P_s \quad (\text{I.9})$$

$$P_s - P_e \quad (\text{I.10})$$

$$P_i - P_e = \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{I.11})$$

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

V. Les fonctions thermodynamiques relatives à la surface

Les équations établies précédemment décrivant le comportement physique des interfaces liquides étaient consacrées à des systèmes purs (un seul composant). On appliquera maintenant la thermodynamique à des conditions plus générales où un deuxième composant (par exemple une impureté ou un tensioactif) est présent et on regardera les conséquences en fonction de la composition chimique de l'interface. L'approche de Gibbs représente un modèle adéquat pour conceptualiser les systèmes d'interface fluide à petites échelles.

V.1. Variation de la tension superficielle avec la température :

La tension superficielle est une fonction de la température c'est pour cela qu'on indique toujours la température à laquelle une mesure a été effectuée.

V.1.1. Relation Générale

Soit un système où l'énergie libre G ne dépend que de la température, et de l'étendue de la surface A , on supposera que le système est à pression constante, et que la variation du nombre de moles est négligeable. Il vient :

$$dG = -S dT + \gamma dA \quad (\text{I.12})$$

$$\text{D'où : } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_A = -S \quad (\text{I.13})$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_T = \gamma \quad (\text{I.14})$$

On montre de même que :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A \quad (\text{I.15})$$

Et en différenciant par rapport à la relation (I.16) de Gibbs ; il vient

$$G = H - TS \quad (\text{I.16})$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_T = \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_T - T \left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_T \quad (\text{I.17})$$

Soit, en combinant (I.13 ; I.14 ; I.15 ; I.17) :

$$T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_A = - \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_T \quad (\text{I.18})$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut être portée en fonction de la température ; la pente est négative et permet de déduire l'enthalpie par unité de surface

$$\left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_T$$

Pour l'eau par exemple ; $\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right) = -0.15 \text{ dyne./cm/K}$ à 25°C , d'où

$$\left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_T = 119 \text{ ergs/cm}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes 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 (à laquelle la tension superficielle s'annule à la suite de la disparition de la différence de comportement entre le liquide et la vapeur.

Tableau I.2 : Tensions superficielles en dyne/cm de quelques liquides purs à différentes températures; $1 \text{ dyne/cm} = 10^{-3} \text{ N/m}$

Liquide	0 (°C)	20 (°C)	40(°C)	60(°C)	80(°C)	100(°C)
Eau	75.64	72.8	69.56	66.18	62.61	58.85
Benzène	31.60	28.90	26.30	23.70	21.30	-
Toluène	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
Ethanol	24.05	22.27	20.60	19..01	-	-
Acétone	26.21	23.70	21.16	18.60	16.20	-

Ce tableau montre un détail intéressant en ce qui concerne l'eau : sa tension superficielle est nettement supérieure à celle des autres constituants. La structure de la molécule qui comprend un moment dipolaire élevé entraîne des interactions moléculaires relativement fortes (liaisons de VAN DER WAALS). Ces interactions intermoléculaires entraînent l'existence d'une tension superficielle forte.

Il existe un certain nombre de relations empiriques qui indiquent la variation de la tension de surface γ en fonction de la température

V.1.2. Equation d'Eotvos :

Propose une équation de la forme :

$$\gamma = K \frac{T_c - T}{(MV)^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{I.19})$$

Avec : K constante d'Eotvos, généralement prise égale à 2.2. Pour des liquides simples, pour l'eau varie en fonction de la température de 0.95 à 1.7.

V.1.3. Relation empirique de Ramsay – Shields :

Ramsay – Shields ont proposé la relation suivante :

$$\frac{\gamma_1 (x \cdot M \cdot V_1)^{2/3} - \gamma_2 (x \cdot M \cdot V_2)^{2/3}}{T_2 - T_1} = 2.121 \quad (\text{I.20})$$

Avec : γ , M et V tension superficielle, masse moléculaire et volume spécifique, T étant la température, x le degré d'association des molécules. 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 .

V.1.4. Relation entre la tension superficielle et la viscosité

Guggenheim a établi la formule suivante pour composés organiques :

$$\frac{1}{\gamma^4} = \frac{\text{Log}(\log \eta) + 2.9}{I/P} \quad (\text{I.21})$$

γ : en dynes/cm

η : viscosité en millipoises à la même température que γ

I : constante, viscosité constitution

P : parachor

V.2. 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 initiale. Il existe deux types du 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 : H₂O + NaCl

C (%)	0	10.2	18.7	26.2
γ (dyne/cm)	72.8	77	80.7	84.3

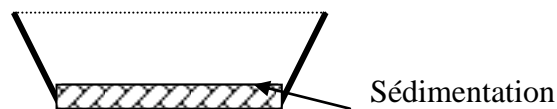


Figure I.8 : Accumulation du soluté au fond de la solution : Sédimentation

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
γ (dyne/cm)	72.8	57	52.5	43



Figure I.9 : Accumulation du soluté à la surface du liquide: Flottation

V.2.1. 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 montre l'influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés.

La figure (I.10) montre l'influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés.

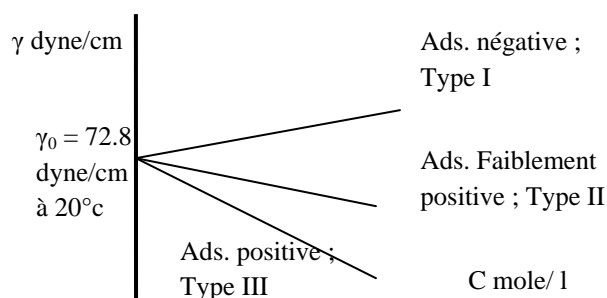


Figure I.10. : Influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés

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

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

V.2.2. 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 parce 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.

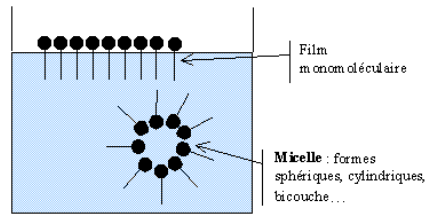


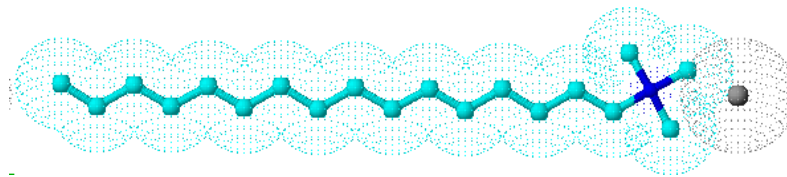
Figure I.11 : Répartition en surface des composés tensioactifs

Tous les tensioactifs ont une structure commune :

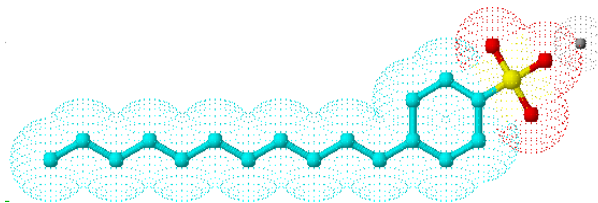
- Une tête hydrophile
- Une queue lipophile

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 :

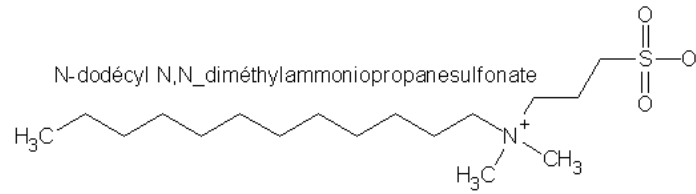
- **Cationiques** : $\text{RNH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{Cl}^-$ ils sont susceptibles en milieu acide de fournir un cation.



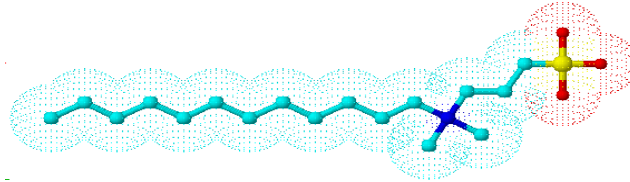
- **Anioniques** : le dodécylsulfonate de sodium ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$)



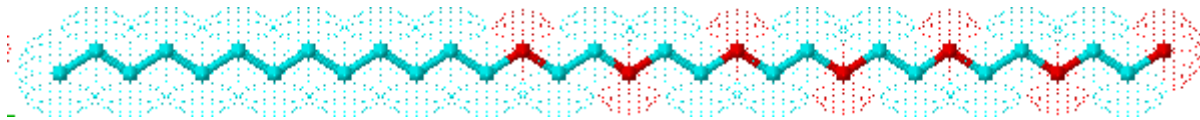
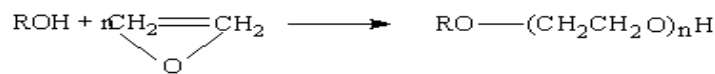
- **Amphotères** :



La même en couleur



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



ex : dodécanol hexaéthoxylé n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$

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

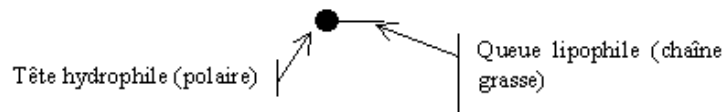


Figure I.12 : Représentation conventionnelle d'un tensioactif.

- ✓ Si partie hydrophile \ll partie hydrophobe \Rightarrow solution insoluble
- ✓ Si partie hydrophile \gg partie hydrophobe \Rightarrow solution soluble

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

V.2.3. 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 (γ), l'énergie libre de la surface est donnée à pression et température constante par :

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + A \gamma \quad (\text{I.22})$$

n_1 : nombre de mole de soluté, n_2 : nombre de mole du solvant, μ_1, μ_2 : potentiels chimique de (1) et (2).

Une différenciation de cette équation donne :

$$dG = n_1 d\mu_1 + dn_1 \mu_1 + n_2 d\mu_2 + dn_2 \mu_2 + A d\gamma + \gamma dA \quad (\text{I.23})$$

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

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0 \Rightarrow -(n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2) = A d\gamma \quad (\text{I.24})$$

$$d\gamma = -\frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2 \quad (\text{I.25})$$

Le terme n/A (nombre de mole /unité de surface) appelé *concentration superficielle* notée « Γ ».

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{I.26})$$

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.

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 = RT \frac{da_1}{a_1} \text{ D'où } d\gamma = -\Gamma RT \frac{da_1}{a_1} \Rightarrow \Gamma = -\frac{a_1}{RT} \frac{d\gamma}{da_1} \quad (\text{I.27})$$

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

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (\text{I.28})$$

Isotherme de Gibbs

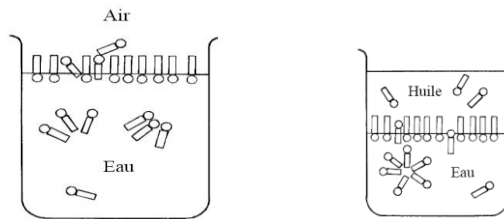
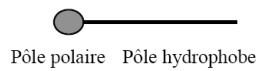
Où la substitution de l'activité par la concentration molaire suppose un comportement d'une solution idéale. Cette dernière équation est la forme la plus utilisée de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Lorsque la phase β est un gaz ou l'air, l'équation (I.19) exprime la concentration du soluté à la surface 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 Γ présent à la surface liquide.

La concentration d'excès de surface Γ représente une quantité algébrique i qui peut être positive ou négative. Par exemple, Γ 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 massique. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs, Γ est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massique.

Exemple : Interfaces liquides

• Films solubles

Molécules amphiphiles



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 : Γ = 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 = $8.32 \cdot 10^7$ erg/K ; T = température absolue ; $d\gamma/d \ln C$ = variation de la tension superficielle par rapport au ln de la concentration

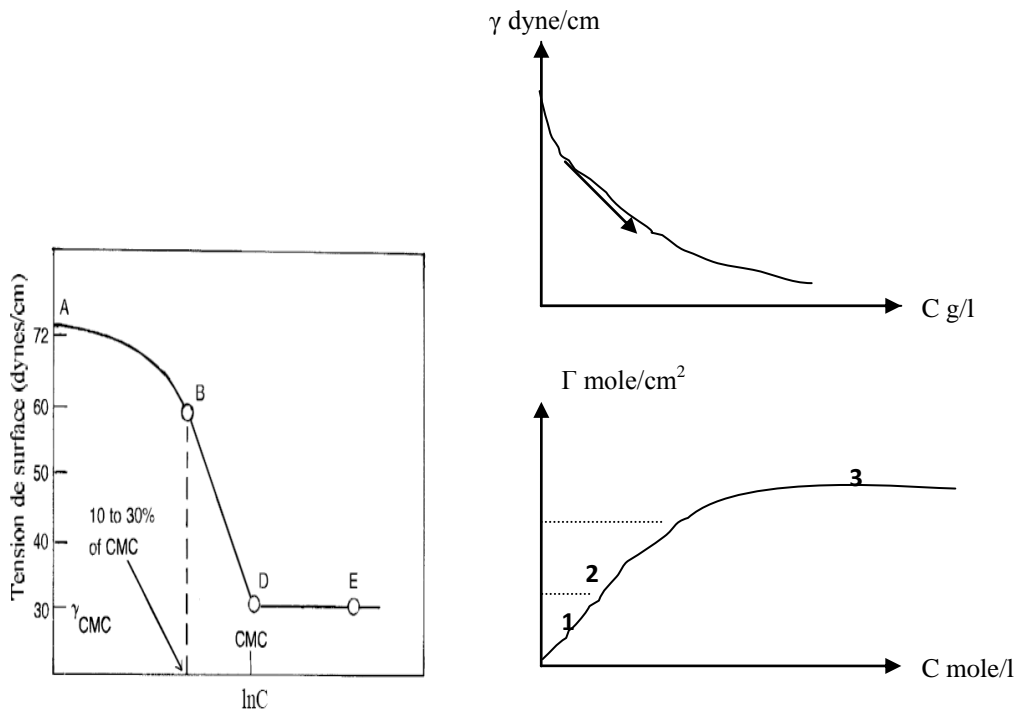


Figure I.13 : Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif selon la région considérée, l'isotherme de Gibbs peut être divisée en 3 régions.

Région 1 : la concentration étant faible la distance intermoléculaire est élevée $\Gamma_1 = k C_1$, 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 $\Gamma_3 = k C_3^0 = \Gamma_{\max}$

Remarque :

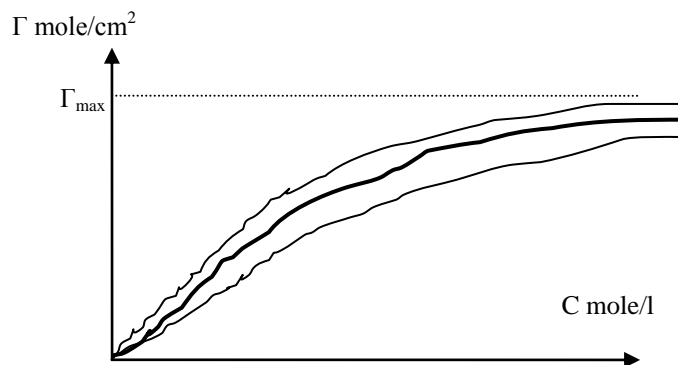


Figure I.14 : Variation de la concentration superficielle en fonction de la concentration

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 courbes ayant la même valeur maximale de la concentration superficielle (Γ) correspond un état ou la surface est complètement saturée de molécules de soluté.

V.2.4. Mesure de l'aire moléculaire :

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

La surface d'une mole est :

$$A = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \quad (I.29)$$

A : étant l'aire molaire

Et la surface par molécule

$$a = \frac{1}{\Gamma_{\max} N} \quad (I.30)$$

a : l'aire moléculaire

$$a (A^{\circ 2}) = \frac{10^{16}}{\Gamma_{\max} N}, \quad (I.31)$$

Où N est le nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$

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

VI. Tension superficielle des solutions

VI.1. 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.

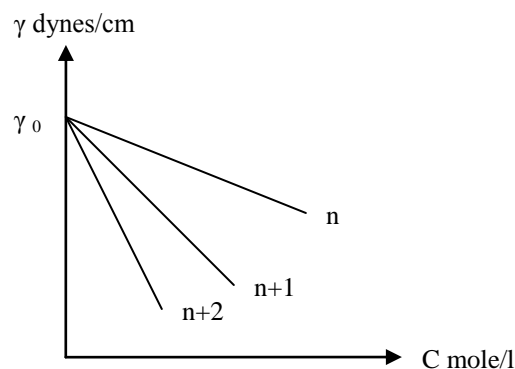


Figure I.15 : Variation la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution

On constate que pour les faibles concentrations γ est proportionnelle à la concentration de la substance ajoutée.

Traube a proposé alors la formule empirique :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad (I.32)$$

γ_0 : tension superficielle de l'eau ; B : une caractéristique du solvant ; C : concentration molaire de la solution ; γ : 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 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ que d'acide $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n+1}\text{-COOH}$ pour obtenir le même abaissement de la tension superficielle.

VI.2. 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 :

$$-d\gamma = B dC \Rightarrow \frac{d\gamma}{dC} = -B \quad (\text{I.33})$$

On remplace dans l'équation de Gibbs

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \Rightarrow \Gamma = -\frac{C}{RT} (-B) = \frac{BC}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (\text{I.34})$$

$$\text{Soit } \Gamma = \frac{n}{A}, \text{ pour une mole on a : } \Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (\text{I.35})$$

$(\gamma_0 - \gamma) A = RT$, $(\gamma_0 - \gamma)$: est la pression superficielle notée π

Soit $\pi A = RT$. Pour « n » moles on a :

$$\pi A = n RT \quad (\text{I.36})$$

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 : $\pi A = n RT$ et $n = m/M$.

$$\text{Soit } \pi A = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{m RT}{\pi A} = \frac{RT}{\pi \left(\frac{A}{m}\right)} = \frac{RT}{\pi a}, \text{ avec } a = A/m : \text{ surface correspondant à}$$

l'unité de poids de la substance dispersée dans l'interface $[a] = \frac{1}{[\Gamma]} = \text{cm}^2 / \text{g}$ cas d'un film

$$\text{gazeux parfait } M = \frac{RT}{(\pi a)_0} = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{\Gamma}\right)_0} \quad (\text{I.37})$$

Avec $(\pi a)_0 = \lim (\pi a)$ quand π tend vers 0 à l'extrapolation linéaire de $\pi a = f(\pi)$ à $\pi = 0$.

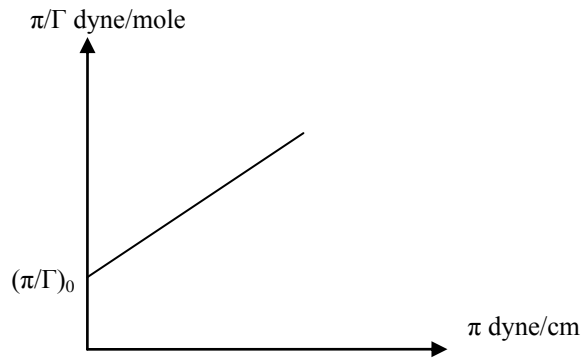


Figure I.16 : Variation du rapport de la pression partielle et concentration superficielle en fonction de la pression superficielle.

VI.3. Relation de SZYSZKOWSKI

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

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 + b \left(1 + \frac{C}{a} \right) \right] \quad (\text{I.38})$$

Dans laquelle a et b sont deux constantes. La formule a été vérifiée de façon remarquable dans le cas des acides gras de C₃ à C₆, b a la valeur 0.411 pour tous ces acides, les valeurs de a étant respectivement 0.165, 0.051, 0.015, 0.0043 pour les acides propénoïques, butyrique et caproïque.

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

CHAPITRE II

INTERACTIONS INTERFACIALES

Les substances qui ont une grande activité interfaciale ont une grande importance industrielle. Certains additifs augmentent la mouillabilité de la surface d'un solide par l'eau, d'autres rendent une surface totalement hydrophobe.

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

I.1. 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 1 unité de surface chacune comme l'illustre la Figure II.1a. Ainsi, le travail de cohésion, $W_{\text{cohésion}}$, est:

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

Le fait que γ_{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.

I.2. 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 1 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:

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

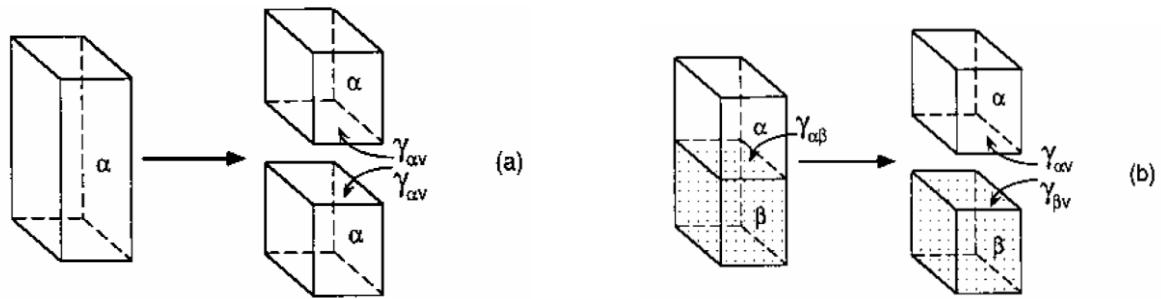


Figure II.1 : Concept illustrant (a) le travail de cohésion, qui correspond au travail requis pour créer deux interfaces liquide-vapeur d'une unité de surface dans une phase homogène et (b) le travail d'adhésion, qui représente le travail nécessaire pour séparer une unité de surface de l'interface entre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

II. Angle de contact

II.1. 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.

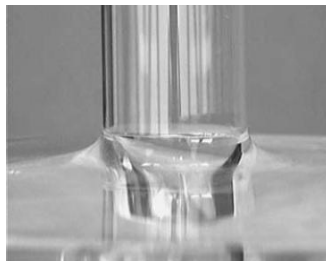
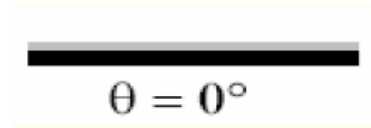
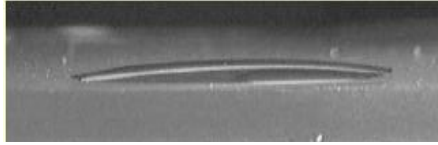


Figure II.2 : Ascension de l'eau

2 - Interprétation

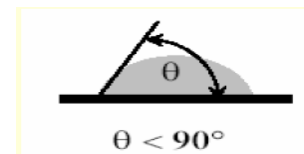
- Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut :
- Soit s'étaler, on dit que le **liquide mouille parfaitement** le solide.



- 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

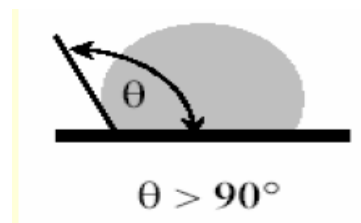


Figure II.3 : Goutte d'eau sur les plumes d'un canard enduites d'une substance grasse hydrophobe.

II.2. 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 (θ).

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

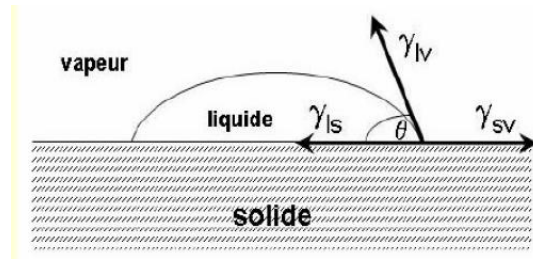


Figure II.4. Equilibre des tensions de surface pour une goutte sur un solide en présence d'un gaz : L'équation de Young

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 de 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.

II.2.1. 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 γ_{LV} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{SL} et l'énergie de surface γ_{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 régit par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}

- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} (γ_s)

- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv} (γ_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

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

II.2.2. Energie superficielle critique

L'étalement du liquide n'est parfait que si l'angle de contact θ 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 θ 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 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 thermodynamique***

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 que les 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.

II.2.3. 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 :

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

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

En partant de la formule de Young :

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

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

2. Mouillage par adhésion :

$$\text{D'après } w_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (\text{II.8})$$

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

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

$$\text{D'où } w_{adh} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{II.11})$$

$\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow w_a = 2\gamma_{LV} = W_C = W_{a \max}$ (travail maximum), dans ce cas les forces d'attractions solide – liquide sont comparable aux forces d'attraction liquide – liquide

$$w_a = 0 \Rightarrow \cos \theta = -1 \Rightarrow \theta = 180^\circ$$

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

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 on mieux en annulant l'angle de contact.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \text{ Si le mouillage est parfait } \theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \text{ on définit le coefficient d'étalement par la quantité } S$$

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

$$\text{Soit : } w_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LS} \text{ et } w_C = 2 \gamma_{LV} \quad (\text{II.13})$$

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

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 $S = -99$ 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'étaler au départ elle se replie. Des dispositifs lumineux permettent de mesurer l'angle de contact.

III. 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 tous 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.

III.1. 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 importante 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 si cet 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 :

$$p_2 - p_1 = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad \text{en effet : } \cos \theta = \frac{r}{R} \quad (\text{II.15})$$

Où θ 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 :

$$p_3 - p_4 = 0 = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} + (\rho_G - \rho_L) g h \quad (\text{II.17})$$

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

Finalement nous obtenons :

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

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° 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.

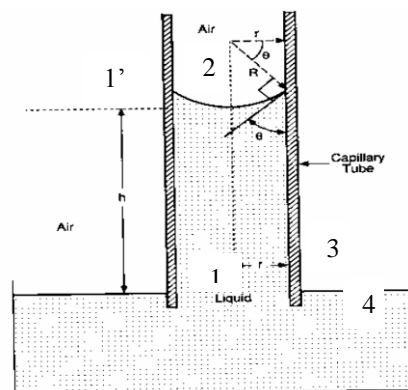


Figure II.5 : Ascension capillaire

Quelques valeurs de l'angle de contact :

Tableau II.2 : Valeurs de l'angle de contact entre différents interface 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⁻³. 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 :

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

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

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot 0,0108 \text{ cm} \times 13,6 \text{ g cm}^3 \times 981 \text{ cm s}^{-2} \times 6,60 \text{ cm}$$

$$\gamma = 475 \text{ g s}^{-2}$$

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,

$$\gamma = 475 \pm 21 \text{ g s}^{-2} \text{ ou encore dyne/cm}$$

III.2. Méthode du stalagmomètre

Le procédé consiste à former des gouttes de liquide au bout d'un capillaire, en recueillant le liquide dont on mesure le poids. Si l'on connaît le nombre de gouttes, on en déduit le poids ou le volume d'une goutte. Ce poids est tel qu'il équilibre exactement la force superficielle qui s'exerce sur le périmètre du tube.

$$\gamma = \frac{\text{poid}}{\text{périmètre}} = \frac{m g}{\pi D} = \frac{\rho V g}{\pi D} = \frac{\rho V g}{2 \pi r} \quad (\text{II.19})$$



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

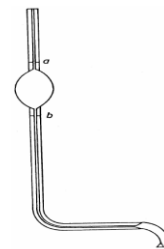


Figure II.7 : Stalagmomètre

En réalité, Coll et Harkins introduisent un facteur correctif F , fonction du rapport V/r^3 donné expérimentalement par le tableau (II.3), l'équation s'écrit alors :

$$\gamma = \frac{\rho V g}{2 \pi r} \cdot 2 \pi F = \frac{\rho V g}{r} \cdot F \quad (\text{II.20})$$

Tableau II.3 : Valeurs du facteur correctif F

V/r^3	F
5	0.2530
4	0.2565
3	0.2605
2	0.2648
1.5	0.2655

1	0.2505
---	--------

III.3. Arrachement d'un anneau immergé

La méthode d'arrachement ou aussi méthode du Noüy consiste à déterminer la tension superficielle d'un liquide en utilisant des méthodes simple 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 lue 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.

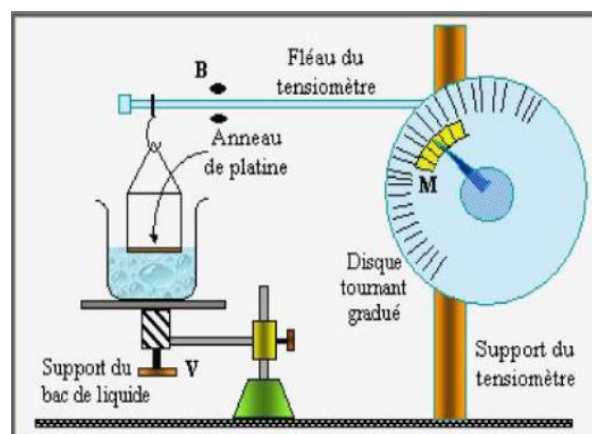


Figure II.8 : Schémas du tensiomètre de LECOMPTE DE NOUY. B : butées du fléau ; V : vis sans fin permettant le déplacement vertical de l'échantillon ; M : système de vernier pour une lecture fine de la tension.

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.

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

$$\text{D'où } \gamma = \frac{m g}{2 \pi d} = \frac{m g}{4 \pi r} \quad (\text{II.22})$$

III.4. Estimation des tensions superficielles à partir des corrélations :

III.4.1. Corrélations de Mc Leod-Sudgen :

Une relation liant la tension superficielle et les densités liquides et vapeurs :

$$\gamma^{1/4} = [P] \cdot (\rho_l - \rho_v)_{4n} \quad (\text{II.23})$$

Avec : P : parachor et donne une méthode d'estimation à partir de la structure de la molécule.

γ : tension superficielle, dynes/cm.

ρ_l, ρ_v : densités en g.mole/cm³

Tableau II.4 : Quelques valeurs de contributions structurales pour le calcul du parachor.

Eléments et groupements	P
C	9
H	15.5
-CH ₃	55.5
-CH ₂	40
C ₆ H ₅	189.6
-COO	63.8
-COOH	73.8
-OH	29.8
-O-	20
-CHO	66
≡	40.6

Une autre équation a été proposée :

$$\gamma = ([P] \cdot \rho_{Lb})^n \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right) \quad (\text{II.24})$$

ρ_{Lb} : densité liquide molaire au point d'ébullition en g mole/cm³, T_r , T_{br} : température réduite, et la température réduite rapportée à la température d'ébullition, n : exposant variant de 0.25 (alcools), 0.29 hydrocarbures et éthers), 0.31 pour les autres composés organiques.

III.4.2. Corrélations basées sur les états correspondants

Brock et Bird [1] proposent en utilisant la loi des états correspondants pour les liquides non polaires, l'équation suivante :

$$\frac{\gamma}{P_c^{2/3} T_c^{2/3}} = (0.133 \alpha_c - 0.281)(1 - T_r)^{1/9} \quad (\text{II.25})$$

P_c : pression critique (atm), T_c : température critique en k, α_c : paramètre de RIEDEL

MILLER [2] a montré aussi que :

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} L_n n P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad (\text{II.26})$$

$$\text{Soit : } \gamma = P_c^{2/3} T_c^{2/3} Q (1 - T_r)^{1/9} \quad (\text{II.27})$$

$$Q = 0.1207 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad (\text{II.28})$$

Cette relation (II.27) n'est pas applicable aux liquides présentant des liaisons fortes (alcools, acides) et les gaz rares (He, Ne)

III.4.3. Corrélations pour la détermination de tension superficielle de solutions

1. Tension superficielle de mélange non aqueux

La tension superficielle de mélange de liquides n'est pas une fonction simple des tensions superficielles des composés purs, parce que la composition en surface n'est pas la même que celle en volume. La tension superficielle du mélange γ_m est en général inférieure à celle utilisant les fractions molaires, ou volumiques.

Mc LEOD [3] et SUGDEN [4] proposent la corrélation suivante :

$$\gamma_m^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{Lm} x_i - \rho_{Vm} y_i) \quad (\text{II.29})$$

γ_m : tension superficielle du mélange en dynes/cm

$[P_i]$: parachor du composé i

x_i, y_i : fraction molaire de i en phase liquide et vapeur

ρ_{Lm} : densité du mélange à l'état liquide en g. mole/cm³

ρ_{Vm} : densité du mélange à l'état gazeux en g. mole/cm³

A basse pression, ρ_{Vm} est négligeable

En utilisant une corrélation basée sur la thermodynamique, des solutions il sera nécessaire de faire intervenir les coefficients d'activité.

2. Tension superficielle de mélange en solution aqueuse

De même façon que précédemment, il est constaté que la concentration de surface est différente de la concentration en volume : on remarque cependant que la tension superficielle du mélange est représentée par une ligne droite en coordonnées semi-logarithmiques.

Szyszkowski, cité par Chitour [5], propose une équation de la forme :

$$\frac{\gamma_m}{\gamma_w} = 1 - 0.411 \log\left(1 + \frac{x}{a}\right) \quad (\text{II.30})$$

γ_w : tension superficielle de l'eau pure

x : fraction molaire de la substance organique

a : constante caractéristique de la substance organique

Les valeurs de a sont données par MESSNER [6]. Cette équation ne peut pas être utilisée, si la fraction molaire excède 0.01.

Références bibliographiques

- [1] BROCK J. R., bird R.B., J. AICHE, 1, 174 (1955)
- [2] MILLER D.J., ind. Eng. Chem. Fund. 2-78 (1963)
- [3] Mc LEOD. J. Trans. Faraday soc. 19, 38, (1923)
- [4] SUDGEN S., J. Chem. Soc. 32, (1924)
- [5]. CHITOUR S.E, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, éd. OPU. 2 (1981)
- [6] MEISSNER H.P., A.S. MICHAELS, ind. Eng. Chem. 41, 2782 (1949)

CHAPITRE III

ADSORPTION DES GAZ

I. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KYSER en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin le terme de sorption a été proposé en 1909 par M.C. BAIN, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [1]

L'adsorption : c'est quoi ?

L'adsorption [2] est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure III.1.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

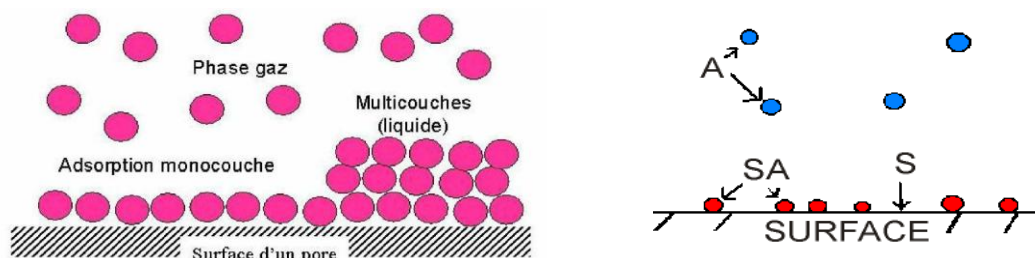


Figure III.1 : Phénomène d'adsorption [3] : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.

✓ Interactions Solide-Molécule

Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut s'y coller de deux manières:

- soit par une *liaison chimique forte*, du même type que celle qui unit l'hydrogène à l'oxygène dans l'eau; [4]
- soit par une *liaison physique plus faible* qui ne modifie pas la nature chimique de la molécule. On parle de forces de Van der Waals.

Exemple de force de Van der Waals: quand une molécule polaire s'approche de la surface (a), les électrons du solide (-) viennent se placer aussi près que possible de l'extrémité + de la molécule (b). Les charges - et + de la molécule et du solide se font donc face et la molécule est attirée vers le solide (c).

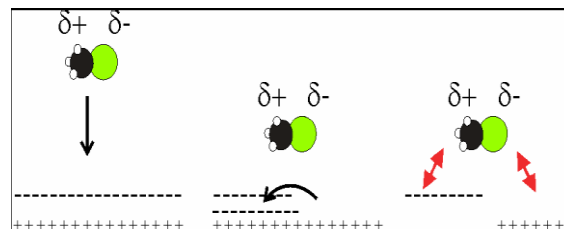


Figure III.2 : Interactions Solide-Molécule [4]

II. Nature des forces d'attraction

Les forces intervenant entre une molécule de gaz et la surface d'un solide.

II.1. Forces de Van der Waals et phénomènes de surface

Si les phénomènes d'interface peuvent mettre en jeu tous les types de forces que l'on rencontre en physico-chimie, elles sont essentiellement de nature physique et sont désignées sous le vocable général de " forces de Van der Waals ". Il s'agit d'interactions d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles.

Un gaz réel obéit à une équation de type de Van der Waals par ce que le comportement des molécules qui le composent n'est pas parfait :

$$\left(P + n \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (\text{III.1})$$

b : Corrige le volume moléculaire

a : Corrige l'attraction entre les molécules (appelées attraction de Van der Waals)

Cas des forces d'attraction entre les molécules aussi bien à l'état gazeux réel qu'à l'état liquide ou solide dérivent d'un potentiel :

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}} \varphi_a \quad (\text{III.2})$$

φ : Potentiel d'attraction, les potentiels sont additifs et le potentiels total d'interaction est la somme d'un potentiel d'attraction et d'un potentiel de répulsion.

II.1.1. Potentiel d'attraction

Il est de la forme :

$$\varphi_a = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{III.3})$$

C : Constante de proportionnalité qui est en fait la somme de trois effets distincts

r : Distance entre les molécules, le signe moins dénote l'attraction.

Nous pouvons décliner les forces de Van der Waals en quatre forces plus particulières.

1. Forces de Keesom : effets d'orientation

Si les molécules de la phase liquide possèdent un dipôle permanent (alcool, eau...), une interaction entre les dipôles μ_1 et μ_2 situés à une distance r s'établit. En l'absence de contrainte extérieure, les dipôles s'alignent pour minimiser l'énergie. Du point de vue de l'électrostatique, l'énergie potentielle s'écrit :

$$U_{12} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} \quad (\text{III.4})$$

En réalité, sous l'influence de l'énergie d'agitation thermique, ils ont tendance à se désaligner en accord avec la statistique de Boltzmann.

$$U_E = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 \mu^2}{r^6} \frac{1}{kT} \quad (\text{III.5})$$

2. Forces de Debye

Debye eut l'idée d'ajouter aux forces de Keesom celles dues aux *dipôles induits*. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage. Ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent et ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires.

A/ Interaction molécule polaire – molécule apolaire

Si l'on appelle μ le moment de la molécule polaire, l'énergie moyenne entre elle et la molécule polarisée est :

$$U_1 = -\alpha \frac{\mu^2}{r^6} \quad (\text{III.6})$$

Où α représente la polarisabilité de molécule apolaire.

Ce coefficient se calcule à partir de l'équation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} n \alpha \quad (\text{III.7})$$

Où ε représente la constante diélectrique relative au vide et n le nombre de moles par cm^3

B/ Interaction entre deux molécules polaires

Cet effet se superpose alors aux attractions de type Keesom.. Si les moments dipolaires sont μ_1 et μ_2 et si les polarisabilités sont α_1 et α_2 , l'énergie potentielle de Debye à ajouter à celle de Keesom sera :

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2) \quad (\text{III.8})$$

Soit, entre deux molécules semblables

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} 2\alpha \mu^2 \quad (\text{III.9})$$

3. Forces de London ou forces de dispersion

London eut l'idée de penser que les molécules non polaires pouvaient présenter à chaque instant un moment dipolaire dû au mouvement relatif des électrons et des noyaux. Si la molécule peut avoir en moyenne un moment dipolaire nul, à chaque instant elle présente un moment électrique agissant sur les voisines. Elle y crée ainsi des dipôles induits et des forces d'attraction.

II.1.2. Forces de répulsion

A ces forces d'attraction il faut ajouter des forces de répulsion qui prédominent à très courte distance dès que les orbitales moléculaires tendent à s'interpénétrer.

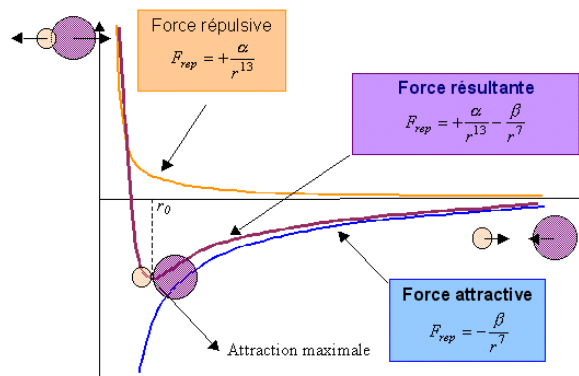


Figure III 3 : Potentiels d'interaction entre deux molécules en fonction de leur distance

On considère qu'elles sont en $1/r^n$ avec n compris entre 10 et 16. Si on admet le modèle donné par Lennard-Jones elles seraient en $1/r^{13}$.

II.1.3. Potentiel global d'interaction

Il sera la résultante des deux contributions l'attraction et la répulsion

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_r \quad (\text{III.10})$$

II.2. Rayon d'action des forces intermoléculaires

Les forces que nous venons de passer en revue sont toutes à très court rayon d'action (forces en $1/r^7$). En intégrant tous les potentiels créés par les molécules, on constate que le potentiel résultant au sein même du liquide est constant et qu'il ne varie que sur une très faible épaisseur à l'interface (une épaisseur de quelques molécules au plus).

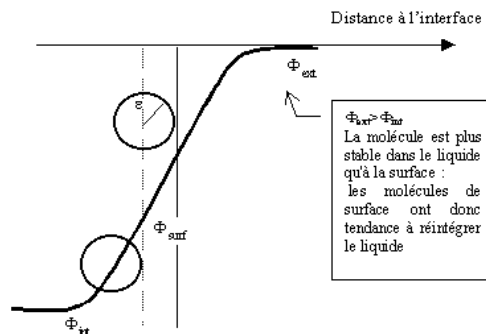


Figure III.4 : Variation du potentiel des forces intermoléculaires à la traversée de l'interface.

Il en résulte au niveau macroscopique un effet de tension superficielle, dû en fait à la tendance des molécules à entrer dans le sein du liquide.

II.3. Forces chimiques entre les molécules en phase gazeuse et surface solide

Si l'atome de gaz possède des électrons célibataires, il y a possibilité de liaison chimique entre le gaz et le solide.

Considérons le cas, d'un solide métallique. Deux cas peuvent se présenter :

Premier cas : le potentiel d'ionisation E du gaz est inférieur, au potentiel d'extraction des électrons du métal, $E < \Phi$ cela signifie que le niveau énergétique de l'électron dans l'adsorbat, à l'état neutre est plus élevé que le niveau du fermi du métal ; les électrons tendront à être transférés de l'atome, dans le métal, d'où une liaison fortement polarisée G^+M^- .

Deuxième cas : l'affinité électronique de l'adsorbat est supérieure au travail de sortie des électrons, $E > \Phi$, il existe un niveau énergétique des électrons dans G^- ionisé, plus bas que le niveau de fermi, et on obtient une liaison G^-M^+ .

Dans les deux cas, la liaison sera d'autant plus polaire que la différence d'électronégativité, entre métal et gaz sera plus grande. Le seul cas, ou il y aurait une liaison purement covalente, serait celui, ou le niveau des électrons dans le gaz, $E = \Phi$, il faut un gaz même nature que le métal.

III. Chaleur d'adsorption

Quel que soit le type d'adsorption, le processus est toujours exothermique (ΔH négatif). Ce fait est en accord avec les prévisions thermodynamiques. Considérons un système composé d'une surface solide propre en contact avec un gaz. S'il y a adsorption spontanée du gaz, l'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie ($\Delta S < 0$). Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre ($\Delta G < 0$), on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.11})$$

Que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques. Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbé}})T} \quad (\text{III.12})$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbé}})T} = \frac{-Q_a}{(T \Delta V)} \quad (\text{III.13})$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{T V_{\text{gaz}}} \quad (\text{III.14})$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par :

$$V_{gaz} = \frac{RT}{P} \quad (III.15)$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (III.16)$$

Ou encore :

$$\frac{1}{P} \frac{d \ln P}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (III.17)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\text{Log} P = \frac{Q_a}{2.303RT} + C \quad (III.18)$$

Ou encore

$$\text{Ln} P = \frac{Q_a}{RT} + C' \quad (III.19)$$

La quantité Q_a peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\log P$ en fonction de $1/T$ (voir figure III.5). La chaleur d'adsorption, Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la **chaleur différentielle d'adsorption**. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

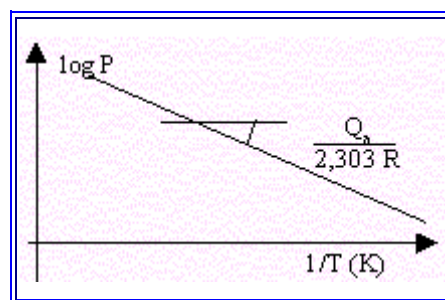


Figure III.5 : Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

La chaleur différentielle d'adsorption représente donc la chaleur dégagée par mole de gaz lors de l'adsorption menant à un petit changement de recouvrement de la surface du solide variant de q à $q + dq$, où, q est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules adsorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être adsorbées}} \quad (\text{III.20})$$

La chaleur d'adsorption différentielle dépend donc du taux de recouvrement de la surface du solide (figure III.6).

La chaleur d'adsorption par mole, ΔH_a correspond à l'adsorption d'une mole de gaz sur une quantité de solide telle que l'adsorption donne a mole de gaz par gramme de solide :

$$\Delta H_a = \frac{1}{a} \int_0^a Q_a dT \quad (\text{III.21})$$

L'étude du phénomène de l'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Dans certains cas, l'adsorption met en jeu des forces de liaison faibles, du type Van der Waals, similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. On dit alors que ce phénomène est une *adsorption physique ou physisorption*.

IV. Mesure de chaleur d'adsorption

IV.1. Mesure de la chaleur d'adsorption par calorimétrie

Comme nous l'avons signalé, deux types de chaleur d'adsorption doivent être considérés, la chaleur totale d'adsorption qui est dégagée après l'adsorption d'une quantité définie de gaz ou de vapeur (l'adsorbat), et la chaleur différentielle d'adsorption qui est libérée par l'adsorption d'une mole de gaz ou vapeur à une température constante sur une grande quantité d'adsorbant ayant déjà fixé une quantité donnée d'adsorbat.

La mesure de la chaleur d'adsorption totale par la méthode calorimétrique consiste à faire varier à chaque fois, a quantité d'adsorbat introduite, on peut alors déterminer à chaque fois la quantité d'adsorbat fixée. Si on connaît la chaleur d'adsorption totale pour une masse donnée, on peut tracer l'isotherme d'adsorption : la quantité adsorbée en fonction de la pression mesurée à l'équilibre.

Pour un processus d'adsorption isotherme, de dn moles, d'adsorbat, il sera accompagné par un dégagement de chaleur ; dQ alors la chaleur différentielle d'adsorption dQ est égale tout calcul fait à :

$$Q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) \quad (\text{III.22})$$

Analogue à l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON déjà signalé.

$$d \ln P = - \frac{q}{RT} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{III.23})$$

LAMB et COOLIDGE, cités par THOMAS [5], ont trouvé qu'ils pouvaient exprimer la chaleur totale d'adsorption par l'équation :

$$Q = m a^n \quad (\text{III.24})$$

Avec m et n : constantes caractéristiques de l'adsorbat, a : quantité adsorbée en cm³/g.

La chaleur différentielle sera alors :

$$\frac{dQ}{da} = m.n.a^{n-1} \quad (\text{III.25})$$

IV. 2. Utilisation des calorimètres adiabatiques

Le calorimètre adiabatique consiste en un récipient suspendu par des cordes en nylon dans une enceinte sous un vide poussé, la température du calorimètre est mesurée par une résistance en platine et contrôlée par un chauffage électrique enveloppant le calorimètre, l'adsorbant est introduit dans le calorimètre à l'aide des tubes capillaires, les pertes calorifiques sont compensées par des résistances électriques, la température du calorimètre doit être constante avec une précision de 0.001°C. L'adsorbant introduit doit être bien préparé et dégazé à 300°C. Après l'introduction de l'adsorbat, l'adsorption dégazera de la chaleur, on mesure cette chaleur tout en tenant compte se faisant des capacités calorifiques du calorimètre, de l'adsorbant et de tous les accessoires.

La chaleur totale du système est donnée par :

$$q^x = \left[C_c + Cp_g + C_m - q_{ist} \left[\frac{dn}{dT} \right] - V_g \left[\frac{dP}{dT} \right] dT \right] \quad (\text{III.26})$$

C_c : capacité calorifique du calorimètre et de l'adsorbant

C_m : capacité calorifique du gaz adsorbé

Cp_g : capacité calorifique du gaz inerte

q_{ist} : chaleur isostérique

V_g : volume du gaz adsorbé

IV.3. Autres méthodes de mesures

IV.3.1. Méthode statique

Généralement, ces calorimètres fonctionnent en mesures différentielles, ils comportent deux compartiments contenant tous les deux la solution. Dans l'un des compartiments est casée une ampoule en verre renfermant le solide sec et dégazé et dans l'autre est casée une ampoule vide.

On dégaze dans le vide un fil conducteur de tungstène, puis on le fait parcourir par un courant continu, on mesure sa résistance. Ensuite on fait arriver de faibles quantités de gaz à étudier, le fil s'échauffe en adsorbant le gaz, ce qui fait varier sa résistance.

Un montage précis consiste à travailler avec différents films de métaux évaporés Fer, Nickel, qui adsorbe différents gaz.

Le film est déposé sur la paroi d'une cellule en pyrex, de paroi très mince. La cellule est entourée par une spirale de fil de platine et l'ensemble est maintenu dans le vide.

La chaleur dégagée pour l'adsorption, élève la température du conducteur donc fait varier sa conductivité.

Pour calculer la chaleur d'adsorption, la formule suivante est appliquée :

$$H = \frac{60.8 C (R_1 + R_2) d}{a R_2 n S} \quad (\text{III.27})$$

R_1 : résistance du galvanomètre

R_2 : résistance du calorimètre

C : capacité calorifique du calorimètre

S : la sensibilité de chaque tube

n : facteur variable qui dépend du nombre de molécules adsorbée

a : coefficient de résistance thermique du platine pur, le coefficient a les valeurs suivantes :
 $3.32 \cdot 10^{-2}$ à $-23 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.76 \cdot 10^{-2}$ à $-183 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.3.2. Méthode dynamique

Calcul de la chaleur d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption

L'établissement d'isothermes d'adsorption à des températures différentes, mais cependant pas trop éloignées l'une de l'autre, comme nous l'avons vu permet d'exprimer la chaleur d'adsorption. Il existe deux façons de procéder, la première consiste à maintenir constante la fonction intensive π , pression bidimensionnelle. Supposons que la phase adsorbée

soit en équilibre avec la vapeur et donc en accord avec $\mu_1 = \mu_1^s$ les calculs établis précédemment permettent d'aboutir à la relation déjà utilisée. Cette relation s'écrit :

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_\pi = \frac{\overline{H}_g - \overline{H}_s}{RT^2} = \frac{q_\pi}{RT^2} \quad (\text{III.28})$$

Cette équation, due à HILL, permet de mesurer q_π la chaleur d'adsorption à l'équilibre.

Expérimentalement les opérations se déroulent de la façon suivante.

On mesure les isothermes d'adsorption à deux températures T_1 et T_2 proches l'une de l'autre.

A partir de chacun d'eux, on dérive π comme l'indique la relation de BANGHAM.

$$\pi = RT \int_0^P \frac{n_s}{A} \frac{dP}{P} \quad (\text{III.29})$$

On trace π en fonction de P . on obtient deux fonctions correspondant aux deux températures choisies pour une ordonnée déterminée π (constant). On repère les deux valeurs correspondantes de la pression P_2, P_1 correspondant aux températures T_1 et T_2 . L'équation finale s'écrit en posant a priori que $(H_g - H_s)$: est constant dans le domaine T_1, T_2

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{H}_g - \overline{H}_s}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (\text{III.30})$$

La variation de π en fonction du taux de recouvrement θ était connue, la variation de $(H_g - H_s)$ et la variation d'entropie sont établies en fonction de θ . Dans les calculs nous sommes amenés à définir une température et une pression moyennes par les relations.

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (\text{III.31})$$

$$\ln P_m = \frac{1}{2} [\ln P_1 + \ln P_2] \quad (\text{III.32})$$

On peut encore déduire une expression de la chaleur d'adsorption en raisonnant à degré de recouvrement de surface constant, c'est-à-dire en maintenant constante une fonction extensive.

Dans ce cas l'expression est identique à celle de CLAPEYRON-CLAUSIUS.

Le quotient intégral se définit comme suit :

$$\overline{H}_s^i = \frac{H_s}{n_s} \quad (\text{III.33})$$

Quotients intégraux.

$$\overline{S}_s^i = \frac{S_s}{n_s} \quad (\text{III.34})$$

Quotients différentiels :

$$\overline{H}_s = \frac{\partial H_s}{\partial n_s} \quad (\text{III.35})$$

$$\overline{S}_s = \frac{\partial S_s}{\partial n_s} \quad (\text{III.36})$$

On montre alors que :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_s} = \frac{\overline{S}_g^i - \overline{S}_s}{T} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (\text{III.37})$$

V. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption, l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption, de plus il faudra faire la distinction entre adsorption chimique activée ou non activée.

- **Adsorption physique ou physisorption**

En général, l'adsorption physique se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produit à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ mol⁻¹), caractéristique du fait que la répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu différente de ce qu'elle est normalement, et que le gaz adsorbé a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres. Elle est habituellement réversible et elle peut se faire de façon mono ou plurimoléculaire. Par contre, dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On dit alors qu'elle est une **adsorption chimique ou chimisorption**.

- **Absorption chimique ou chimisorption**

L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande, en général supérieure à 80 kJ mol⁻¹, et elle se fait parfois avec une énergie d'activation. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et elle se fait en une couche monomoléculaire.

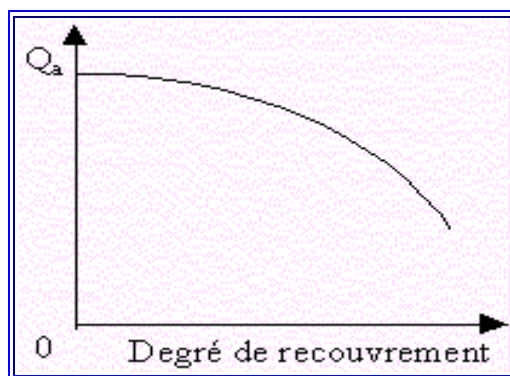


Figure III.6 : Variation de la chaleur différentielle d’adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l’adsorbant.

Le tableau ci-dessous qui récapitule les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d’adsorption, ainsi que les principales différences existantes entre ceux – ci.

Tableau III.1 : Paramètres caractérisant chacun des types d’adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	5 à 25 kJ mol ⁻¹	Supérieure à 80 kJ mol ⁻¹
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison	Forces de Van Der Waals,	Liaisons chimiques
Cinétique	Rapide et pratiquement indépendante de la température	Lente
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Peut être mise en jeu dans le procédé
Formation de couche	Formation des multicouches	Formation d'une monocouche
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

La comparaison des deux types d’adsorption décrits ci-dessus, permet de croire que la physisorption ne présente pas beaucoup d’intérêt au point de vue de la catalyse. Par contre, dans le cas de la chimisorption, la chaleur d’adsorption est suffisamment élevée pour accélérer de façon notable la vitesse de certaines réactions. Il est donc concevable qu’elle puisse constituer l’étape intermédiaire de la catalyse hétérogène.

Références bibliographiques :

- [1] CHITOUR C.E., Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} édition 1981.
- [2] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [3] Laurette S., Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O— et N— glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, 2004.
- [4] Cédric Gommès, Alain Brasseur, René Pirard, Jean-Paul Pirard ; Quand le charbon nettoie Principes physiques de l'adsorption. Laboratoire de Génie Chimique, Université de Liège.
- [5] THOMAS J.M., Introduction to the principals of heterogeneous catalysis; Ed. Acad. Press 1976.

CHAPITRE IV

ADSORPTION PHYSIQUE

I. Equilibre adsorption-désorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [1].

I.1. Thermodynamique de l'adsorption

Les relations thermodynamiques à utiliser reposent sur des modèles : deux modèles importants ont été proposés pour l'adsorption physique. Les modèles doivent rendre compte que la quantité de gaz adsorbée est fonction de la température et de la pression pour une surface d'adsorption donnée.

I.1.1. Modèle de HILL : variance d'un système

La couche d'adsorption, c'est-à-dire l'ensemble adsorbant + adsorbat, est assimilée à une solution de l'adsorbat dans l'adsorbant. Les relations fondamentales de la thermodynamique des solutions peuvent dans ce cas s'appliquer. Les variables possibles sont la pression, la température, le nombre de moles d'adsorbant, le nombre de moles d'adsorbat [2]. Le nombre de constituants indépendants est de 2, de paramètres extérieurs est de 2 (P, T), de phases est de 2 ; (solide et gaz).

La variance s'écrit alors :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (\text{IV.1})$$

$$v = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (\text{IV.2})$$

Il est alors de tracer les représentations suivantes

✓ Modes de représentation

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- *les isothermes* ou l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante

- **les isobares** qui traduisent les variations de m en fonction de la température a pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse
- **les isostères** qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température a masse adsorbée constante.

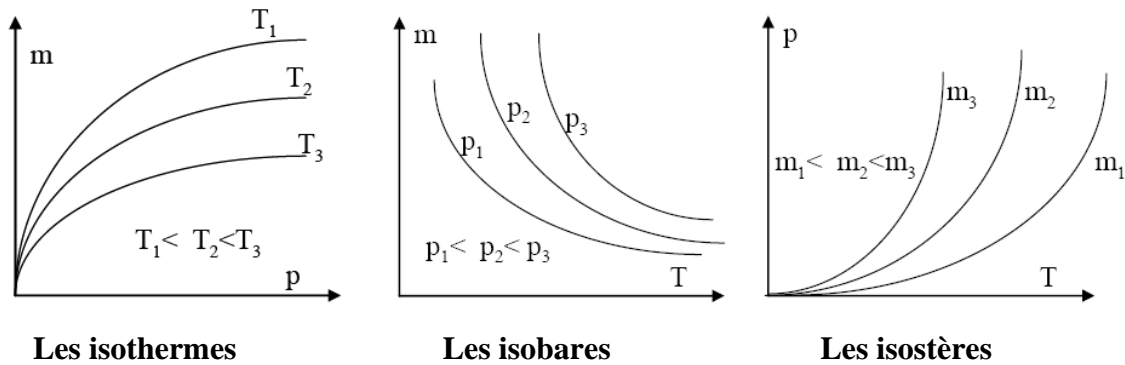


Figure IV.1 : Trois familles de représentation de l'équilibre

I.1.2. Relation de Gibbs

Pour la phase adsorbée, la variation de l'enthalpie libre obéit à la relation de Gibbs.

$$dG = -Sdt + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (IV.3)$$

μ_1 : Potentiel chimique de l'adsorbat

μ_2 : Potentiel chimique de l'adsorbant

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \quad (IV.4)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (IV.5)$$

Pour le constituant 1 en solution :

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 \quad (IV.6)$$

Nous nous plaçons dans le cas où la quantité de l'adsorbant est constante, il vient que,

$$dn_2 = 0$$

\bar{S}_1 est l'entropie molaire partielle du constituant 1.

\bar{V}_1 est le volume molaire partiel de ce constituant.

Pour le constituant 1, cette fois-ci en phase gazeuse, ne contenant qu'un seul constituant :

$$d\mu_G = S_G dT + V_G dP \quad (IV.7)$$

S_g : Entropie molaire du gaz

V_g : Volume molaire du gaz

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux :

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (IV.8)$$

D'où, l'équation de l'équilibre à P, T et n_1 variables.

$$(S_G - \bar{S}_1) dT - (V_G - \bar{V}_G) dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_2} dn_2 = 0 \quad (IV.9)$$

- **Equation de l'isotherme**

Dans ce cas à température constante, la quantité adsorbée est évaluée en fonction de la pression, pour une quantité d'adsorbant constante, en faisant $dT = 0$, dans l'équation (IV.9), il vient :

$$-(V_G - \bar{V}_G) dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_2} dn_2 = 0 \quad (IV.10)$$

En supposant de même que $V_g \gg V_1$ et que nous avons affaire à un gaz parfait, il vient :

$$(d \ln P)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 \quad (IV.11)$$

II. Les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T, peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)T$.

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative

de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est à dire l'aire par unité de masse du solide étudié. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches. Les six catégories constituent la classification de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* [3].

- **Type 1** : est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide.

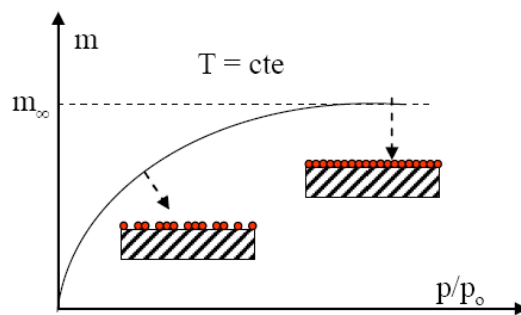


Figure IV. 2 : Isotherme type 1 [1]

- **Type 2** : c'est le type appelé sigmoïde. 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 monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfini

- **Type 3** : 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 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

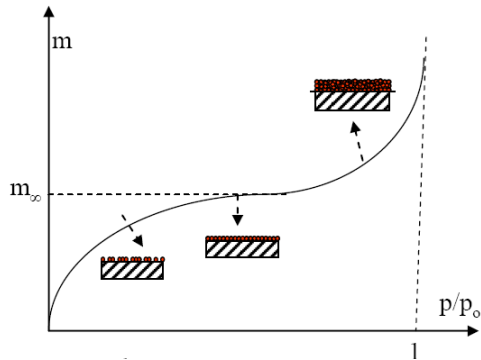


Figure IV.3 : Isotherme type 2

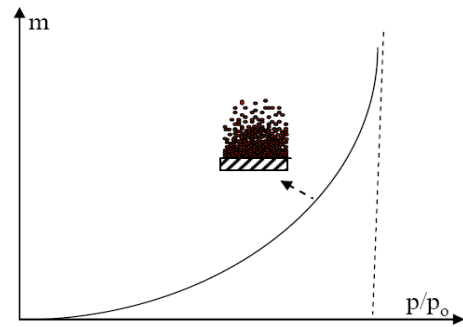


Figure IV.4 : Isotherme type 3

- **Les isothermes de types 4 et 5** ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

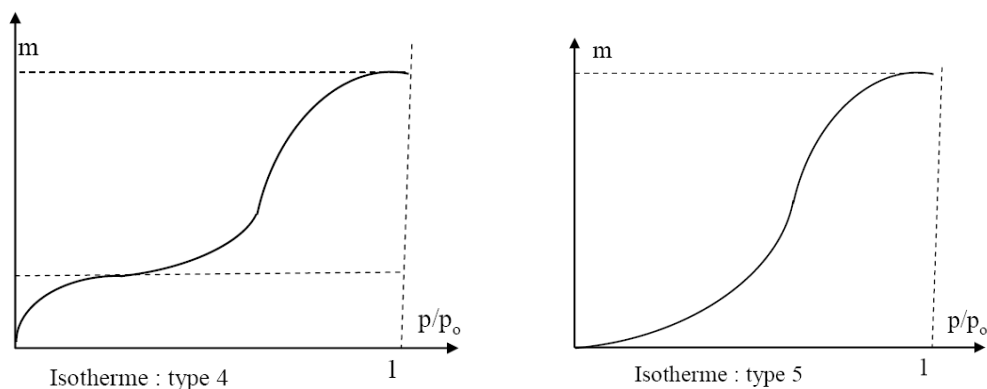


Figure IV.5 : Isotherme type 4 et 5

- **L'isotherme de type 6** est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

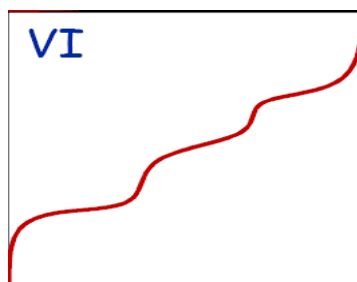


Figure IV.6 : Isotherme type 6

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types 1 à 6.

II.1. Interprétation des isothermes d'adsorption physique

Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est à dire aux pressions relatives les plus faibles, **domaine A**) sur les «centres les plus actifs» de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc.

La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à :

- une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant - de son «histoire» ainsi que par des études complémentaires. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbable ;

On dit alors que les interactions mises en jeu sont «spécifiques».

Le **domaine C** est celui de l'**adsorption monomoléculaire** : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées

C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les **micropores** les plus étroits (ultramicropores), lorsqu'ils existent; pour une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (**domaine B**).

Lorsque la pression relative d'équilibre augmente (**domaine D**), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'**adsorption** est **multimoléculaire** à partir d'une certaine pression, on peut observer dans le **domaine D**, une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores

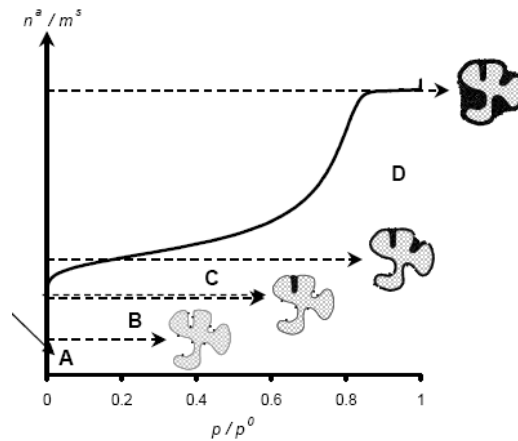


Figure IV.7: Isotherme d'adsorption physique composite (type I+type IV)

II.2. Adsorption en monocouche délocalisée

II.2.1. Adsorption sans interaction entre molécules adsorbées

A très basse pression P , quand N molécules sont adsorbées sans dissociation sur une surface homogène par analogie avec des solutions très diluées, la loi d'HENRY pourrait s'appliquer :

$$N = a p \quad (\text{IV.12})$$

a : une constante

Sur une surface hétérogène, en supposant que N_i molécules sont adsorbées, sur une fraction de surface f_i , avec une constante a_i , on peut écrire :

$$N_1 = f_1 a_1 p \quad (\text{IV.13})$$

$$N_2 = f_2 a_2 p \quad (\text{IV.14})$$

$$N = N_1 + N_2 + \dots = a p \quad (\text{IV.15})$$

$$a = f_1 a_1 + f_2 a_2 + f_3 a_3 + \dots \quad (\text{IV.16})$$

On remarque que la loi de HENRY est aussi suivie, et il vient :

$$\phi = kT \int_0^p \left(\frac{N}{A} \right) d \ln p \quad (\text{IV.17})$$

Soit encore :

$$\phi \cdot A = N k T \quad (\text{IV.18})$$

Avec A la surface du film adsorbé, et ϕ la pression de surface, cette équation est analogue à l'équation d'état d'un gaz parfait.

Remarque :

Il faut signaler qu'il est possible d'arriver à l'équation d'HENRY, en considérant l'équation de Gibbs, vue précédemment, en partant soit du modèle de HILL EVERETT, soit du modèle de HILL.

A/ Modèle de HILL EVERETT

En adoptant l'équation de Gibbs, on peut écrire :

$$d\phi = R \cdot T \cdot \Gamma \cdot d \ln P \quad (\text{IV.19})$$

Avec Γ concentration superficielle : $\Gamma = \frac{1}{a_s}$

L'équation d'état du système considéré comme un gaz parfait s'écrit :

$$\phi A_s = N R \cdot T \quad (\text{IV.20})$$

Soit pour une mole :

$$\phi a_s = R \cdot T \quad (\text{IV.21})$$

a_s étant l'aire recouverte par une molécule.

$$\phi = \Gamma \cdot R \cdot T \quad (\text{IV.22})$$

$$\text{En différenciant : } d\phi = R \cdot T d\Gamma \quad (\text{IV.23})$$

En identifiant (IV.19) avec (IV.23) :

$$R \cdot T \cdot \Gamma \cdot d \ln P = RT d\Gamma \quad (\text{IV.24})$$

Soit :

$$d \ln P = d \ln \Gamma \quad (\text{IV.25})$$

$$\text{D'où : } \Gamma = k P \quad (\text{IV.26})$$

C'est bien l'isotherme d'HENRY, comparable à la loi sur la solubilité; cette isotherme d'HENRY a été complété sous forme d'un viriel, par BARRER et KISELEV:

$$P = V \cdot \exp(C_1 + C_2 V + C_3 V^2 + \dots) \quad (\text{IV.27})$$

C_1, C_2, C_3 constantes caractéristiques; quand le volume absorbé tend vers zéro, l'expression devient :

$$P = V \cdot \exp(C_1) = k V \quad (\text{IV.28})$$

C'est l'isotherme de HENRY.

B/ Modèle de HILL

L'équation de Gibbs peut, cette fois, se mettre sous la forme :

$$RT d \ln P = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right) dn_1 \quad (\text{IV.29})$$

Avec μ_1 potentiel chimique standard de l'espèce adsorbée.

$$\mu_1 = \mu_1 + RT \ln \Gamma \quad (\text{IV.30})$$

En écrivant que :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right) dn_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma} \right) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1} \right) dn_1 \quad (\text{IV.31})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma} \right) = \frac{RT}{\Gamma} \quad (\text{IV.32})$$

$$d \ln P = d \ln \Gamma \quad (\text{IV.33})$$

$$\Gamma = k P \quad (\text{IV.34})$$

Les deux modèles arrivent par conséquent au même résultat.

II.2.2. Adsorption avec interaction entre les molécules adsorbées

1. Isotherme de VOLMER

On adopte le modèle de HILL EVERETT sauf que l'on considère l'interaction des molécules obéissant à une équation d'état de Van Der Waals à deux dimensions :

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{a^2} \right) (a - a_\infty) = RT \quad (\text{IV.35})$$

a : surface couverte par mole, α : constante de Van Der Waals, a_∞ : cosurface, $a_\infty = a$ quand la surface est complètement saturée.

$$\pi = \frac{RT}{a - a_\infty} - \frac{\alpha}{a^2} \quad (\text{IV.36})$$

On pose :

$$\Gamma = \frac{1}{a} \text{ et } \Gamma_\infty = \frac{1}{a_\infty} \quad (\text{IV.37})$$

L'équation (IV.36) devient :

$$\pi = \frac{RT}{\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_\infty}} - \frac{\alpha}{\left(\frac{1}{\Gamma} \right)^2} = \frac{RT}{\frac{1}{\Gamma} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)} - \frac{\alpha}{\frac{1}{\Gamma^2}} = \frac{RT}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}} - \alpha \Gamma^2 \quad (\text{IV.38})$$

En différentiant

$$d\pi = \frac{RT d\Gamma}{\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)^2} - 2\alpha\Gamma d\Gamma \quad (\text{IV.39})$$

D'après l'équation de Gibbs

$$d\pi = RT\Gamma d \ln P \quad (\text{IV.40})$$

$$\frac{RT d\Gamma}{\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)^2} - 2\alpha\Gamma d\Gamma = RT\Gamma d \ln P \quad (\text{IV.41})$$

$$\text{On pose : } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (\text{IV.42})$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \theta \Rightarrow d\Gamma = \Gamma_\infty d\theta \Rightarrow \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{d\theta}{\theta} \quad (\text{IV.43})$$

$$\frac{RT\Gamma_\infty d\theta}{(1-\theta)^2} - 2\alpha\Gamma_\infty \theta \Gamma_\infty d\theta = RT\Gamma_\infty \theta d \ln P \quad (\text{IV.44})$$

$$\frac{RT d\theta}{(1-\theta)^2} - 2\alpha\Gamma_\infty \theta d\theta = RT \theta d \ln P \quad (\text{IV.45})$$

$$\frac{RT}{(1-\theta)^2} \frac{d\theta}{\theta} - 2\alpha\Gamma_\infty d\theta = RT d \ln P \quad (\text{IV.46})$$

$$\frac{d \ln \theta}{(1-\theta)^2} - \frac{2\alpha\Gamma_\infty d\theta}{RT} = d \ln P \quad (\text{IV.47})$$

$$\frac{d \ln P}{d \ln \theta} = \frac{1}{(1-\theta)^2} - \frac{2\alpha\Gamma_\infty}{RT} \frac{d\theta}{d\theta/\theta} = \frac{1}{(1-\theta)^2} - \frac{2\alpha\Gamma_\infty \theta}{RT} \quad (\text{IV.48})$$

$$\frac{d \ln P}{d \ln \theta} = \frac{1}{(1-\theta)^2} - \frac{2\alpha\Gamma_\infty \theta}{RT} \quad (\text{IV.49})$$

La solution de cette équation est donnée par cette expression :

$$P = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\Gamma_\infty \theta}{RT}\right] \quad (\text{IV.50})$$

Si on admet que $\alpha = 0$ l'équation de Van Der Waals se simplifié :

$$P = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right] \quad (\text{IV.51})$$

C'est l'expression de l'isotherme de VOLMER.

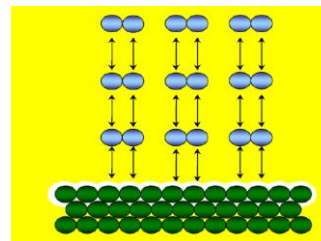
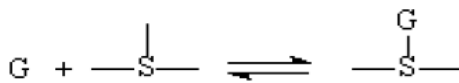
II.3. Adsorption en monocouche localisée :

II.3.1. Adsorption sans interaction entre molécules adsorbées

II.3.1.1. Modèle de Langmuir [4]:

Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quelque soit le taux de recouvrement.
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement θ de la surface du solide
- il y a équilibre entre les molécules sorbées et libres, tel que



La lettre G représente une molécule de gaz et S représente un site d'adsorption.

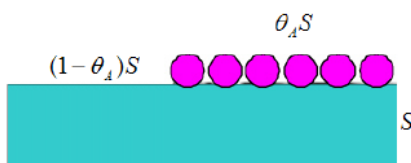


Figure IV.8: Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface

Soient S la surface du solide et θ la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

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

$$\vec{k} P(1 - \theta)S = \overleftarrow{k} \theta S \quad (\text{IV.52})$$

\vec{k} et \overleftarrow{k}

Représentent les constantes de vitesse de sorption et de désorption. Comme dans le cas des constantes de vitesse de réaction, ils comprennent le facteur température. L'équation précédente se réarrange :

$$\vec{k}P - \overleftarrow{k}P\theta = \overleftarrow{k}\theta \quad (IV.53)$$

$$\frac{\vec{k}P}{\overleftarrow{k} + \overrightarrow{k}P} = \theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (IV.54)$$

Où b est le coefficient d'adsorption $b = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$ Ces résultats sont traduits par les figures qui suivent.

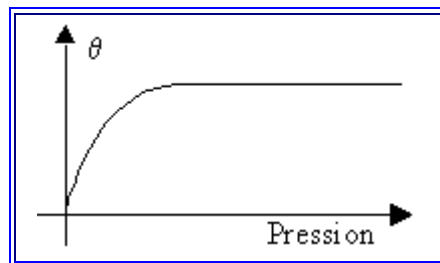


Figure IV.9: Représentation de l'isotherme de LANGMUIR.

Si la pression P est très petite :

$$\theta = \frac{\vec{k}P}{\overleftarrow{k}} = bP \quad (IV.55)$$

La lettre b représente la pente à l'origine de la courbe $\theta = f(P)$: figure IV.9. Si au contraire, la pression P est très grande :

$$\theta = \frac{\vec{k}P}{\overrightarrow{k}P} = 1 \quad \text{Lorsque } \theta = \frac{1}{2}, \quad \overleftarrow{k} = \overrightarrow{k}P_{1/2} \quad (IV.56)$$

À une pression quelconque, il est préférable de transformer la fonction hyperbolique $\theta = f(P)$ en une fonction linéaire. Comme θ est la fraction de la surface occupée S' , et comme S est la surface totale,

$$\frac{S'}{S} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{Où} \quad \frac{S'}{S} = \frac{1}{bP} + 1 \quad (IV.57)$$

En multipliant par P et en divisant par S l'équation de droite, on obtient :

$$\frac{P}{S'} = \frac{1}{bS} + \frac{P}{S} \quad (\text{IV.58})$$

La fonction $P/S' = f(P)$ est une droite d'origine $1/(bS)$ et de pente $1/S$ (figure IV.10).

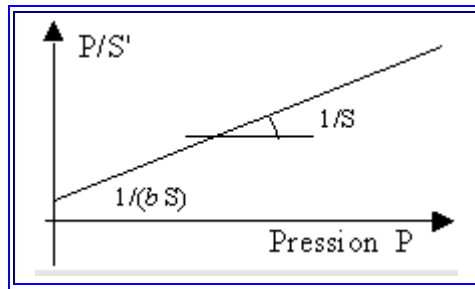


Figure IV.10: Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR.

II.3.1.2. Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

L'isotherme d'adsorption de FRENDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = k C^n \quad (\text{IV.59})$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Ln} \frac{x}{m} = \text{Ln} k + \frac{1}{n} \text{Ln} C \quad (\text{IV.60})$$

Ainsi, si l'on porte $\ln x$ en fonction de $\ln C$, on doit obtenir une droite en pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k$ [5].

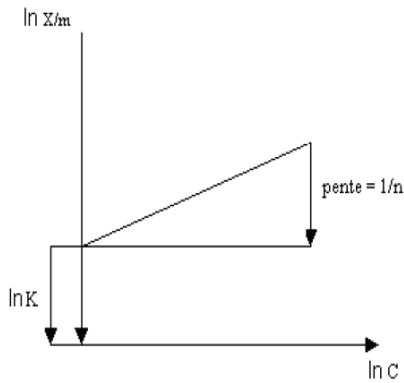


Figure IV.11 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich

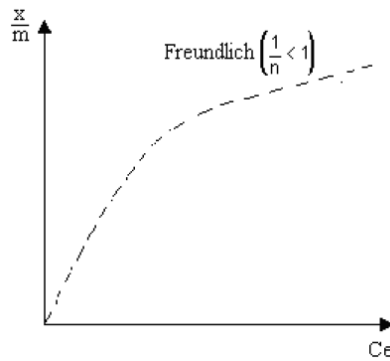


Figure IV.12 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

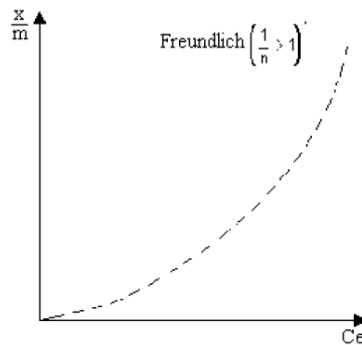


Figure IV.13: Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

II.3.2. Adsorption avec interactions entre les molécules adsorbées

II.3.2.1. Modèle de FOWLER

Une approximation a été faite, par FOWLER utilisant la mécanique statistique, et aboutit à :

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta_z V}{kT}\right) \quad (\text{IV.61})$$

b, a la même valeur que dans l'équation de Langmuir : une meilleure solution utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, z, le nombre de voisins le plus proche pour un site donné.

Une méthode alternative, pour calculer le nombre de paires de molécules voisines, les plus proches, dans une couche régulière et une distribution, est donnée par PEIERLS [6],

WANG [7] a utilisé ces résultats pour mesurer la variation de la chaleur d'adsorption avec le degré de recouvrement ; confère isotherme d'adsorption de type I en chimisorption.

$$\frac{q - q_0}{zV} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1 - 2\theta}{\beta} \right) \quad (\text{IV.62})$$

$$\beta = \left[1 - 4\theta \left(1 - \theta \left(1 - \exp \left(-\frac{V}{kT} \right) \right) \right) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.63})$$

Avec : q : chaleur d'adsorption pour un degré de recouvrement θ , q_0 : la chaleur d'adsorption au début de l'adsorption.

II.3.2.2. Equation de GRAHAM

GRAHAM [8] a proposé une relation qui associée l'équation de Langmuir à celle de Fowler cette équation met en évidence l'hétérogénéité de la surface (différence entre les sites).

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K P \quad (\text{IV.64})$$

Avec K appelée fonction d'équilibre.

Pour une monocouche localisée et sans interaction $K = b$, constante de LANGMUIR.

Pour un système non idéal K varie avec θ (interaction, surface non idéale ou effet conjoint)

III. Adsorption en multicouches

III.1. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller [3, 4]

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller est fondé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals
- ✓ Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- ✓ La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- ✓ Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- ✓ L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

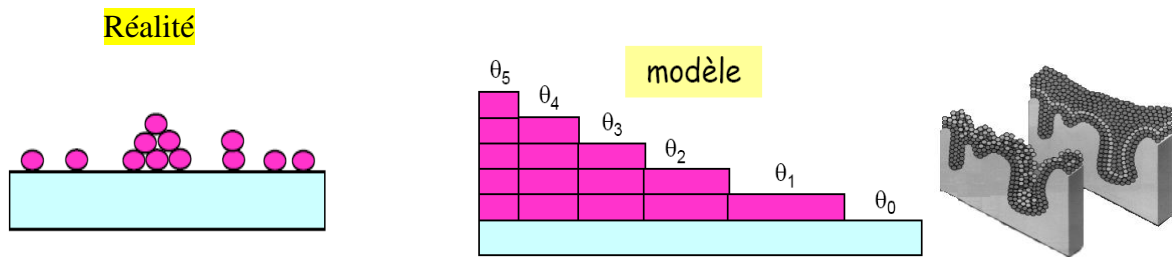


Figure IV.14: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

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. .

S_i la portion de surface occupée par i couche d'adsorbat . . .

S_n la portion de surface occupée par n couche d'adsorbat . . .

Sur chaque couche, il y a équilibre dynamique entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent. On peut donc, sur chaque couche à l'équilibre, admettre que la surface demeure constante. Par exemple, la couche d'ordre 2 se forme par :

- par sorbtion sur la couche d'ordre un + la désorption de la couche d'ordre 3.

La disparition de cette couche d'ordre 2 se fait par :

- désorption de cette couche + la formation de la troisième couche. Soit,

$$\overleftarrow{k}_1 S_1 = \overrightarrow{k}_1 P S_0 \quad \text{sur la couche d'ordre zéro}$$

$$\overrightarrow{k}_1 P S_0 + \overleftarrow{k}_2 S_2 = \overleftarrow{k}_1 S_1 + \overrightarrow{k}_2 P S_1 \quad \text{sur la couche d'ordre 1}$$

$$\overrightarrow{k}_2 P S_1 + \overleftarrow{k}_3 S_3 = \overleftarrow{k}_2 S_2 + \overrightarrow{k}_3 P S_2 \quad \text{sur la couche d'ordre 2, etc.}$$

En comparant les deux premières équations d'équilibre, on obtient :

$$\overleftarrow{k}_2 S_2 = \overrightarrow{k}_2 P S_1 \quad \text{ou encore} \quad S_2 = \frac{\overrightarrow{k}_2}{\overleftarrow{k}_2} P S_1 \quad (\text{IV.65})$$

En généralisant,

$$S_2 = \frac{\overrightarrow{k_i}}{\overleftarrow{k_i}} P S_{i-1} \quad (\text{IV.66})$$

À partir de $i = 2$ et pour $i > 1$, il s'agit toujours d'une condensation de molécules du gaz sur les mêmes molécules et non sur la surface du solide. Donc :

$$\frac{\overrightarrow{k_2}}{\overleftarrow{k_2}} P = \frac{\overrightarrow{k_3}}{\overleftarrow{k_3}} P \dots = \frac{\overrightarrow{k_i}}{\overleftarrow{k_i}} P \quad (\text{IV.67})$$

Posons ce rapport égal à x . On obtient ainsi :

$$\frac{\overrightarrow{k_1}}{\overleftarrow{k_1}} P = C x \quad (\text{IV.68})$$

La constante C en est une de proportionnalité. Il vient :

$$S_1 = C x S_0 \quad (\text{IV.69})$$

$$S_2 = x S_1 = C x^2 S_0 \quad (\text{IV.70})$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1 = C x^3 S_0 \dots \quad (\text{IV.71})$$

$$S_i = x S_{i-1} = C x^i S_0 \dots \text{etc.} \quad (\text{IV.72})$$

La surface totale du solide est telle que (en la ramenant à l'unité) :

$$1 = S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots S_i \dots + S_n \quad (\text{IV.73})$$

$$1 = S_0 + C x S_0 + C x^2 S_0 + C x^3 S_0 + \dots C x^i S_0 \dots + \text{etc.} \quad (\text{IV.74})$$

$$1 = S_0 [C x + C x^2 + C x^3 + \dots C x^i \dots + C x^n] \quad (\text{IV.75})$$

$$1 = S_0 [1 + C (x + x^2 + x^3 + \dots x^i \dots + x^n)] \quad (\text{IV.76})$$

$$\text{Posons : } \mathfrak{R} = x + x^2 + x^3 + \dots x^i \dots + x^n$$

$$\Rightarrow \mathfrak{R} - x = x^2 + x^3 + \dots x^i \dots + x^n$$

$$x\mathfrak{R} - \mathfrak{R} = -x \Rightarrow \mathfrak{R} = \frac{x}{1-x}$$

D'où :

$$S_0 \left(1 + C \frac{x}{1-x} \right) = 1 \quad (\text{IV.77})$$

Or x n'est évidemment pas accessible directement, ni d'ailleurs $S_0, S_1, S_2, \dots S_i, \dots S_n$. Soient m la masse totale de produit adsorbé et m_0 la masse de totale de produit nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche.

$$m = m_0 (0 S_0 + 1 S_1 + 2 S_2 + 3 S_3 + \dots i S_i + \dots + n S_n)$$

$$m = m_0 (C x S_0 + 2 C x^2 S_0 + 3 C x^3 S_0 + \dots i C x^i S_0 + \dots + n C x^n S_0)$$

$$m = m_0 C x S_0 (1 + 2x + 3x^2 + \dots + i x^{i-1} + \dots + n x^{n-1})$$

Dérivons l'expression de \mathfrak{R} établie quelques lignes plus haut. Il vient :

$$d\mathfrak{R} / dx = 1 + 2x + 3x^2 + \dots + i x^{i-1} + \dots + n x^{n-1}$$

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (\text{IV.78})$$

$$\Rightarrow \frac{d\mathfrak{R}}{dx} = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (\text{IV.79})$$

Donc :

$$m = m_0 \frac{C x S_0}{(1-x)^2} = m C \frac{x}{(1-x)^2} \left(\frac{1}{1 + C \frac{x}{1-x}} \right) \quad (\text{IV.80})$$

$$m = m_0 C \frac{x}{(1-x)} \left(\frac{1}{1-x + Cx} \right) \quad (\text{IV.81})$$

et

$$m = m_0 C \frac{x}{(1-x)} \left[\frac{1}{1 + (C-1)x} \right] \quad (\text{IV.82})$$

Si x tend vers 1, m tend vers l'infini, $m \rightarrow \infty$, ceci ne peut être vrai que pour $P = P_0$. Donc, si $x = 1$.

$$\Rightarrow \frac{\overrightarrow{k_i}}{\overleftarrow{k_i}} P_0 = 1 \quad (\text{IV.83})$$

Sauf au point de liquéfaction, x est toujours inférieur à l'unité et est égal à la pression réduite du gaz.

$$m = m_0 C \frac{P}{(P_0 - P)} \left[\frac{1}{1 + (C-1) \frac{P}{P_0}} \right] \quad (\text{IV.84})$$

Si la pression P est faible, x l'est aussi et devient faible devant l'unité ou si $P \ll P_0$, $x \ll 1$

$$m = m_0 C \frac{P}{P_0} \left[\frac{1}{1 + (C-1) \frac{P}{P_0}} \right] \quad (\text{IV.85})$$

$$\text{Où } m = m_0 \frac{A P}{1 + B P} \quad (\text{IV.86})$$

Equation dans laquelle :

$$A = \frac{C}{P_0} \quad \text{et} \quad B = \frac{(C-1)}{P_0} \quad (\text{IV.87})$$

On retrouve la formule de LANGMUIR. En effet, à basse pression, l'approche de B.E.T. suppose que seule la première couche est en formation. Cela correspond à l'hypothèse de LANGMUIR. Cette dernière formule est donc un cas limite de la formulation de B. E. T.

III.2. Détermination de la constante C

C est une constante qui dépend de la température. En effet :

$$\frac{\overset{\rightarrow}{k_1} P}{\overset{\leftarrow}{k_1}} = C x \quad \text{et} \quad \frac{\overset{\rightarrow}{k_i} P}{\overset{\leftarrow}{k_i}} = x \quad \Rightarrow \quad \frac{\overset{\rightarrow}{k_1} P}{\overset{\leftarrow}{k_1}} = C \frac{\overset{\leftarrow}{k_i} P}{\overset{\leftarrow}{k_i}} \quad (\text{IV.88})$$

Or les constantes

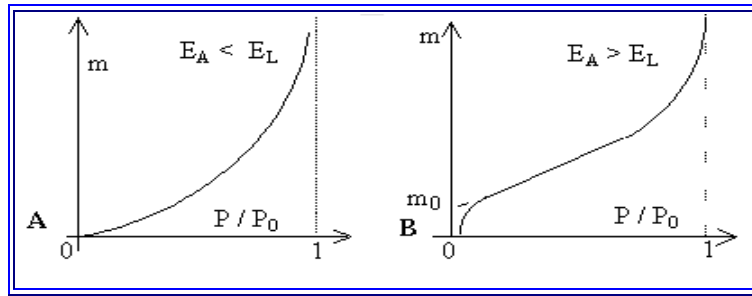
$\overset{\rightarrow}{k_1}$ et $\overset{\leftarrow}{k_i}$ sont gouvernées par la vitesse des collisions des molécules de la phase gazeuse sur la paroi inoccupée et occupée du solide. Donc, $\overset{\rightarrow}{k_1} \cong \overset{\leftarrow}{k_i}$ et comme $C \cong \frac{\overset{\leftarrow}{k_i}}{\overset{\leftarrow}{k_1}}$

$$C \cong \frac{\overset{\leftarrow}{A_i}}{\overset{\leftarrow}{A_1}} \frac{e^{-E_L/RT}}{e^{-E_A/RT}} \quad (\text{IV.89})$$

En admettant que $\overset{\leftarrow}{A_i}$ et $\overset{\leftarrow}{A_1}$ sont voisins (il s'agit du passage de molécules condensées vers la phase gazeuse) :

$$C \cong e^{(E_A - E_L)/RT} \quad (\text{IV.90})$$

E_A = chaleur d'absorption de la première couche et E_L = chaleur de liquéfaction du gaz, donc de la formation des couches supérieures. Si $E_A < E_L$, on obtient l'isotherme décrit en figure IV.15 A. Si au contraire, $E_A > E_L$, on obtient celui décrit à la figure IV.15 B.



Figures IV.15: Isothermes de B. E. T. selon les valeurs relatives des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction.

III.3. Equation B.E.T. et formes d'isothermes

Les isothermes de type I traduisent une adsorption limitée à une, ou un nombre restreint, couche(s). C'est le cas général de la chimisorption, où le plateau correspond à l'occupation de la totalité des sites de surface. Pour la physisorption, une isotherme de type I est liée à une surface microporeuse dont les pores ont des ouvertures légèrement supérieures à la dimension des molécules d'adsorbat. L'isotherme de type I peut être obtenue mathématiquement à partir de l'équation B.E.T. à n couches en prenant $n=1$.

Lorsque n est relativement grand, ce qui est le cas général, la relation B.E.T. rend bien compte des **isothermes de type II et III**, qui dépendent de la valeur de C. La valeur de ce paramètre est d'autant plus grande que la différence de chaleur d'adsorption entre la première couche et les suivantes est élevée. Plus C est grand, plus la distinction entre l'adsorption de la première couche et la condensation des couches suivantes sont marquée :

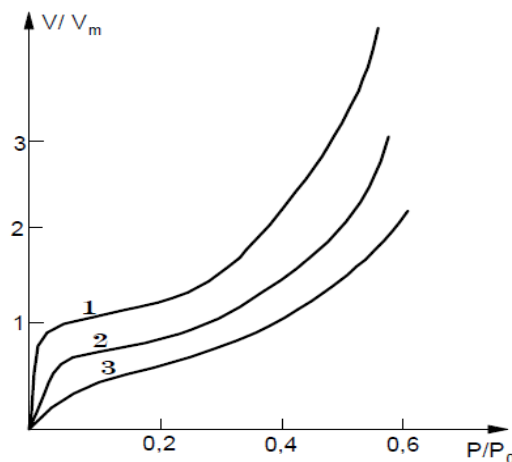


Figure IV.16 : Influence du paramètre C sur la forme d'une isotherme de type II. *Courbe 1 :* $C=1\ 000$. *Courbe 2 :* $C = 100$. *Courbe 3 :* $C = 10$.

Le ressaut de l'isotherme disparaît pour $C \approx 0,7$, c'est-à-dire pour $Q_1-Q_2 \approx 0,7$ kcal/mol à 77 K. En dessous de cette valeur l'isotherme devient de type III.

Les **isothermes de type IV et V** ne sont interprétées par le modèle B.E.T. que dans le domaine des pressions relatives peu élevées. Elles correspondent à des adsorptions en multicouches sur des surfaces poreuses présentant des phénomènes de **condensation capillaire** qui seront abordées dans le chapitre consacré à la porosité. Ce modèle ne rend pas compte des isothermes « à marche » pour lesquelles l'adsorption se produit couche par couche sur la totalité de la surface.

III.4. Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [9] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{m\ DR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (IV.91)$$

$q_{m\ DR}$: capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = \frac{1}{\beta^{0.5}}$

ε : potentiel de Polanyi

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (IV.92)$$

III.5. Modèle de Halsey

Le modèle d'Halsey (1948) [10] rend compte d'une adsorption multicouche par paliers, sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées. Il est exprimé par la relation

$$q_e = \exp \left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n} \right) \quad (IV.93)$$

Où K_H : est la constante du Halsey

n : exposant

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K_H - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.94})$$

Cette équation est adaptée pour multicouche d'adsorption, et la mise en place des données expérimentales à cette équation témoigne la nature hétéroporosité de l'adsorbant.

IV. Evaluation de la surface spécifique

IV.1. Principe de la méthode de calcul de V_m et a_m

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche ; (interface adsorbat – adsorbant) V_m ; cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) qui serait nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète lors de l'adsorption [11].

Lorsque la quantité V_m est adsorbée, cela signifie qu'il y a assez de molécules adsorbées serrées les unes contre les autres, pour saturer totalement la surface du solide. La capacité de la monocouche V_m est exprimée le plus souvent en cm^3 de gaz par gramme de solide, ce volume est ramenée dans les conditions normales de pression et de température (cm^3 à T.P.N)

Si l'on désigne par a_m la surface occupée par une molécule de gaz en Å^2 , et par q_m le nombre de molécules de gaz adsorbé par gramme de solide, pour former une monocouche complète, la surface spécifique, s'écrit (en tenant compte que $1 \text{Å}^2 = 10^{-20} \text{m}^2$) :

$$S = \sum (m^2 g^{-1}) = q_m a_m 10^{-20} \quad (\text{IV.95})$$

D'autre part : q_m est relié à V_m par :

$$q_m = \frac{V_m}{22400} 6.02 \cdot 10^{23} = 0.269 V_M 10^{20} \quad (\text{IV.96})$$

Ce qui permet d'écrire, à partir de (IV.95) et (IV.96) :

$$S = \sum (m^2 g^{-1}) = 0.269 V_m (\text{cm}^3 \text{ à T.P.N.}) a_m (\text{Å}^2) \quad (\text{IV.97})$$

Remarque : on peut, connaissant la quantité adsorbée x_m exprimée en masse de gaz nécessaire pour avoir une monocouche, atteindre aussi la valeur de la surface spécifique, en écrivant :

$$S = \frac{x_m}{M} N a_m \quad (\text{IV.98})$$

Ou M est la masse moléculaire de l'adsorbat, N , le nombre d'Avogadro, a_m l'aire moléculaire. S aura la même unité que a_m

$$S = \sum (m^2 g^{-1}) = \frac{x_m}{M} N a_m 10^{-20} \quad (\text{IV.99})$$

Il est à signaler, que la plupart des isothermes de type I résultent de phénomènes de chimisorption, c'est-à-dire en fait que les molécules de l'adsorption ne se fixe que sur certains sites en laissant libre le reste de la surface ; les résultats obtenus à partir de V_m seront donc entachés d'erreurs, sauf dans certains cas exceptionnels ou l'on montre une physisorption dans l'isotherme de type I, en évaluant par exemple la chaleur d'adsorption, dans ce cas, on appliquera alors l'équation de LANGMUIR pour obtenir V_m ou x_m [12]

IV.2. Détermination de l'aire moléculaire a_m

Pour appliquer les méthodes d'adsorption et déterminer la surface spécifique d'un solide, il est donc important de connaître l'aire de la molécule a_m . Plusieurs formules ont été proposées ; elles sont basées sur un certain nombre d'hypothèses tels que l'arrangement en surface, le comportement de l'adsorbat à l'état adsorbé, (ce qui rend en fait cette aire moléculaire dépendante de la température), le volume molaire.....

Si on suppose, pour simplifier, que les molécules de l'adsorbat adsorbé sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact, on peut en déduire une valeur de a_m selon l'équation (IV.99)

$$a_m = 2 \sqrt{3} 10^{16} \left[\frac{M}{4 \sqrt{2} N \rho_L} \right]^{2/3} \quad (\text{IV.100})$$

Où M est la masse moléculaire du gaz ; N , le nombre d'Avogadro, ρ_L , densité de l'adsorbat adsorbé, à l'état liquide et à la température de l'adsorption

BRUNAUER et EMMET [13], ont proposé de relier l'aire moléculaire au volume molaire à l'état liquide, V de l'adsorbat ; et en supposant là aussi que les molécules soient sphériques, l'équation proposée est la suivante :

$$a_m = \left[\frac{V}{N} \right]^{2/3} 10^{16} A^2 \quad (\text{IV.101})$$

IV.3. Les méthodes de détermination de la surface spécifique, calcul de V_m

IV.3.1. La Méthode de B.E.T.

L'estimation de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation superficielle des solides. C'est l'une des caractéristiques que l'on peut

déterminer à partir des isothermes d'adsorption. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître : le nombre de molécules nécessaires pour couvrir la surface, autrement dit le volume de la monocouche V_m .

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

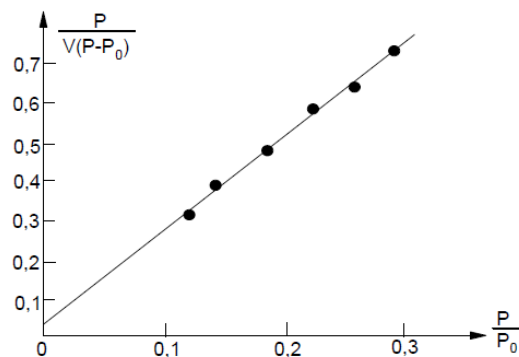
$$L'isotherme : V = V_m C \frac{P}{P_0 - P} \left[\frac{1}{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}} \right] \quad (IV.102)$$

$$\text{Peut se réécrire sous la forme : } \frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{C V_m} \quad (IV.103)$$

$$\text{En traçant le graphe } \frac{P}{(P_0 - P)V} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

On doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont donnés par (figure IV.17) :

- ordonnée à l'origine : $1 / C V_m$
- pente à la droite : $C - 1 / C V_m$



Figures IV.17: Représentations linéaire de l'isotherme de B. E. T.

Le premier terme de l'équation est donc une fonction linéaire de P/P_0 . La détermination du volume adsorbé au complètement de la monocouche est déduite à partir de la droite correspondante appelée transformée BET. Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pressions relatives restreint ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$).

La théorie de B.E.T. prévoit la possibilité d'une infinité de couches. Lorsque le solide est très poreux, il suffit parfois de quelques couches de molécules pour remplir les alvéoles.

Tout se passe comme si après l'adsorption de ces quelques couches, la surface du solide se rapetissait, expliquant ainsi la courbure observée pour des valeurs de $x > 0,35$.

Connaissant la dimension d'une molécule, à l'aide de V , donc de sa surface, on saura déterminer l'aire spécifique de la surface du solide.

A partir de V_m on peut grâce à la loi de Mariotte ($PV_m = N_m RT$) 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 liquéfié et en admettant que les molécules adsorbées forment un plan compact. Un calcul simple peut alors fournir par la relation (IV.100).

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

Gaz	T_{ads} (°C)	P_0 à T_{ads} (mmHg)	a_m (Å ²)
N ₂	-195	775	16.2
Ar	-195	250	12.8
Kr	-195	3	15.2
CO ₂	-78	760	≈ 20
n-butane	-78	30	37.5

Tableau IV.1 : Surfaces a_m calculées pour quelques adsorbats.

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 monocouche 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

IV.3.2. Méthode simplifiée du point unique

Nous avons vu que la pente A de la transformée de l'isotherme B.E.T. s'écrit : $A = \frac{C - 1}{C V_m}$ et

l'ordonnée à l'origine : $B = \frac{1}{C V_m}$

$$\text{Il vient : } C - 1 = \frac{A}{B} \quad (\text{IV.104})$$

Dans la pratique, C est assez grand ; il est compris généralement entre 50 et 200 ; la valeur moyenne est de 100 ; ce qui veut dire, d'après l'examen de l'équation (IV.103), il vient que

$\frac{1}{C V_m}$, tendra vers zéro. L'équation de B.E.T. s'écrit alors :

$$V_m = V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{IV.105})$$

La surface totale mesurée par cette méthode du point unique s'obtient par :

$$S m^2 / g = 0.269 V \left[1 - \frac{P}{P_0} \right] a_m \quad (\text{IV.106})$$

Il suffit de déterminer un seul point, de l'isotherme vers la pression relative $\frac{P}{P_0} = 0.3$. La droite de la transformée passant par l'origine.

BRUNAUER a montré que dans le cas de l'azote, en mesurant le point unique à $\frac{P}{P_0} = 0.3$, la valeur de V_m obtenue par cette méthode s'écarte de moins de 5% de la valeur obtenue par la méthode B.E.T. classique.

IV.4. Autres méthodes de détermination de surfaces spécifiques

IV.4.1. La méthode Harkins-Jura

Harkins et Jura [14] ont développé un modèle différent qui exploite l'isotherme d'adsorption du côté **des hautes pressions relatives, où les surfaces sont recouvertes de plusieurs couches adsorbées**. Ces auteurs ont fait l'analogie entre les couches adsorbées dans ces conditions et les films d'acides gras étalés à la surface de l'eau.

Dans le cas des films moléculaires, il existe une pression bidimensionnelle P qui est décrite par une relation linéaire de la surface a_m recouverte par une molécule :

$$P = b - a a_m \quad (\text{IV.107})$$

Où a et b sont des constantes liées à la compressivité du film.

Tout se passe comme si les molécules avaient un volume constant et se déformaient sous l'effet de la pression. Harkins et Jura ont transformé la relation précédente en une relation qui s'applique aux couches adsorbées :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = B - \frac{10^{20} a S^2 M^2}{2 R T N_0 V^2} = B - \frac{A S^2}{V^2} \quad (\text{IV.108})$$

Où a, A et B sont des constantes ;

S : la surface du solide ;

V : le volume adsorbé ;

M : le volume molaire du gaz.

N_0 : nombre d'AVOGADRO

Cette relation est en général utilisable dans le domaine de pression relative compris entre 0,5 et 0,8. Si l'on porte $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ en fonction de $\frac{1}{V^2}$, on obtient une droite de pente $-AS^2$. A est une constante qui peut être déterminée à partir d'échantillons dont la surface est déjà connue par mesure B.E.T. Pour l'azote, la constante A est égale à $6,07 \cdot 10^2 S^{-2}$ si S est exprimée en m^2/g et V en cm^3 TPN (température et pression normalisées).

IV.4.2. La méthode de la « courbe-t »

De Boer, Linsen et Osinga [15] ont montré que dans le cas d'échantillons non poreux, la quantité d'azote adsorbé par unité de surface est une fonction unique de P/P_0 pour un très grand nombre de substances. Si l'on admet que les multicouches adsorbées ont la même masse molaire que le gaz liquide à la température considérée, cela revient à dire que statistiquement l'épaisseur adsorbée t (de l'anglais thickness) est uniquement fonction de la pression relative.

Si l'on admet que les couches adsorbées sont constituées d'un assemblage compact de molécules d'azote, on peut exprimer l'épaisseur t de la couche adsorbée en fonction de la quantité adsorbée q_a à une pression relative donnée, et de la quantité q_m correspondant au recouvrement de la surface par une monocouche :

$$t = \left(\frac{q_a}{q_m} \right) 3.54 A^\circ \quad (\text{IV.109})$$

L'équation de Hasley relie l'épaisseur t à la pression relative et est valable pour $P/P_0 > 0,3$:

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{2.303 \log \frac{P_0}{P}} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ en } A^\circ \quad (\text{IV.110})$$

Si l'on porte graphiquement le volume liquide adsorbé V_{liq} en fonction de l'épaisseur statistique calculée $t = \left(\frac{q_a}{q_m} \right) 3.54 A^\circ$ on obtient une courbe qui peut prendre trois formes suivantes :

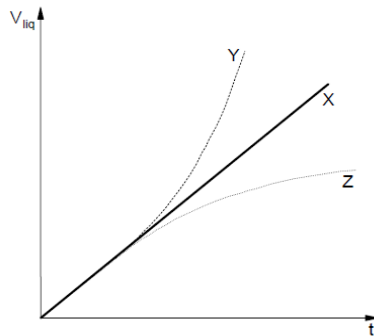


Figure IV.18 : Courbe V en fonction de t : les trois formes de base

La courbe X résulte d'une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse. La courbe Y révèle une condensation capillaire dans des pores qui débute lorsque la pente commence à croître. La courbe Z caractérise l'existence de très petits pores qui se remplissent à faible pression relative par adsorption multicouches, ce qui réduit d'autant la surface disponible pour l'adsorption ultérieure. La **courbe $V = f(t)$** peut être utilisée pour une **estimation rapide de la surface spécifique**. Les résultats obtenus ne peuvent être que des approximations, même si l'on se réfère à une courbe plus spécifique (halogénures, métaux, oxydes, carbones, etc.).

La surface s'écrit, dans le cas de solide microporeux et même non microporeux, si on ne tient compte que la première partie de la courbe, faible pression.

$$S = 15.47 \frac{q_{ads}}{t} \quad (IV.111)$$

IV.4.3. Méthode de KAGANER

Dans le cas des faibles pressions, ($P/P_0 < 0.1$) KAGANER propose une équation de l'adsorption pour une distribution Gaussienne des énergies d'adsorption de la forme :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \exp\left(-k \ln^2 \frac{P_0}{P}\right) \quad (IV.112)$$

$$\text{Soit : } \ln q_{ads} = -\ln^2 \frac{P_0}{P} + \ln q_m \quad (IV.113)$$

Ou encore :

$$\ln q_{ads} = \ln^2 \frac{P}{P_0} + \ln q_m \quad (IV.114)$$

En représentant $\ln q_m$ en fonction de $\ln^2 \frac{P}{P_0}$ pour des pressions relatives inférieures à 0.1, nous avons une droite d'ordonnée à l'origine $\ln q_m$ et pente k ; ce qui conduit à la surface spécifique.

IV.4.4. Méthode de perméamétrie

Par la mesure de la résistance au passage d'un gaz à travers un milieu poreux suffisamment consolidé, il est possible d'approcher la valeur de la surface spécifique. Deux méthodes sont les plus utilisées :

1. Méthode de LEA-NURSE

Par l'utilisation de la loi de KOZENY [16], il est possible de déduire la surface volumique S_v quand on se trouve en régime laminaire de Poiseuille, soit :

$$S_v = \sqrt{\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} g \frac{A}{K \left(\frac{L_0}{L}\right)^2} \frac{\Delta P}{Q \eta}} \quad (\text{IV.115})$$

Ou :

ε : la porosité

g : l'accélération de la pesanteur

A : la section du lit de poudre ou surface du corps poreux consolidé

K : un facteur dépendant de la forme du canal ; $K = 5$

L : épaisseur

L_0 : longueur réelle des canaux poreux

$\frac{L_0}{L}$: facteur de tortuosité, on considère en général $\frac{L_0}{L} = 1$

Q : débit de gaz

ΔP : différence de pression entre l'amont et l'aval de l'échantillon

η : viscosité du gaz

La porosité ε se mesure à partir de la masse m de l'échantillon par la formule.

$$\varepsilon = \frac{AL - M/\rho}{AL} = 1 - \frac{M}{\rho AL} \quad (\text{IV.116})$$

ρ : masse volumique du matériau

Il est à remarquer, que la différence de pression peut se mesurer soit par un capteur basse pression, soit par un manomètre à liquide à l'équilibre. Signalons que cette méthode fait l'objet d'une norme française (NFX 11-601).

2. Méthode de BAINE

La mesure se résume à contrôler, le temps t mis par un niveau de liquide manométrique pour aller du niveau X_2 au niveau X_1 (X_1 et X_2 étant des repères placés au dessus des niveaux du manomètre au repos). En créant une dépression d'un coté de la branche manométrique ou une surpression de l'autre, l'air traverse le lit de poudre de volume apparent et de masse connue, donc de porosité ε connue.

La surface massique est donnée par la relation :

$$S = K \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \sqrt{t}}{\rho(1-\varepsilon)\sqrt{\eta_a}} \quad (\text{IV.117})$$

Avec :

ρ : masse volumique du matériau

η_a : viscosité de l'air

K : constante de l'appareil déterminée par étalonnage avec une poudre de surface

Cet appareil fait aussi l'objet d'une norme française (NF X 11 – 602).

Références bibliographiques

- [1] HEMATI M.; L'adsorption industrielle ; Notes de cours, ENP, ENSIACET
- [2] WEBER B., Panorama des techniques d'étude de surfaces des solides. Cycle de perfectionnement des techniques d'étude des surfaces solides INPL, Nancy, 1979
- [3] Moulay-Rachid BABAA ; Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004
- [4] Cours Chimie Inorganique Avancée : Catalyses industrielles ; Adsorption 2011
- [5] SAVENKO P., Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, p : 35-42, 1974.
- [6] PEIERLS D.C., Proc. camb. Phil. Soc. 32.471, 1936.
- [7] WANG J.S., Proc. Roy. Soc. A 161, 127, 1937.
- [8] GRAHAM D.J., Phys. Chem. 57. 665, 1953.
- [9] DUBININ M.M., RADUSHKEVICH, L.V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Physical chemistry proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Vol 55, pp 331–333. 1947.
- [10] Halsey G., Physical adsorption on non-uniform surfaces, Journal of Chemical Physics, Vol. 16, pp 931–937, 1948
- [11] SOUSTELLE M., Cours de cinétique hétérogène fascicule, Ecole normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975.
- [12] CHITOUR S.E., Chimie des surfaces, introduction à la catalyse. Ed. O.P.U. Alger 1981.
- [13] EMMET P.H., BRUNAUER S., J. am. Chem. Soc. 59, 1553, 1937.
- [14] HARKINS W.D., JURA G., J. am. Chem. Soc. 66, 919, 1944.
- [15] BOER J.H., LIPPENS B.C., Studies on pore systems in catalysis, V. The method journal of catalysis, U.S.A. 4, 319-322, 1965.
- [16] KOZENY J. Ber. Wein. Akad. 136. A 271, 1927.

CHAPITRE V

PHENOMENES D'HYSTERSIS ET POROSITE

I. Introduction

L'étude de l'adsorption par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité adsorbée (gaz/ou, liquide) retenue par un échantillon donné dépende de la température T, de la pression P, de la valeur de la concentration initiale de la solution, de la nature de l'adsorbat et d'adsorbant.

I.1. les isothermes d'adsorption des solides poreux

Dans les isothermes que nous avons décrites précédemment, les isothermes I, IV et V sont associés à des solides poreux. Le *type I* est caractérisé par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible [1].

L'isotherme d'adsorption du *type II* est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du *type IV* a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses (inférieures à 0.42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption (figure V.1).

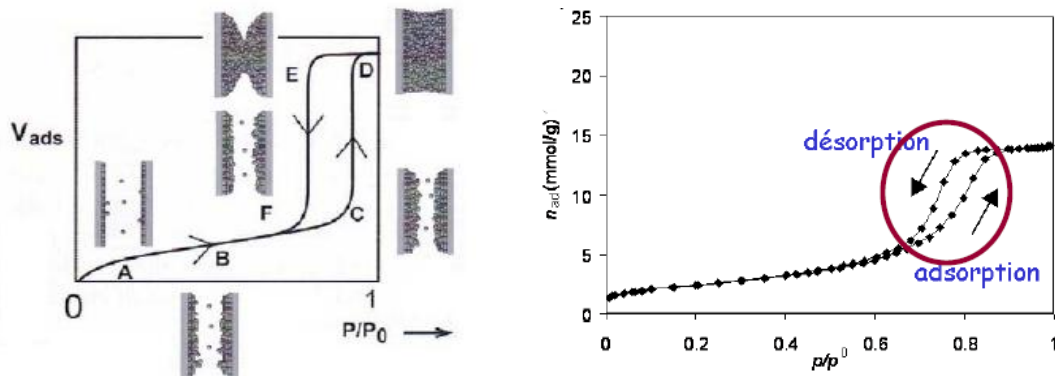


Figure V.1 : Isotherme de type VI

Les isothermes d'adsorption du *type III* et *V* sont beaucoup plus rares : elle diffèrent des isothermes d'adsorption du *type II* et *IV* aux pressions le plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption à marches, du *type VI*, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

I.2. Phénomènes d'hystérésis

Cette isotherme présente une hystérésis, la quantité adsorbée étant plus grande pour une pression relative donnée, sur la courbe de désorption, que sur la courbe d'adsorption, on ait continué l'adsorption jusqu'au point H.

Si, au contraire, on produit la désorption à partir d'un point tel que X, l'isotherme suivra la ligne XY. On admet généralement que l'isotherme de type IV se produit pour des solides qui possèdent des rayons de pores essentiellement compris entre 10 et 200 Å°.

Dans ces pores la condensation capillaire de l'adsorbant peut se produire et donne naissance à la branche HLF le long de la branche DEF pour les faibles pressions, une couche monomoléculaire se forme sur les parois des pores, de la même façon que pour les solides

non poreux, le processus est réversible aussi bien en adsorption qu'en désorption. Au point, F la monocouche est pratiquement complète.

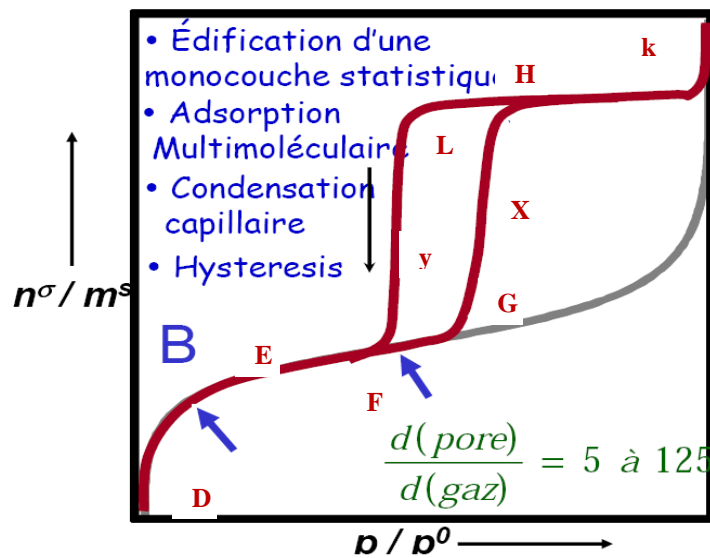


Figure V.2 : Isotherme d'adsorption/désorption ;($a_w = P/P_0$)

II. Equation de KELVIN

Dans un tube capillaire contenant un liquide en présence de sa vapeur, les forces dues à la tension interfaciale existant entre les différentes interfaces (S/L, S/G, L/G) ont une résultante non nulle : s'ensuit la formation d'un ménisque de part et d'autre duquel il existe une différence de pression (loi de Laplace). Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact θ formé entre le liquide et le solide, est inférieur à 90° , un gaz se condense à une pression de vapeur P inférieur à sa pression de vapeur saturante P^0 : c'est le phénomène de condensation capillaire (figure V.3). La loi de Kelvin donne la relation entre la tension de vapeur (P) d'une surface courbe et l'angle θ du ménisque, dans un capillaire représentant un pore.

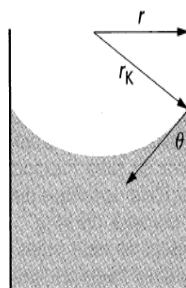


Figure V.3 : Équilibre gaz/liquide dans un tube capillaire

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2V\gamma}{RT r} \cos \theta \quad (\text{V.1})$$

P_0 est la pression de vapeur saturante à la température T (K) du système.

γ et V : tension superficielle et volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide, à la température T (K) du système. R la constante des gaz parfaits.

II.1. Démonstration de l'équation de KELVIN

Si la pression de vapeur saturante d'un liquide est P_0 , à une température donnée, lorsque le liquide est limité par un plan, cette pression de vapeur saturante, est différente de P_0 lorsque le liquide est limité par un ménisque concave ou convexe. L'équation de KELVIN permet de calculer cette pression P en fonction des caractéristiques du ménisque.

Soit un liquide de tension superficielle γ placé dans un cylindre de rayon x , qu'il mouille parfaitement, soit P la tension de vapeur en équilibre avec le liquide au dessous du ménisque sphérique concave de rayon x (figure V.4).

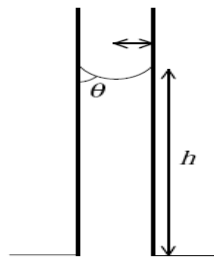


Figure V. 4 : Ménisque concave et sphérique

Si h est la hauteur du liquide dans le tube, le volume du liquide est :

$$V = x^2 h \pi \quad (\text{V.2})$$

$$\text{La surface s'écrit : } S = 2\pi x h \quad (\text{V.3})$$

$$\text{D'où : } \frac{V}{S} = \frac{x}{2} \quad (\text{V.4})$$

Si un nombre de moles dn de vapeur se condensent, le volume du liquide augmente de dV tel que :

$$dV = \frac{x}{2} dS \quad (\text{V.5})$$

La variation d'enthalpie libre dG qui accompagne la condensation des moles de vapeur est :

$$dG = (\mu_L - \mu_G) dn - \gamma dS \quad (\text{V.6})$$

μ_l est le potentiel chimique du liquide à la température considérée, il est égal à celui du gaz sous la pression P_0

$$\mu_L = \mu_G^0 + RT \ln P_0 \quad (\text{V.7})$$

μ_G est le potentiel chimique du gaz sous la pression P :

$$\mu_G = \mu_G^0 + RT \ln \pi \quad (\text{V.8})$$

Avec μ_G^0 potentiel chimique standard.

Puisque le système est à l'équilibre, on peut écrire :

$$RT \ln \frac{P_0}{P} dn = \gamma dS \quad (\text{V.9})$$

Si on désigne par V_m le volume molaire du liquide, il vient :

$$dn = \frac{dV}{V_m} = \frac{x}{2V_m} dS \quad (\text{V.10})$$

L'équation (V. 9) devient alors :

$$RT \ln \frac{P_0}{P} \frac{x}{2V_m} dS = \gamma dS \quad (\text{V.11})$$

Soit encore :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_m}{RTx} \quad (\text{V.12})$$

C'est l'expression de la relation de KELVIN, pour une surface convexe. Pour une surface concave, on utilise la même équation, mais le rayon doit être considéré comme négatif.

II.2. Cas particulier d'un ménisque quelconque avec un angle de contact θ non nul

L'expression (V.11), se généralise pour un ménisque de forme quelconque qui ne mouille pas parfaitement la paroi, figure (V.5)



Figure V.5 : Ménisque concave de forme quelconque dans un capillaire cylindrique

Le rayon r du capillaire, est relié au rayon x du ménisque par la relation :

$$\frac{r}{x} = \cos \theta \quad (\text{V.13})$$

L'expression de KELVIN devient dans ce cas :

$$\text{Ln} \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_m}{RT r} \cos \theta \quad (\text{V.14})$$

Si le ménisque a un rayon moyen r_k , dit rayon de KELVIN, l'équation (V.14) se généralise :

$$\text{Ln} \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_m}{RT r_k} \cos \theta \quad (\text{V.15})$$

Ce rayon, de KENVIN est lié aux rayons de courbures principaux du ménisque par la relation.

$$\frac{2}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (\text{V.16})$$

A partir des équations (V.15) et (V.16), on aboutit à l'équation de YOUNG et de LAPLACE, le ménisque sphérique, s'obtient en écrivant :

$$\text{Ln} \frac{P}{P_0} = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{V.17})$$

$$r_1 = r_2 = r_k = x \quad (\text{V.18})$$

Si le ménisque est cylindrique, on écrit :

$$r_1 = r \text{ et } r_2 = \infty \quad (\text{V.19})$$

D'où :

$$r_k = 2r \quad (\text{V.20})$$

La relation de KELVIN s'écrit alors :

$$\text{Ln} \frac{P}{P_0} = -\frac{\gamma V_m}{RT r} \cos \theta \quad (\text{V.21})$$

II.3. Cas des pores non cylindrique

Beaucoup d'autres considèrent que les pores à la surface du solide sont cylindriques; de ce fait, l'équation de KELVIN peut être écrite sous la forme:

$$\frac{r}{2} = -\frac{\gamma V_m}{RT \text{Ln} \frac{P}{P_0}} \cos \theta \quad (\text{V.22})$$

Cette formule n'est qu'un cas particulier de la forme générale suivante :

$$\frac{dV}{dS} = - \frac{\gamma V_m}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \cos \theta \quad (\text{V.23})$$

V : volume des capillaires par gramme de solide

S : surface de leur paroi par gramme de solide c'est la surface spécifique interne.

dV/dS , représente un rapport volume, surface de capillaire pouvant donner lieu à la condensation capillaire à la pression relative P/P_0 dans le cas des pores cylindriques ; ce rapport est évidemment égal à $x/2$.

Dans le cas des pores non cylindriques de formes différentes, on peut trouver un rapport entre le rayon déterminé par la formule de KELVIN et les paramètres qui caractérisent la structure particulière [2].

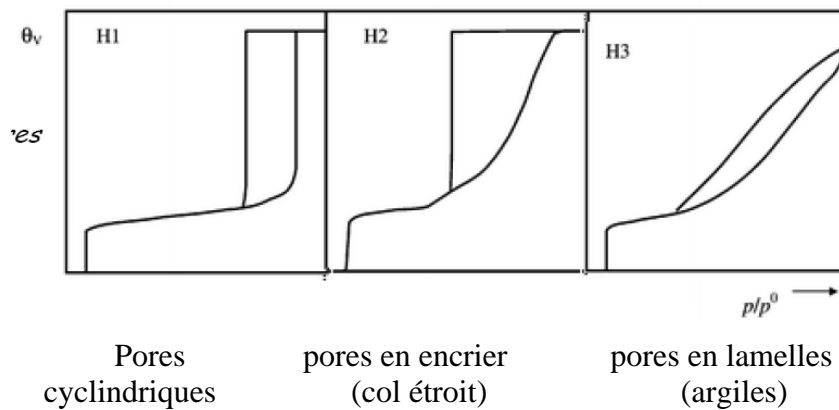


Figure V.6 : Les différentes formes des pores

III. Méthodes de détermination de la porosité

III.1. Détermination du volume total des pores

Deux méthodes permettent de calculer le volume des pores :

III.1.1. L'équation de GURVITCH

Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable seule la quantité adsorbée dans les pores est considérés.

Soit X_{\max} , la quantité de gaz adsorbée, pour remplir tous les pores.

d: densité du gaz liquéfié (adsorbat)

V_p : volume total des pores

$$V_p = \frac{X_{\max}}{d_l} \quad (\text{V.24})$$

Cette équation n'est valable que si les molécules de l'adsorbat sont suffisamment petites pour pouvoir pénétrer dans les pores de l'adsorbant, il est intéressant de remarquer que si on utilise des gaz ayant des diamètres moléculaires différentes il est possible d'avoir une idée correcte de la distribution des pores.

III.1.2. Détermination du volume « réel » des pores

Cette méthode a l'avantage de tenir compte de la surface externe et d'avoir un volume de pores plus correct.

On définira la porosité du solide :

$$\alpha = 1 - \frac{d_a}{d} = \frac{V_1 - V_2}{V - V_2} \quad (\text{V.25})$$

$$d_a : \text{densité apparente du solide} = \frac{m}{V_1 - V_2} = \frac{m}{V_p} \quad (\text{V.26})$$

$$d : \text{densité réelle} = \frac{m}{V - V_{\&}} \quad (\text{V.27})$$

V_1 : volume libre de l'ampoule

V_2 : volume du mercure

V_p : volume des pores dans le solide

III.2. Détermination de rayon de pores

III.2.1. Equation de KELVIN

On peut obtenir également le rayon des pores en appliquant l'équation de KELVIN pour un ménisque concave, il faut remarquer que cette équation doit être appliquée à la partie boucle d'hystérésis correspondant à la désorption, en admettant que l'angle de vidange θ_r du pore est nul l'équation devient :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V}{RT_r r} = - \frac{2M\gamma}{d_L RT_r} \quad (\text{V.28})$$

P : pression du début de désorption dans un pore de r

d_L : densité du liquide liquéfié

γ : tension superficielle à T

T_r : température réelle

M : masse moléculaire du gaz adsorbé

III.2.2. Méthode simple

Admettons de même que tous les pores sont cylindriques de profondeur moyenne L et de rayon moyen r, à partir de l'équation de GURVITCH

$$\frac{V_p}{S} = \frac{\pi r^2 L}{2\pi r L} = \frac{r}{2} \quad (\text{V.29})$$

$$r = \frac{2V_p}{S} \quad (\text{V.30})$$

En pratique cette équation est loin d'être rigoureuse, les approximations concernant la forme, la longueur et surtout leurs mêmes dimensions sont loin d'être vérifiées expérimentalement.

Références bibliographiques

[1] Françoise rouquerol et al., texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P1050.

[2] Sing K.S.W., Gregg S.J., Adsorption, surface area and porosity, acad. Press, 1961

CHAPITRE VI

LES EQUILIBRES DE CHIMISORPTION

I. Introduction

L'adsorption chimique (ou chimisorption).

Dans le processus de chimisorption, l'adsorbat se lie généralement à l'adsorbant par le biais de liaisons covalentes ou ioniques. Ces forces sont de courtes portées et souvent attractives (sauf la force d'échange due au principe d'exclusion de Pauli qui est répulsive). Elles découlent essentiellement d'effets quantiques. Par exemple, les liaisons covalentes proviennent de la délocalisation du mouvement d'un ou plusieurs électrons à l'intérieur d'une molécule [1]. En outre, selon [2], une molécule est adsorbée chimiquement si sa structure électronique est perturbée de façon *significative* par le processus d'adsorption. D'ailleurs, selon ce même auteur, il n'est pas toujours possible de distinguer la physisorption de la chimisorption en raison de distorsions et de variations d'intensités dans les liaisons au cours du processus d'adsorption. L'énergie impliquée dans l'adsorption chimique est plus grande que celle impliquée dans l'adsorption physique et comparable aux énergies des réactions chimiques, soit plus de 80 kJ mole^{-1} [3]. L'adsorption chimique nécessite souvent une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible. Une seule couche de molécules adsorbées peut être formée au cours de ce processus. La chimisorption se manifesterait dans les nanofibres de carbone selon [4].

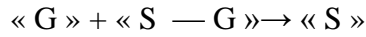
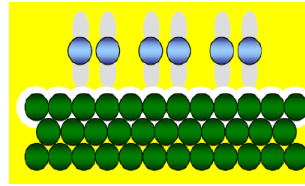
Finalement, il advient que l'énergie d'adsorption soit plus élevée que celle des liaisons internes de l'adsorbat, de sorte qu'il peut y avoir une fragmentation de l'adsorbat (adsorption dissociative).

II. Modèle thermodynamique de la chimisorption

On considère que le gaz « G » se fixe sur un site « S » de la surface du solide pour donner un composé binaire « G-S » [5, 6].

Le modèle thermodynamique le plus approprié pour décrire le phénomène est alors celui d'une solution du composé binaire « G-S » et des sites d'adsorption fixes « S » et des particules de gaz « G ».

Le processus de chimisorption est alors analogue à un équilibre chimique :



Où « $G-S$ », est un site superficiel occupé par une molécule adsorbée. Cet équilibre est régit par la loi d'action de masse :

$$K_{am} = \frac{[G-S]}{[G][S]} \quad (\text{VI.1})$$

La variance du système égale deux (2).

La concentration superficielle du composé binaire ($G-S$) qui est liée à la quantité de gaz adsorbée (G), est une fonction de la pression et de la température (deux variables d'état), ce qui confirme l'expérience. Par ailleurs, la solution du composé binaire « $G-S$ » et des sites d'adsorption fixes « S » peut être considérée comme une solution idéale si l'on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les sites libres à la surface du solide et les sites occupés

III. Résultats expérimentaux des équilibres de chimisorption

La quantité de gaz fixée par le solide peut être exprimée par son volume à l'état gazeux ramené aux conditions normales, par unité de masse de l'adsorbant. Comme le gaz est chimisorbé en monocouches à la surface du solide, on exprime le plus souvent la quantité adsorbée par la fraction de remplissage (θ_t) à l'instant t :

$$\theta_t = \frac{\text{surface couverte à l'instant } t}{\text{surface totale du solide}} \quad (\text{VI.2})$$

A l'équilibre, au bout d'un temps théoriquement infini, cette fraction sera notée $\theta_\infty =$ surface couverte à l'instant t .

$$\theta_\infty = \frac{\text{Quantité adsorbée à l'instant } t}{\text{Quantité maximale de gaz que peut fixer le solide}} \quad (\text{VI.3})$$

Cette définition reste valable même si on ne fait pas l'hypothèse de la monocouche. Graphiquement, on représente les équilibres d'adsorption par les isothermes et les isobares.

III.1. Isothermes de chimisorption

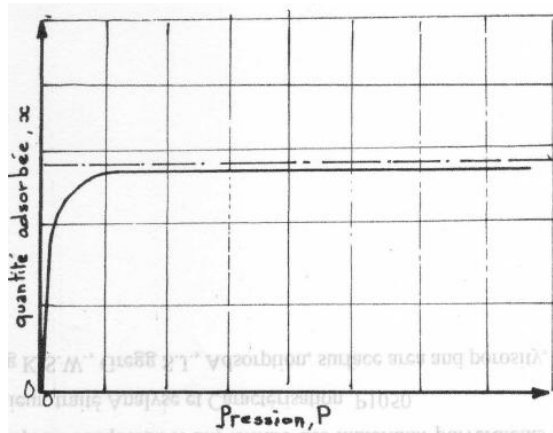


Figure VI.1: Allure générale d'une isotherme de chimisorption.

La figure donne l'allure générale d'une isotherme de chimisorption. On remarque qu'elle est comparable à l'isotherme de type I, comme en physisorption, la chimisorption se limitant à la formation d'une couche monomoléculaire.

L'affinité entre l'adsorbat et la surface du solide étant considérable, le degré de recouvrement de la surface (θ_t), est grand, même aux faibles pressions ; par suite, le début de l'isotherme est très raide. La portion de plateau signifie que la monocouche est complète.

Remarquons que l'isotherme de Langmuir (type I), implique que la chaleur d'adsorption doit être indépendante du taux de recouvrement de la surface ce qui n'est pas toujours le cas. Une telle chimisorption ne se rencontre que rarement en pratique. Aussi, il est nécessaire d'examiner les résultats d'une étude expérimentale pour vérifier s'ils se conforment à l'équation que l'on se propose pour décrire le processus. Si on admet qu'il existe diverses catégories de sites auxquelles correspondent des chaleurs d'adsorption différentes, et que la distribution de ces sites suit la loi de BOLTZMAN, le processus de chimisorption peut être décrit à l'aide de la loi de Freundlich. De même quand la chaleur diminue linéairement, quand le taux de recouvrement augmente, on peut utiliser l'équation de TEMKIN pour décrire le processus.

III.2. Forme des isobares

Quand on examine l'adsorption d'un gaz dans un domaine de température assez large, on obtient souvent des isobares ayant l'allure de la figure (VI.2), on remarque que l'adsorption paraît augmenter avec l'augmentation de la température [7].

La partie A-B représente une adsorption physique qui décroît naturellement avec l'augmentation de la température. Au point B, la température étant suffisamment élevée, a lieu le processus de chimisorption, cependant la vitesse de la réaction n'est pas assez grande pour que l'équilibre soit atteint pendant la durée de l'expérience. La partie B-C représente un « faux équilibre ». Au point C, la température est suffisante pour que l'équilibre soit atteint. Si on augmente encore la température, il y aura rupture des liaisons chimiques entre l'adsorbat et la surface du solide.

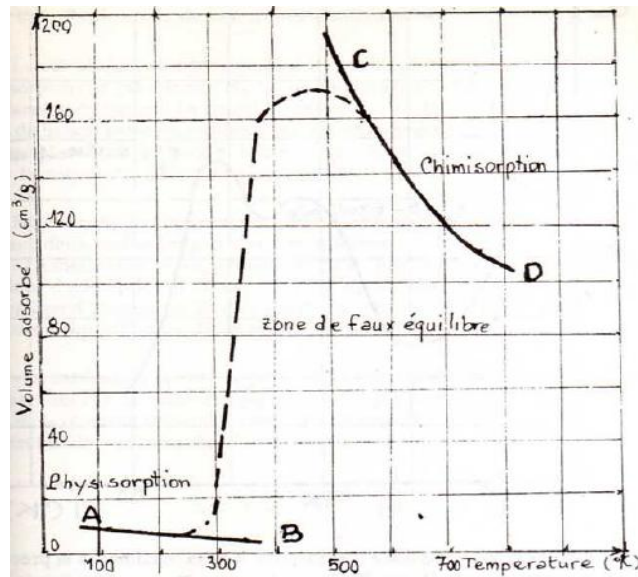


Figure VI.2 : Isobare d'adsorption de H₂ sur MnO₂, Cr₂O₃, à 185 mm Hg d'après [7].

Le processus de chimisorption étant exothermique, d'après la loi de LE CHATELIER, dv/dT , doit être négatif, ce qui est vérifié dans la zone des hautes températures et sur la courbe retour.

IV. Chaleur d'adsorption

S'il y a adsorption spontanée du gaz, le processus sera nécessairement accompagné d'une diminution d'énergie libre, $\Delta G < 0$

L'entropie devant également diminuer puisque le gaz perd sa mobilité

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{VI.4}$$

Il en résulte que, généralement, l'enthalpie, ΔH est négative : le processus est donc exothermique. Il faut également remarquer qu'une adsorption endothermique est également possible, comme cela a déjà été décrit.

IV.1. Evaluation des chaleurs d'adsorption

Deux méthodes peuvent être utilisées (voir le détail dans le chapitre III):

- ✓ La méthode directe, par calorimétrie : elle permet de déterminer la chaleur d'adsorption d'un gaz ou d'un liquide par un solide ; soit par la technique d'immersion du solide dont on veut mesurer la surface, ou par mesure calorimétrique d'adsorption du gaz.
- ✓ La méthode indirecte : à partir des isothermes d'adsorption ; dans la plupart des cas, la chaleur dégagée ne varie pas de façon linéaire en fonction de la quantité adsorbée, il est alors nécessaire de définir une « chaleur différentielle » instantanée : Δh_{diff}

$$\Delta H_{diff} = - \left(\frac{dQ}{dX} \right) M \quad (IV.5)$$

Où : ΔQ est la quantité de chaleur dégagée pour une quantité d'adsorbat X, et M, masse moléculaire du gaz. Si le processus d'adsorption est réversible l'équilibre gaz adsorbé = gaz désorbé, devient comparable à l'équilibre liquide = vapeur, et à la température T ; on obtient l'équation de Clausius Clapeyron :

$$\frac{d \ln P}{dt} = \frac{\Delta h_v}{RT^2} \quad (IV.6)$$

Où Δh_v représente la chaleur molaire de désorption qui est égale à $-\Delta H_{diff}$. En admettant que ΔH_{diff} est constante dans l'intervalle $((T_1 - T_2))$, cela est plausible si ΔT est assez petit, de 5 à 10°C, on peut écrire :

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta h_{diff}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (IV.7)$$

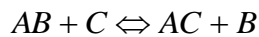
Généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante. Mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une lorsque le degré de recouvrement (θ) de la surface augmente, l'adsorption devient plus difficile à cause d'une répulsion latérale croissante occasionnée par la forte polarité des liaisons chimiques entre les atomes adsorbés et le substrat.

IV.2. Adsorption activée

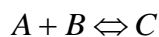
Cette forme d'adsorption n'est réalisée qu'après une activation préalable du système. L'adsorption activée exige une certaine consommation d'énergie (activation), qui par la suite, est cependant restituée en excédent sous l'effet de l'adsorption.

Habituellement, l'adsorption chimique est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de l'adsorption chimique, elle peut se produire sans énergie d'activation :

Une réaction de substitution de type :



Se caractérise souvent par une énergie d'activation. Une réaction d'addition du type :



Peut se produire rapidement sans aucune activation

De plus, l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire de l'adsorption physique.

L'adsorption activée se distingue de l'adsorption habituelle (non activée), par le caractère de sa cinétique. En l'absence d'énergie d'activation, l'adsorption se déroule très rapidement, de telle sorte que pratiquement l'équilibre entre l'adsorbant et la phase gazeuse est établi instantanément. Plus la température est basse et plus l'équilibre est atteint rapidement. Dans le cas où l'adsorption est activée, l'équilibre s'établit lentement. L'adsorption se produit avec une vitesse mesurable et d'autant plus rapide que la température est élevée.

Au début de l'étape d'adsorption et tant que le recouvrement de la surface est faible, nous avons pour la vitesse, l'adsorption :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \chi \frac{s \cdot N^*}{\sqrt{2\pi M kT}} P \quad (\text{IV.8})$$

N : est le nombre des molécules identiques adsorbées.

N^* : le nombre total des centres d'adsorption (par unité de surface)

s : la surface effective d'une molécule adsorbée

M : la masse molaire ; P : la pression du gaz ; T : la température absolue.

k : constante de Boltzmann.

Le facteur χ se présente comme la probabilité, pour qu'une molécule gazeuse, après avoir frappé un centre d'adsorption de la surface, y reste fixée.

Pour l'adsorption non activée, on pose $\chi = 1$

Pour l'adsorption activée, on pose $\chi = \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$; E : énergie d'activation, ce facteur χ caractérise l'adsorption activée ; c'est l'existence de ce facteur dans la formule cinétique qui est le seul critère de l'adsorption activée.

Dans de nombreux cas, la chimisorption n'est pas activée initialement (quand le taux de recouvrement est assez bas), l'adsorbat se fixant d'abord sur les sites actifs, ce qui ne nécessite pas d'énergie d'activation ; ensuite, quand le taux de recouvrement augmente, la chimisorption devient activée.

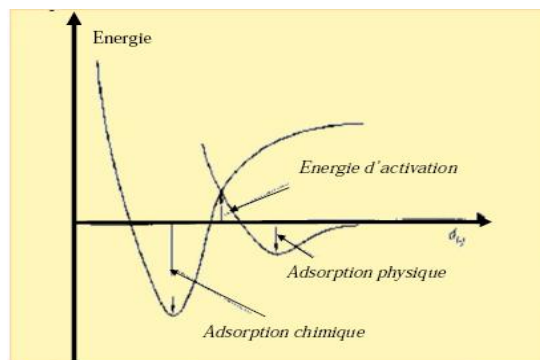


Figure VI. 3: Diagramme d'énergie d'activation d'un système gaz/solide

V. Théorie de LANGMUIR sur la chimisorption

L'isotherme de type I, décrit une adsorption en couches monomoléculaires il est donc naturel de faire appel au modèle de Langmuir pour décrire une chimisorption.

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour les gaz. L'isotherme de Langmuir peut être déduite par plusieurs approches différentes : une approche cinétique, thermodynamique, ou basée sur la mécanique statique.

V.1. Raisonnement cinétique

V.1.1. Théorie de Langmuir : Adsorption dissociative

Ce type d'adsorption, il s'agira d'étudier ici l'adsorption dissociative du point de vue cinétique. La molécule d'adsorbat se rapproche de la surface du solide pour donner d'abord, une physisorption et ensuite une chimisorption, après dissociation en deux ou plusieurs fragments : exemple : chimisorption de H_2 sur une surface métallique (figure VI.4)

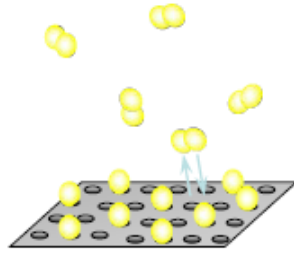


Figure VI.4 : Modèle de fixation possible lors de l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption dissociative, les équations donnant les vitesses d'adsorption et de désorption se compliquent du fait que l'adsorption requiert, deux (ou plusieurs) sites voisins simultanément libres, et la désorption deux (ou plusieurs) sites voisins simultanément occupés.

Pour une dissociation de la molécule en deux fragments, on aboutit à l'équation :

A l'équilibre, $V_{adsorption} = V_{désorption}$

$$\overrightarrow{k}_{H_2} P_{H_2} (1 - \theta_{H_2})^2 = \overleftarrow{k}_{H_2} \theta_{H_2}^2 \quad (VI.9)$$

$$\theta_i = \frac{(aP)^{\frac{1}{2}}}{1 + (aP)^{\frac{1}{2}}} \quad (VI.10)$$

V.1.2. Chimisorption de mélange de gaz dans le modèle de Langmuir

Lorsque la phase gazeuse renferme plusieurs constituants chacun d'eux est moins adsorbé que lorsqu'il se trouvait seul ; les gaz se gênent mutuellement.

- **Cas de deux gaz A et B**

L'isotherme de l'adsorption de deux gaz sur la même surface a une importance considérable pour l'étude de la cinétique d'une réaction chimique entre deux substances. On supposera que les sites d'adsorption sont concurrentiels pour les deux gaz. C'est-à-dire qu'il n'existe pas d'affinité particulière du gaz A ou B pour les sites d'adsorption. Chaque gaz possède une vitesse d'adsorption et de désorption propre.

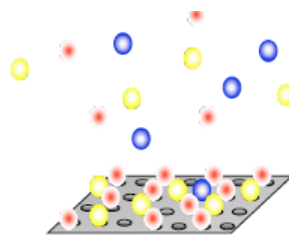
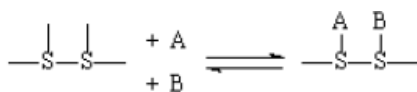


Figure VI.5 : Modèle de fixation possible lors de l'adsorption

Pour le gaz A :

$$V_{adsorption} = a'_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (VI.11)$$

$$V_{désorption} = b'_A \theta_A \quad (VI.12)$$

a'_A et b'_A sont des facteurs tenant compte du coefficient d'efficacité et de l'énergie d'activation de chimisorption et de désorption ; P_A étant la pression partielle du gaz A. de même pour le gaz B :

$$V_{adsorption} = a'_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (VI.13)$$

$$V_{désorption} = b'_B \theta_B \quad (VI.14)$$

A l'équilibre, on peut écrire pour le gaz A:

$$V_{adsorption}(A) = V_{désorption}(B) \quad (VI.15)$$

C'est à dire:

$$a'_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = b'_B \theta_B \quad (VI.16)$$

Posons:

$$K_A = \frac{a'_A}{b'_A} \quad (VI.17)$$

$$\text{Il vient: } K_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_A \quad (VI.18)$$

De même, pour le gaz B:

$$K_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_B \quad (VI.19)$$

En divisant ces expressions membre à membre, on obtient :

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A P_A}{K_B P_B} \quad (VI.20)$$

Ce qui donne:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (VI.21)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B + K_A P_A} \quad (VI.22)$$

- Dans **le cas général**, quand le mélange est constitué de i gaz, un raisonnement analogue conduit pour le constituant j , à :

$$\theta_j = \frac{K_j P_j}{1 + \sum K_i P_i} \quad (VI.23)$$

Si le gaz j est dissocié en M fragments, nous pouvons écrire :

Si n_i étant le nombre de fragments auquel le gaz i est dissocié

$$\theta_j = \frac{(K_j P_j)^{\frac{1}{n_j}}}{1 + \sum (K_i P_i)^{\frac{1}{n_i}}} \quad (\text{VI.24})$$

Ces équations sont d'une importance considérable pour l'interprétation des réactions catalytiques hétérogènes mettant en jeu plusieurs substances.

V.1.3. Adsorption non dissociative dans le modèle de Langmuir

Rappelons les principales hypothèses de la théorie de Langmuir (voir chapitre sur l'isotherme de type I, en physisorption) :

- Il se forme une couche monomoléculaire sur la surface du solide
- La surface comporte un nombre bien déterminé et constant de sites d'adsorption uniformément distribués sur la surface du solide chaque site ne pouvant recevoir qu'une seule entité d'adsorbat
- Tous les sites ont même énergie, c'est-à-dire sont thermodynamiquement identiques, ce qui implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.

Langmuir [8], établit, l'équation par le raisonnement cinétique suivant : il considéra que l'adsorption résulte d'un équilibre dynamique entre deux phénomènes : l'adsorption des molécules sur la surface du solide et la désorption de ces molécules.

Adsorption = désorption

L'équilibre est atteint quand la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption. Il s'agit en fait d'une analogie entre, d'une part, l'équilibre entre la condensation et l'évaporation sur la surface d'un solide, et d'autre part, l'équilibre de chimisorption et désorption. On a introduit dans ce cas les énergies d'activation de chimisorption et de désorption (figure VI.6).

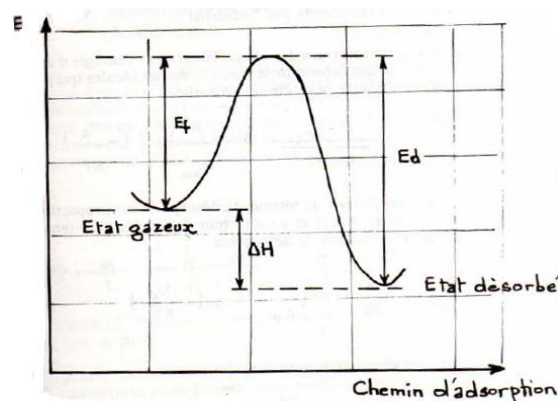


Figure VI.6 : Représentation des différentes énergies

De la figure précédente, on tire :

$$E_{\text{désorption}} = E_{\text{fixation}} + \Delta H$$

La vitesse d'adsorption, à l'instant t , pour un taux de recouvrement $\theta = \frac{n}{n_{\infty}}$ est

proportionnelle :

- Au nombre N_C de chocs des molécules de gaz sur la surface du solide.

$$N_C = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k T}} \quad (\text{VI.25})$$

Cette expression est déduite de la théorie cinétique des gaz. P étant la pression du gaz.

- A un coefficient d'efficacité ou facteur stérique k_e

- A la surface non recouverte par l'adsorbat

- A un facteur de température dans lequel intervient l'énergie d'activation de chimisorption qui détermine la fraction des molécules qui possèdent une énergie suffisante pour être chimisorbée :

$$V_{\text{ads}} = + \frac{dn}{dt} = \frac{P k_e}{\sqrt{2\pi M R T}} \left(1 - \frac{n}{n_{\infty}}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{VI.26})$$

Dans les mêmes conditions, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction couverte $\frac{n}{n_{\infty}}$, et à un facteur de température tenant compte de l'énergie d'activation de

désorption

$$V_{\text{dés}} = - \frac{dn}{dt} = k' \left(\frac{n}{n_{\infty}}\right) \exp\left(-\frac{E'_d}{RT}\right) \quad (\text{VI.27})$$

A l'équilibre, ces deux vitesses sont égales:

$$\frac{P k_e}{\sqrt{2\pi M R T}} \left(1 - \frac{n}{n_{\infty}}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = k' \left(\frac{n}{n_{\infty}}\right) \exp\left(-\frac{E'_d}{RT}\right) \quad (\text{VI.28})$$

En posant:

$$a = \frac{k_e}{k'} \exp\left(\frac{E'_d - E_a}{RT}\right) \sqrt{2\pi M R T} \quad (\text{VI.29})$$

Il vient:

$$\frac{n}{n_{\infty}} = \frac{a P}{1 + a P} \quad (\text{VI.30})$$

Et en posant: $\theta = \frac{n_t}{n_\infty}$, nous avons :

$$\theta_t = \frac{aP}{1 + aP} \quad (\text{VI.31})$$

V.2. Raisonnement thermodynamique

Admettons que l'équilibre de chimisorption est analogue à un équilibre chimique:



La phase gazeuse étant supposée idéale, ainsi que la phase adsorbée. X désignant les fractions molaires, on peut écrire :

$$\frac{X_{G-S}}{X_G x_S} = K_{eq} \quad (\text{VI.32})$$

D'autre part; $P_G = X_G P$

Ou P_G pression partielle du gaz, P la pression totale : pour $P = 1 \text{ atm.}$, il vient $P_G = X_G$ d'où :

$$\frac{X_{G-S}}{X_S P} = K_{eq} \quad (\text{VI.33})$$

Désignons par S_0 le nombre total de sites par unité de surface du solide et par S le nombre de sites libres à l'instant t. le nombre de particules G-S, adsorbées à cet instant sera $S_0 - S$ et la fraction de recouvrement s'écrit :

$$X_S = \frac{S}{S_0} = 1 - \theta_t \quad (\text{VI.34})$$

$$X_{G-S} = \theta_t \quad (\text{VI.35})$$

A l'équilibre:

$$\theta_t = \theta_\infty \quad (\text{VI.36})$$

$$\frac{\theta_\infty}{P(1 - \theta_\infty)} = K_{eq} \quad (\text{VI.37})$$

Ou encore:

$$\theta_\infty = \frac{K_{eq} P}{1 + K_{eq} P} \quad (\text{VI.38})$$

K_{eq} étant une constant, elle est égale à:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (\text{VI.39})$$

Ou ΔG^0 est la variation de l'énergie libre standard.

Soit encore :

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) = K_{eq}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (\text{VI.40})$$

Finalement:

$$\theta_{\infty} = \frac{K_{eq}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) P}{1 + K_{eq}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) P} \quad (\text{VI.41})$$

Résultat semblable à celui obtenu en suivant un raisonnement cinétique.

VI. Modification du modèle de Langmuir (FREUNDLICH, TEMKIN)

VI.1. Modèle de FREUNDLICH

Ce modèle s'appuie sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption en fonction de l'énergie d'adsorption. Cette assertion coïncide avec l'hypothèse formulée par Zeldovitch [9], en étudiant l'isotherme d'adsorption pour une surface hétérogène. L'isotherme auquel il aboutit, après certaines suppositions, est identique à celle obtenue à partir de l'équation de Freundlich.

$$\text{L'expression : } \theta = \frac{aP}{1 + aP} \quad (\text{VI.42})$$

Peut être réécrite sous la forme:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = P \cdot a \quad (\text{VI.43})$$

La surface est subdivisée en plusieurs sites; chaque type de site possédant une chaleur d'adsorption caractéristique. Le modèle de Langmuir est valable pour chaque site séparément.

Les forces de répulsion sont supposées nulles. Chaque site, nous pouvons écrire :

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = P \cdot a_i \quad (\text{VI.44})$$

Si la chaleur d'adsorption Q est le seul paramètre responsable de la variation de a_i , on peut écrire :

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a^* \cdot P \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (\text{VI.45})$$

Ou Q_i est la chaleur d'adsorption pour le site i , a^* un paramètre englobant les autres facteurs, déterminant a_i , en effet :

$$\frac{1}{a} = \frac{K'}{K} (2\pi m RT)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-E_d + E_a}{RT}\right) \quad (\text{VI.46})$$

Avec: $a_i = a^* \cdot \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right)$ (VI.47)

D'ou:

$$\theta_i = \frac{a^* P \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right)}{1 + a^* P \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right)} \quad (\text{VI.48})$$

S'il y a N_i^* sites de nature i , la fraction maximum couverte est :

$$\theta_i = \frac{\sum \theta_i N_i^*}{\sum N_i^*} \quad (\text{VI.49})$$

En combinant les deux équations précédentes et en remplaçant la sommation par l'intégration, on obtient :

$$\theta_i = \frac{\int_0^{\infty} \left[\frac{N(Q) a^* P \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}{\left(1 + a^* P \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)\right)} \right] da}{\int_0^{\infty} N(Q) dQ} \quad (\text{VI.50})$$

Ou: $N(Q)$ est une fonction de Q

Zeldovitch [9] introduisit de plus la supposition suivante :

$$N(Q) = b \exp\left(\frac{-Q}{Q_0}\right) \quad (\text{VI.51})$$

b et Q_0 étant des constants

Une intégration de l'expression de θ n'est pas possible, mais pour des valeurs assez faibles de θ , la solution est :

$$\ln \theta = \frac{RT}{Q_0} \ln P + \text{constante} \quad (\text{VI.52})$$

Que l'on pourrait réécrire sous la forme:

$$\theta = K P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{VI.53})$$

Pour les valeurs intermédiaires de θ cette équation s'accorde correctement avec l'isotherme de Langmuir. D'une façon générale, à l'instant de l'isotherme de Langmuir ce modèle est valable surtout pour les faibles valeurs de θ , ce qui est tout à fait normal, quand nous savons que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont faibles. L'isotherme de Freundlich, malgré ses limites, s'applique cependant dans plusieurs systèmes de chimisorption de gaz sur les métaux ou leurs oxydes [10]

VI.2. Modèle de TEMKIN

Slyng et Frumkin [11], supposèrent que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette supposition est raisonnable pour nombreux systèmes et notamment à faible et moyen taux de recouvrement.

Cette linéarité peut provenir de plusieurs causes différentes :

- La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface.

Cette dépendance linéaire, lors de l'adsorption de l'azote par certains catalyseurs températures élevées, est remarquablement observée, notamment sur des catalyseurs à base de fer.

Si, donc la dépendance de ΔH en fonction de θ est linéaire, on peut écrire :

$$-\Delta H = -\Delta H_0 (1 - \beta \theta) \quad (\text{VI.54})$$

Ou: ΔH_0 est la chaleur initiale d'adsorption

β est le coefficient de linéarité (pente)

En reprenant l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{K^0_{eq} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) P}{1 + K^0_{eq} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) P} \quad (\text{VI.55})$$

Remplaçant dans cette dernière équation ΔH par sa valeur et posons :

$$K^0_{eq} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right) = A \quad (\text{VI.56})$$

IL vient:

$$\theta_{\infty} = \frac{A P \exp\left(\frac{\Delta H_0 \beta \theta}{RT}\right)}{1 + A P \exp\left(\frac{\Delta H_0 \beta \theta}{RT}\right)} \quad (\text{VI.57})$$

Cette dernière équation peut être réécrite de la manière suivante:

$$\frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}} = A P \exp\left(-\frac{\Delta H_0 \beta \theta_{\infty}}{RT}\right) \quad (\text{VI.58})$$

Ou:

$$\ln P = \ln \frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}} - \ln A - \left(\frac{\Delta H_0 \beta \theta_{\infty}}{RT}\right) \quad (\text{VI.59})$$

Dans le domaine de recouvrement moyen, le terme $\ln \frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}}$ est négligeable, et l'on peut écrire :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta H_0 \beta} \ln A P \quad (\text{VI.60})$$

L'isotherme de Temkin est également obtenue à partir de l'étude cinétique de certaines adsorptions.

Toutefois, parmi ces trois modèles, les modèles de Freundlich et Temkin sont ceux qui décrivent le plus souvent les processus de chimisorption ; en effet, le modèle de Langmuir implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement, ce qui est rarement le cas en pratique.

Références bibliographiques

- [1] Lee L.H. and contributors, Fundamentals of Adhesion, Plenum Press, New-York and London, (1991).
- [2] Richard I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and Sons, New-York, (1996).
- [3] Gordon M. Barrow, Physical Chemistry 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. (1996).
- [4] Chambers, A. Park, C. Baker, R.T.K. Rodriguez, N.M. Hydrogen storage in graphite nanofibers, Physical Chemistry B (1998) ;102(22):4253-4256.
- [5] Glasstone, Landler, Eyring, The theory of rate process, Mc Graw Hill (1941).
- [6] Chitour S.E. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, O.P.U. Alger, (1981).
- [7] Soustelle M. Cours de cinétique hétérogène, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne, (1976).
- [8] Langmuir J. Am. Chem. Soc. 40 1361 (1918).
- [9] Zeldovitch j. J. acta. Phys. Chim. U.R.S.S.I. 961, (1935).
- [10] Thomas J.M., and Thomas W.J. ; Introduction to the principles of heterogeneous catalysis ; Academic press, London (1967).
- [11] Slying A. Frumkin A.A. Modèle de Langmuir, monocouche, Acta. Phys. Chim URSS 3, 791, (1935)

CHAPITRE VII

INTRODUCTION A LA CATALYSE HETEROGENE

I. Introduction

Le pot catalytique est probablement l'exemple le plus connu de la catalyse, mais ce domaine de la chimie possède des retombées quotidiennement pour le grand public. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse que ce soit dans le domaine des fibres synthétiques, les médicaments, les additifs alimentaires.

I.1. Découverte

Le terme catalyse fut introduit par Berzélius en 1836 (du grec καταλύειν, qui veut dire dénouer) quand le début du XIX^e siècle fut propice à des études dans ce qui sera ce domaine. Dès 1814 Kirchhoff rapporte l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides, en 1817 Humphry Davy découvre que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz issus du charbon conduit à chauffer à blanc le métal. En 1824 Henry rapporte l'empoisonnement d'un catalyseur : l'éthylène inhibe la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène sur du platine. Il remarque d'autre part l'oxydation sélective dans la réaction entre l'oxygène et un mélange gazeux composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane. En 1845 Grove montre qu'un filament de platine est aussi un bon catalyseur pour la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. En 1871 le procédé Deacon, utilisé pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore est développé, il utilise un catalyseur à base de brique en argile imprégnée de sels de cuivre. Peu de temps après, en 1877, Lemoine démontre que la décomposition de l'acide iodique en hydrogène et iode atteint le même point d'équilibre à 350°C que la réaction soit menée avec ou sans catalyseur (platine). Cette propriété est confirmée deux ans plus tard par Bertholet avec l'estérification des acides organiques et l'hydrolyse des esters dont l'équilibre de réaction reste semblable avec ou sans catalyseur.

II. Catalyseur

En chimie, un **catalyseur** est une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation. Quand un catalyseur est

utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent uniquement sur des produits déterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif; S'il la ralentit, il est dit négatif [1].

Les catalyseurs sont beaucoup utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent énormément la production des produits tout en minimisant les coûts de production. Dans la nature et en biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Il s'agit des enzymes.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du dispositif et n'a par conséquent aucun effet sur la constante d'équilibre.

II.1. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels

Toutes les réactions catalysées doivent être possibles spontanément, c'est-à-dire que l'énergie libre de la réaction est négative, le catalyseur accélère donc l'établissement d'un équilibre, qui sans lui se fait à une vitesse lente [2].

Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus de catalyseur, Pendant longtemps la théorie du composé intermédiaire a été confrontée à celle de l'adsorption. Pour VANT HOFF l'accélération des réactions seraient due à l'accroissement de la concentration locale des réactifs adsorbés sur le catalyseur, cette hypothèse n'a pas été confirmée. Les théories vraisemblables de TAYLOR admettent que les centres actifs sont les zones d'irrégularité cristalline .Pour BALANDIN, les centres actifs se situeraient sur les zones régulières !

La théorie électronique de la catalyse est venue mettre un point final à toutes ces hypothèses, cette théorie est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des électrons des couches externes, électrons que l'on rend responsable des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface catalytique [2].

A côté de la catalyse homogène, ou le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, et la catalyse hétérogène ou le catalyseur appartient à une phase différente, il existe d'autres genres de catalyse (homogène et hétérogène) particulières, telle que la catalyse par les polymères, la catalyse par les enzymes, et la catalyse dans le cosmos.

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs - réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction.

Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique, le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui-même. La théorie électronique annoncée plus haut permet d'interpréter une grande partie des réactions catalytiques.

Les principes directeurs de la catalyse concernant deux grandes notions sont : la « sélectivité » et « l'activité » du catalyseur.

II.1.1. L'activité catalytique :

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée.

Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères.

OSTWALD permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C} \quad (\text{VII.1})$$

A : Activité catalytique ; K : constante de vitesse ; C : la concentration du catalyseur.

D'une façon générale, elle s'exprime par la relation

$$A = RT \frac{\text{Log } V_c}{\text{Log } V} \quad (\text{VII.2})$$

V_c et V Vitesse des réactions catalysée et non catalysée.

On exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique.

$$A = \frac{R}{Q} \cdot 100 \quad (\text{VII.3})$$

R : rendement pratique du produit final.

Q : quantité de catalyseur utilisé.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

Cinétiquement : l'activité mesure des vitesses de réaction = f (T, concentrations) [3].

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{S_{BET} \cdot t} \text{ (mole.m}^{-2} \cdot \text{temps}^{-1}) \quad (\text{VII.4})$$

Ou

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{m_{cat} \cdot t} \text{ (mole.kg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}) \quad (\text{VII.5})$$

Industriellement : l'activité mesure le nombre de rotations (turnover), **TON**

La variation de la surface spécifique d'un catalyseur doit être normalisée, l'activité est donc déterminée en terme de fréquence ou vitesse de rotations (TOF, mesure de **l'activité spécifique**) [3].

$$TOF = \frac{\left(\frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{V_{cat} \cdot t} \right)}{\frac{n_{cat}}{V_{cat}}} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{n_{cat} \cdot t} \text{ (temps}^{-1}) \quad (\text{VII.6})$$

$$TON = TOF \times t_{vie_catalyseur} \quad (\text{VII.7})$$

- **TOF**, 10^{-2} - 10^2 s⁻¹ (enzymes : 10^3 - 10^7 s⁻¹)
- **TON**, 10^6 - 10^7

II.1.2. La sélectivité :

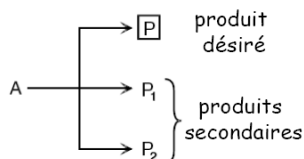
Un catalyseur sélectif va faciliter la production du produit désiré comparer aux produits secondaires. A titre d'exemple, lorsque on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O ;

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables [2].

Sélectivité SP (%) : fraction du réactif A converti en produit voulu P

Exemples : [3].

1°/réactions parallèles



$$S_p = \frac{\left(\frac{n_p}{V_p} \right)}{\frac{n_{A,0} - n_A}{V_A}} = \frac{n_p V_A}{(n_{A,0} - n_A) V_p} \quad (\text{VII.8})$$

vi : coefficient stoechiométrique,

2°/ réactions séquentielles



II.1.3. Stabilité : résiste à la désactivation

La stabilité nous renseigne sur l'obtention des propriétés du catalyseur en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénération.

Suivant les conditions opératoires, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par :

- Le dépôt du coke sur certains catalyseurs (bouchage des pores).
- Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents actifs.
- Agglomération des sites actifs par frittage.

Stabilité : mesure du taux de désactivation, temps de vie

Chimique ; thermique ; mécanique

II.1.4. Morphologie :

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition.

Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles [2].

II.1.5. Résistance thermique :

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique [2].

II.1.6. Régénérabilité :

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénération, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.

II.1.7. Reproductibilité :

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle de laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables

II.1.8. La durée de vie : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction.

II.1.9. Prix :

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents en ce qui concerne le prix.

II.2. Mécanisme type

Le catalyseur réagit le plus souvent avec un ou plusieurs réactifs pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur. Ci-dessous, un schéma typique de réaction entre deux composés A et B donnant un produit D en présence d'un catalyseur C [1].



Bien que le catalyseur (C) soit consommé dans la réaction (1), il est régénéré par la réaction (4). Le bilan général de la réaction est par conséquent bien $A + B \rightarrow D$

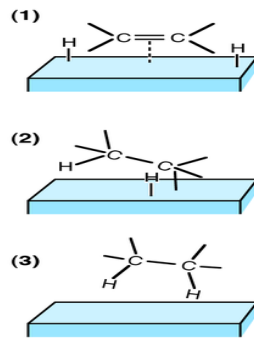


Figure VII.1 : Hydrogénation d'un lien C=C sur un lit catalyseur :

- (1) Les réactifs sont adsorbés sur la surface du catalyseur et H₂ est dissocié.
- (2) Un atome H se lie à l'un des atomes C. L'autre atome C est attaché à la surface.
- (3) Un deuxième atome C se lie à un atome H. La molécule s'éloigne de la surface.

II.3. Catalyse et énergie de réaction

Un catalyseur fonctionne en donnant la possibilité d'un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses. Ainsi, dans le cas d'une réaction bimoléculaire simple de type A + B, l'état de transition est remplacé par un intermédiaire réactionnel de plus basse énergie, accompagné par deux états de transition, eux-mêmes de plus basse énergie. L'effet de ce changement est que plus de collisions moléculaires ont l'énergie indispensable pour atteindre l'état de transition. Ainsi, un catalyseur permet d'effectuer des réactions qui, quoique thermodynamiquement faisables, étaient cinétiquement impossibles, ou nettement plus lentes. En clair, un catalyseur abaisse l'énergie d'activation d'une réaction.

Un catalyseur ne peut pas rendre envisageable une réaction énergétiquement défavorable, pas plus qu'elle ne peut déplacer l'équilibre final. La réaction et la réaction inverse sont aussi catalysées (principe de microréversibilité). L'enthalpie libre de la réaction est inchangée [1].

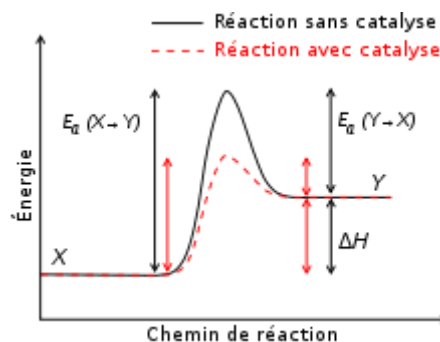


Figure VII.2 : Effet d'un catalyseur positif sur l'énergie d'activation d'une réaction

Effet d'un catalyseur positif sur l'énergie d'activation d'une réaction : elle est plus faible et la vitesse de réaction augmente.

II.4. Intérêt économique

De nombreuses réactions industrielles sont catalysées pour éviter des réactions parasites, pour augmenter le rendement de production horaire et opérer à des températures moins élevées ce qui permet de réduire les coûts de production.

Dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former.

Voici quelques exemples de réactions industrielles :

III. Catalyse

La **catalyse** est l'action d'une substance nommée catalyseur sur une transformation chimique dans l'objectif de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est généralement en quantité bien plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable aisément du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

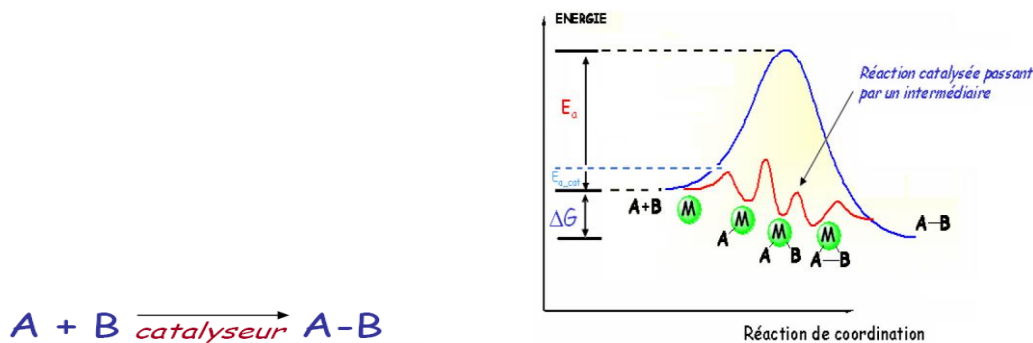


Figure VII.3: Profil de l'énergie d'activation pour une réaction chimique [3].

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

- **catalyse homogène**, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (fréquemment liquide);
- **catalyse hétérogène**, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide);
- La **catalyse enzymatique** est un cas spécifique où le catalyseur est une enzyme, mais elle entre facilement dans les deux catégories suscitées.

La catalyse peut être aussi classée selon le mécanisme mis en jeu. Ainsi nous pouvons avoir :

- la catalyse acido-basique (générale ou spécifique);
- la catalyse d'oxydo-réduction ;
- la catalyse nucléophile ;
- la catalyse de transfert de phase.

III.1. La catalyse homogène

En catalyse homogène les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase. On retrouve énormément ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs mis en solution dans des solvants catalysés par des complexes eux aussi solubles.

Si, au contraire de la catalyse hétérogène qui sert à séparer le catalyseur aisément, la catalyse homogène ne permet pas séparer le catalyseur tel quel du milieu réaction elle présente d'autres atouts. Une grande reproductibilité d'une synthèse à l'autre, une grande spécificité, une activité à plus basse température et d'un point de vue scientifique une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels.

Catalyseur homogène = métal + ligand

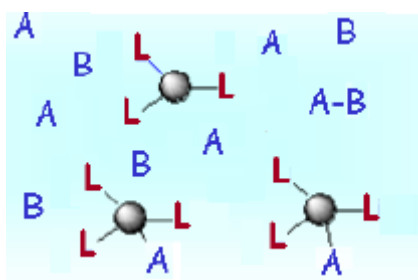


Figure VII.4 : Catalyse homogène [3]

III.1.1. Mécanismes réactionnels

Il est impossible de résumer simplement les mécanismes réactionnels. Cependant il existe dix étapes élémentaires pour les réactions impliquant des organométalliques, qui sont les catalyseurs dans le monde de la catalyse hétérogène. Ces dix étapes élémentaires ne forment en fait que 5 réactions puisqu'on peut avoir une réaction et sa réaction inverse ce qui définit par conséquent deux étapes élémentaires. Toutes ces étapes élémentaires n'apparaissent pas toutes durant un mécanisme réactionnel, simplement certaines d'entre elles ont lieu dans ce qui est un cycle catalytique. Le cycle catalytique est la manière habituelle de

présenter le mécanisme réactionnel. Certains mécanismes ne présentent que 3 étapes élémentaires lorsque d'autres en présentent 8 [1].

Les étapes élémentaires se définissent par trois variables :

- ΔVE : changement du nombre d'électron de valence de l'atome central (généralement un atome métallique)
- ΔOS : changement de l'état d'oxydation de l'atome central
- ΔCN : changement du nombre de coordination

III.2. La catalyse hétérogène :

Dans cette catalyse, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits [4].

Dans *la catalyse hétérogène* : réactifs et catalyseur dans des phases différentes :

Catalyseur solide réactifs gazeux, liquides ou en solution ;

Représente $\approx 95\%$ des procédés industriels (facilité de séparation) ;

Catalyseur hétérogène = métal (oxyde) + support (+ promoteur)

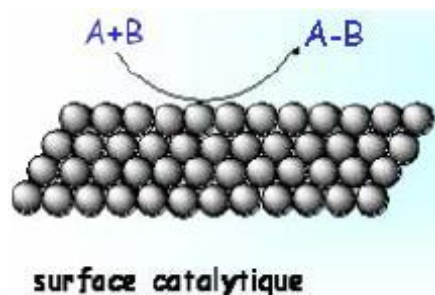


Figure VII.5: Catalyse hétérogène [3].

III.2.1. Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène : [2].

Pour pouvoir comprendre le mode d'action de la catalyse, il est nécessaire d'expliquer le mécanisme élémentaire électronique qui se situe à l'interface gaz- solide.

L'adsorption des réactifs et la désorption des produits constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène.

III.2.2. Mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène

BALANDIN considère que dans une réaction catalytique hétérogène il y a six étapes consécutives, il admet que les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction (Figure VII.6).

- 1)- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2)- L'orientation des molécules réagissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur.
- 3)- L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur.
- 4)- La réaction chimique entre les molécules adsorbées.
- 5)- La désorption des produits de la réaction.
- 6)- La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Les étapes 1 et 5 et 6 sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de Fick [5], alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique [6]. (Voir Figure. VII.6)

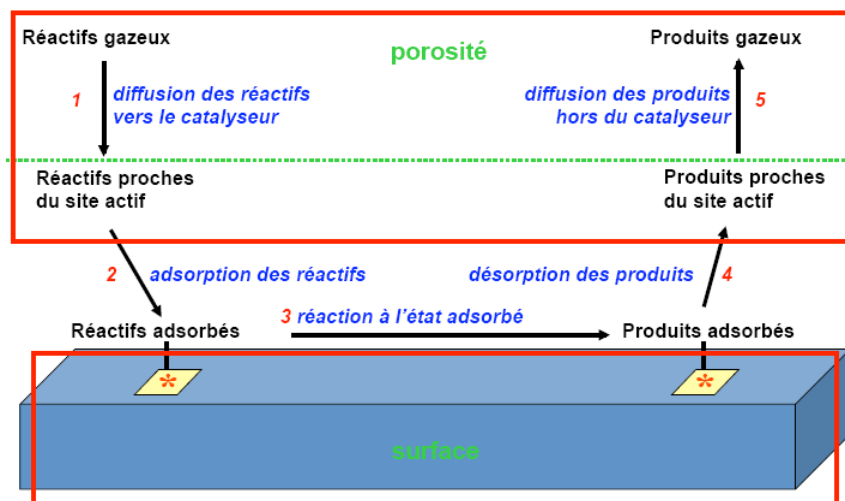


Figure VII.6: Schéma du mécanisme réactionnel [7]

1. La diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules des réactifs disparaissent le plus vite, donc c'est à cet endroit que leur concentration est la plus faible. Les lois de Fick de diffusion permettent de calculer le flux des molécules de réactifs.

En pratique, les grains des catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, donc on distingue deux diffusions : extragranulaire et intragranulaire.

a- La diffusion extragranulaire :

Le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain, ce film est appelé couche limite et s'oppose au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de la concentration selon la loi de Fick, le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnel à la différence de concentration ($C_h - C_s$), où C_h : concentration du fluide en phase homogène C_s : concentration à la surface externe du catalyseur .

b- Diffusion intragranulaire :

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet aux molécules de réactif d'accéder à la surface interne, elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur : diffusion moléculaire ou diffusion de KNUDSEN si le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules [8].

2. L'adsorption des réactifs :

Lorsque les réactifs arrivent au voisinage de la surface du catalyseur, ils réagissent avec la surface catalytique en s'adsorbant pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives .Ces espèces réactives réagissent entre elles suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique.

Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes : adsorption physique et adsorption chimique [9].

a- Adsorption physique :

Les forces mises en jeu pour attirer les molécules vers la surface du catalyseur sont de type de Vander –Waals. Elles se caractérisent par une chaleur d'adsorption plus faible.

b- Adsorption chimique :

Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes du même type que celles qui lient entre les atomes d'une molécule. Elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

3. La transformation des espèces adsorbées :

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique en déroule.

4. Désorption des produits :

Les produits de la réaction ainsi formés doivent quitter la surface catalytique pour laisser place aux réactifs de s'adsorber. La désorption est un phénomène inverse de l'adsorption.

III.3. Classement selon le type de réaction activée [1].

III.3.1. Catalyse acido-basique

Dans ces réactions, le catalyseur est un acide ou une base. On peut distinguer deux cas, selon que la réaction est accélérée par l'ensemble des acides (respectivement l'ensemble des bases) (catalyse générale) ou une espèce spécifique (catalyse spécifique).

Catalyse générale

De nombreuses réactions sont catalysées par tous types d'acide et de base. Ainsi, l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool est catalysée par l'ensemble des acides. Le mécanisme passe par la protonation de l'alcool, et fait ainsi apparaître H_2O comme groupe partant.

III.3.2. Catalyse spécifique

Occasionnellement, un acide spécifique sert de catalyseur. Le mécanisme passe alors par une réaction bien spécifique, comme par exemple l'estérification de ce catalyseur.

III.3.3. Catalyse d'oxydo-réduction

Des réactions REDOX peuvent aussi être catalysées. Ainsi, la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}

III.3.4. Catalyse nucléophile

Des réactions de substitution nucléophiles peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium. Dans ce sel, l'ion iodure est particulièrement peu lié au lithium, et est un assez bon nucléophile. L'ion iodure est aussi particulièrement bon nucléofuge. Il sera par conséquent déplacé par le

nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

III.3.5. Catalyse par transfert de phase

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces se trouvant dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par OH⁻ sont réalisables tandis que la base est en phase aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur va transporter l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporter le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse.

IV. Estimer qu'un catalyseur est bon [3].

Importance de la catalyse

- ✓ 80% des procédés chimiques industriels sont catalysés
- ✓ ventes catalyseurs : 12 milliards € (2006)
- ✓ bon catalyseur produit 300 à 2000 fois sa propre valeur
- ✓ catalyse = 50% du CA de l'industrie chimique

Pourquoi les catalyseurs, c'est bien !

- ✓ faire des transformations irréalisables (cinétiquement trop lentes)
- ✓ trouver des transformations en une étape (gain temps, coûts)
- ✓ activer des molécules « inertes » (gaz)
- ✓ stéréosélectivité de la transformation (induction asymétrique)

Propriétés d'un bon catalyseur

- ✓ **activité** : capable d'accélérer les réactions désirées
- ✓ **sélectivité** : accélère uniquement la réaction désirée
- ✓ **stabilité** : résiste à la désactivation

V. Notions sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogène

Les diverses expressions qui vont être présentées se rapportent aux réactions pour lesquelles la transformation des espèces adsorbées impose sa cinétique au processus global ; elles sont basées sur une interprétation des phénomènes selon la théorie de Langmuir-Hinshelwood qui admet que la réaction se produit entre molécules adsorbées d'une manière statistique, ainsi que le traduit l'expression de Langmuir. On se limitera, sur ce point, à un simple rappel des principales expressions cinétiques dans le cas des réactions simples et complexes.

V.1. Cinétique de la catalyse hétérogène : Vitesses des étapes élémentaires

1. Cas d'un gaz faiblement adsorbé

Soit la décomposition d'un composé gazeux A sur la surface d'un catalyseur et supposons que la réaction la plus lente soit le processus d'adsorption. Supposons enfin que la pression du gaz soit très inférieure à sa pression de vapeur saturante.

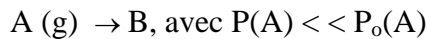


Figure VII.7 : Adsorption d'un composé gazeux A sur la surface d'un catalyseur

$$\text{A l'équilibre, } v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}} \Rightarrow \vec{k} p_A (1 - \theta_A) S = \overset{\leftarrow}{k}_A \theta_A S \quad (\text{VII.9})$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (\text{VII.10})$$

La vitesse de réaction est gouvernée par l'étape la plus lente. De plus, comme la pression est faible, la surface du catalyseur est partiellement et faiblement recouverte :

$$\theta_A = b_A p_A \quad (\text{VII.11})$$

$$V_{\text{réact}} = k \theta_A = -\frac{dp_A}{dt} = k b_A p_A = k p \quad (\text{VII.12})$$

Selon l'isotherme de LANGMUIR :

$$V_{\text{réact}} = \frac{k b_A p_A}{1 + b_A p_A} \text{ puisque } b_A p_A \ll 1 \quad (\text{VII.13})$$

Cette équation se réécrit :

$$-\frac{dp_A}{p_A} = k b_A dt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_i}{p_A} \quad (\text{VII.14})$$

Cette équation est identique à ce que l'on a obtenu pour une réaction d'ordre 1. Ce résultat est compréhensible puisque l'étape limitante est gouvernée par le processus d'adsorption lui-même contrôlé par la pression du gaz. On dira que k est la constante de vitesse de réaction hétérogène d'ordre 1. On connaît beaucoup de réactions de ce type.

➤ Vitesse de réaction à la surface

A l'état stationnaire : $v = v_1 = v_2 = v_3$

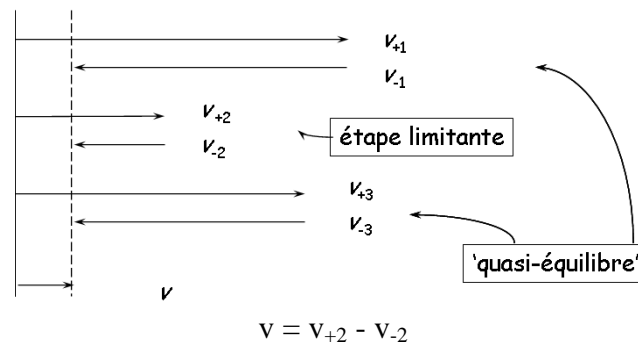
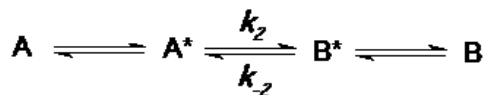


Figure VII.8 : Etat de vitesse de réaction à la surface

2. Réaction monomoléculaire

Ecrire un paragraphe



2.1. Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

Réaction de A* uniforme sur la surface produit B* faiblement lié, désorbe rapidement

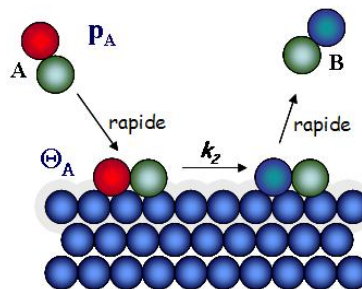


Figure VII. 9 : Mécanisme d'adsorption selon Langmuir-Hinshelwood

a/ Étape limitante : réaction de surface

Vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur

$$V_m = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 S \theta_A = k_2 S \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} = v_{+2} \quad (\text{VII.15})$$

k_2 : cte vitesse de réaction à la surface du catalyseur

b_A : coefficient d'adsorption du gaz A à $T_{\text{réaction}}$

S : surface réelle du catalyseur accessible à A

S est proportionnelle à la masse m, donc pour 1 g de catalyseur :

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = -\frac{dp_A}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (\text{VII.16})$$

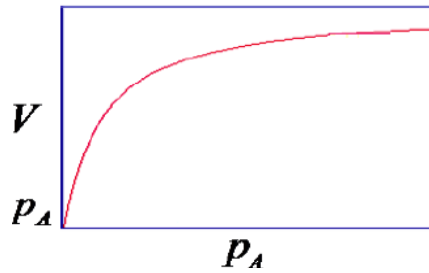


Figure VII.10 : Variation de la vitesse en fonction de la pression

Cas limites : $V = \frac{V_m}{m} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$ (VII.17)

1^{er} cas : gaz faiblement adsorbé : $p_A \ll p_{0A}$

$$b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A \quad (\text{VII.18})$$

$V = k b_A p_A$ réaction d'ordre 1

Les décompositions de :

- l'oxyde nitreux sur l'or : $\text{N}_2\text{O} / \text{Au}$
- l'iodure d'hydrogène sur le platine : HI / Pt
- l'acide formique sur divers catalyseurs : $\text{HCOOH} / \text{SiO}_2, \text{Pt}, \text{Rh}, \dots$
- la phosphine sur la silice : $\text{PH}_3 / \text{SiO}_2, \dots \text{etc.}$

➤ **Influence de la température :**

- sur la constante vitesse k' de la réaction de surface
- sur le coefficient d'adsorption b_A

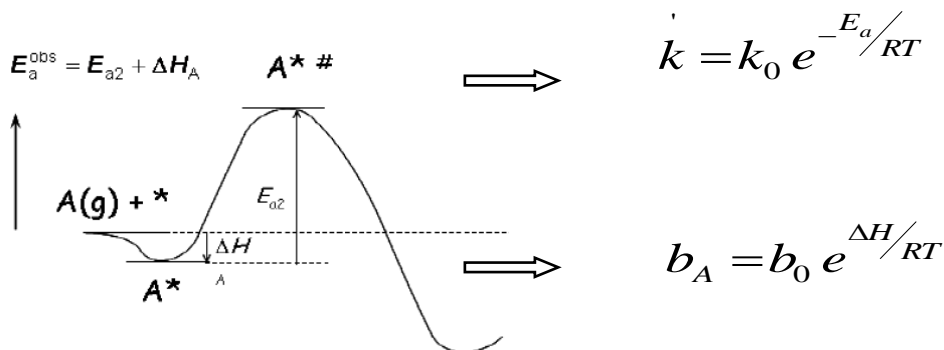


Figure VII. 11 : Variation de l'énergie d'activation

2^{ème} cas : gaz fortement adsorbé

En supposant qu'il n'y a que le réactif, R, qui est fortement adsorbé alors que le produit P ne l'est pas, selon l'isotherme de LANGMUIR, la vitesse de la réaction se résume à

$$V = -\frac{dP_R}{P} = k \frac{b_R P_R}{1 + b_R P_R} \quad (\text{VII.19})$$

La grandeur V représente la vitesse de la réaction. Dans ce cas, la réaction observée ne correspond pas à une réaction simple : l'expression de sa vitesse n'étant pas un simple produit de termes de concentration, elle n'a pas d'ordre caractéristique. On peut cependant vérifier si une réaction obéit à cette équation en la mettant sous la forme :

$$-\frac{k}{V} = 1 + \frac{1}{b_R P_R} \quad (\text{VII.20})$$

Si la réaction observée est conforme à l'équation, l'inverse de sa vitesse doit être une fonction linéaire de l'inverse de sa pression. Ce comportement se vérifie pour beaucoup de réactions, comme par exemple, pour celle de la déshydrogénation du cyclohexane sur catalyseur de Cr_2O_3 (figure VII.12) :

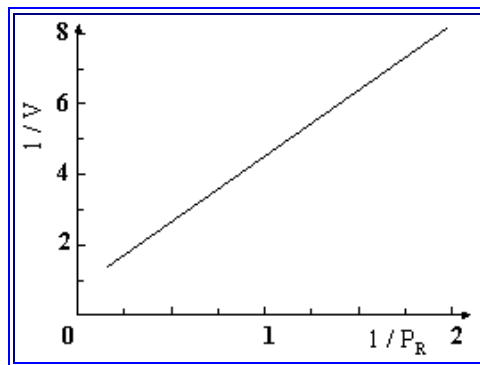


Figure VII.12 : Déshydrogénation du cyclohexane catalysée par Cr_2O_3 .

Dans le *cas limite* où : $\theta_A = 1$ la réaction est indépendante de la pression dans le réacteur et

$$-\frac{dP}{dt} = k \quad (\text{VII.21})$$

L'intégration donne : $k = \frac{P_i - P}{t} \quad (\text{VII.22})$

On obtient une réaction **d'ordre zéro** : la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration du réactif.

Exemples de tels cas, les décompositions de

L'ammoniac sur le tungstène : NH_3 / W

L'ammoniac sur le molybdène, l'osmium : NH_3 / Mo , NH_3 / Os ,...

L'iodure d'hydrogène sur l'or : HI / Au, etc.

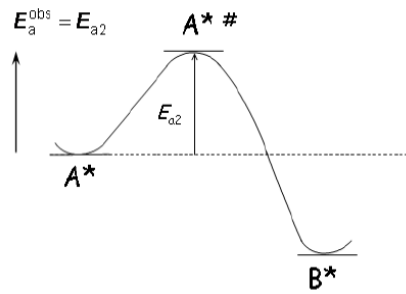


Figure VII.13 : Variation de l'énergie d'activation

3^{ème} cas : gaz modérément adsorbé

Dans ce cas intermédiaire entre les deux précédents :

$$V_{réact.} = -\frac{dP}{dt} = k \frac{b P}{1 + b P} = \frac{k P}{1 + b P} \quad (\text{VII.23})$$

Cette dernière équation est souvent remplacée par l'isotherme de FREUNDLICH :

$$-\frac{dP_R}{dt} = k P^n \quad (\text{VII.24})$$

La réaction est d'ordre n

3. Réaction bimoléculaire

1^{ère} possibilité : les deux gaz sont adsorbés, la vitesse est proportionnelle à chacune des portions de surface recouvertes par les gaz A et B (Langmuir-Hinshelwood)

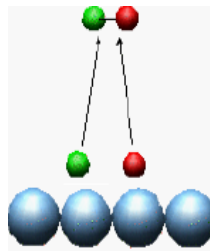


Figure VII. 14 : Adsorption deux gaz sur la surface d'un catalyseur

$$V_m = k_2 \theta_A S \theta_B S = k_2 S^2 \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (\text{VII.25})$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)} \quad (\text{VII.26})$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{(1 + b_B p_B + b_A p_A)} \quad (\text{VII.27})$$

✓ *Gaz A et B fortement adsorbés* $\Rightarrow \theta_A + \theta_B = 1$

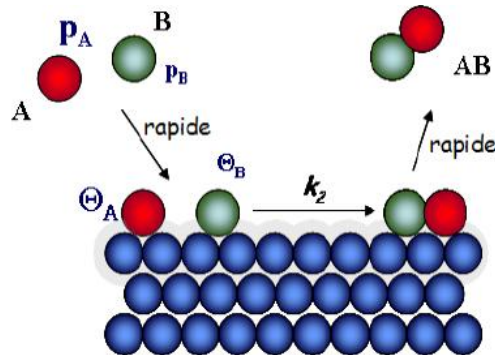


Figure VII.15 : Deux gaz (A et B) fortement adsorbés

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (\text{VII.28})$$

✓ *Gaz A plus fortement adsorbé que B* : $\Rightarrow b_B p_B \ll b_A p_A$

$$V = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A)^2} \quad (\text{VII.29})$$

Si $b_A p_A \gg 1$

$$V = k \frac{b_B p_B}{b_A p_A} \quad (\text{VII.30})$$

Réaction d'ordre -1 pour A,

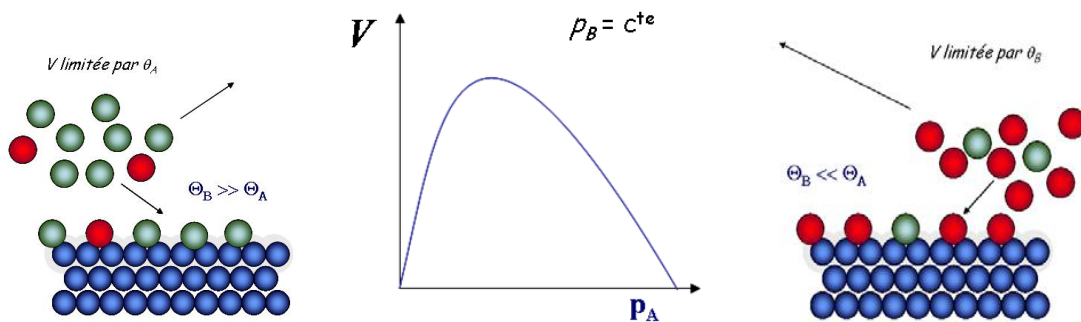


Figure VII.16 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression

➤ **Influence de la température :**

Les chaleurs d'absorption peuvent compenser E_a

$T \uparrow$, préjudiciable à la réaction

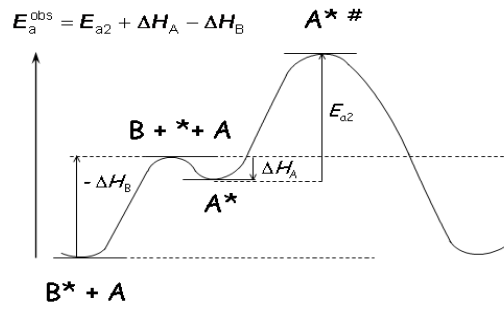


Figure VII.17 : Relation entre l'énergie d'activation et la chaleur d'absorption

2^{ème} possibilité : un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (Eley-Rideal ; 1943)

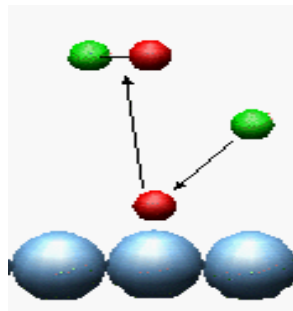


Figure VII.18 : Schéma d'adsorption d'un seul gaz

$$V_m = \frac{V_m}{m_{cat.}} = -\frac{dp_A}{dt} = k \theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A} \quad (\text{VII.31})$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A)} \quad (\text{VII.32})$$

✓ Gaz A fortement adsorbé $\Rightarrow \theta_A = 1$

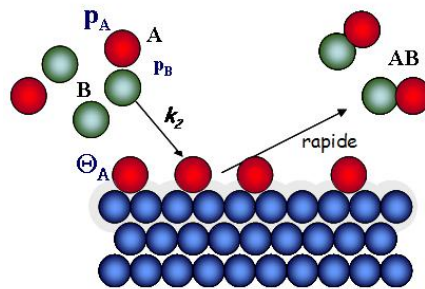


Figure VII.19 : Gaz A fortement adsorbé

$$V = k p_B \quad (\text{VII.33})$$

Réaction d'ordre 0 pour A, très adsorbé

Réaction d'ordre 1 pour B, non adsorbé

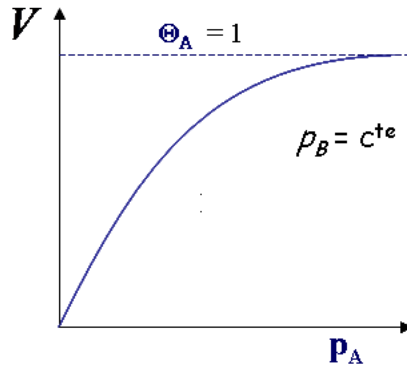


Figure VII.20 : Variation de la vitesse de réaction pour A et B en fonction de la pression

✓ *Gaz A faiblement adsorbé* : $b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A$

$$V = k b_A p_A p_B = k p_A p_B \quad (\text{VII.34})$$

Réaction d'ordre 2

4. Comparaison Langmuir-Hinshelwood vs Eley-Rideal

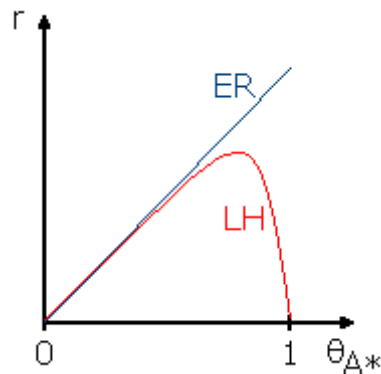


Figure VII.21 : Comparaison entre la vitesse de réaction selon Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal

5. Réactions retardées

1^{er} cas : Soit la réaction $A \rightarrow B + C$, où A est faiblement adsorbé et où l'un des produits, par exemple B, s'adsorbe très fortement. Il empêche ainsi A de s'adsorber. Il y a donc ralentissement au fur et à mesure que la réaction progresse :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k (1 - \theta_B) p_A \quad (\text{VII.35})$$

Le symbole θ_B est la portion de surface occupée par le produit B. La surface disponible pour la catalyse est évidemment proportionnelle au facteur $(1 - \theta_B)$. Si θ_B tend vers 1,

$$\theta_B = \frac{b p_B}{(1 + b p_B)} \cong \frac{b p_B}{b p_B} = 1 \text{ et } b p_B \gg 1 \quad (\text{VII.36})$$

$$1 - \theta_B = 1 - \left(\frac{b p_B}{(1 + b p_B)} \right) = \frac{1}{1 + b p_B} \text{ et puisque } b p_B \gg 1 \quad (\text{VII.37})$$

$$1 - \theta_B = \frac{1}{b p_B} = \frac{b}{p_B} \text{ avec } b = \frac{1}{b} \quad (\text{VII.38})$$

La fraction de la surface libre est inversement proportionnelle à la pression de B :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \frac{p_A}{p_B} \Rightarrow k \frac{p_A}{p_B} = -\frac{dp_A}{dt} \quad (\text{VII.39})$$

C'est le cas de la décomposition de l'ammoniac sur le platine à 1 138 °C, NH₃/Pt. L'azote est sans effet. Cependant l'hydrogène libéré s'adsorbe sur le platine et occupe ainsi une partie de la place qui devient non disponible pour la réaction de décomposition. Dans le cas de la décomposition de l'oxyde nitreux sur le platine, N₂O/Pt, ou sur l'oxyde de cadmium, N₂O/CdO, l'oxygène libéré est modérément adsorbé : on dira aussi que l'un des produits, ici l'oxygène, est un *agent retardateur*.

2^{ème} cas : Soit la réaction A → B + C, où le réactif A est fortement adsorbé de même que l'un des produits, par exemple B. Ce dernier empêche ainsi A de s'adsorber. Il y a encore ralentissement au fur et à mesure que la réaction progresse. L'équation de vitesse devient :

$$V = -\frac{dp_A}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (\text{VII.40})$$

On peut simplifier cette équation quand la réaction se fait à pression suffisamment haute ou en phase liquide. Dans ces conditions, la sommation b_A P_A + b_B P_B du dénominateur de l'équation est beaucoup plus grande que 1, ce qui donne alors :

$$V = -\frac{dp_A}{dt} = k \frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_B p_B} \quad (\text{VII.41})$$

Si on inverse l'équation et qu'on pose V comme étant la vitesse de la réaction on a :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{k} + \frac{b_B p_B}{k + b_A p_A} \quad (\text{VII.42})$$

En portant en graphique 1/V en fonction du rapport P_B /P_A, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est 1/ k' et dont la pente permet de mesurer le rapport des coefficients d'adsorption. Par exemple, les réactions d'oxydation des alcools secondaires en cétones sur catalyseur de nickel obéissent à cette loi (figure VII.22).

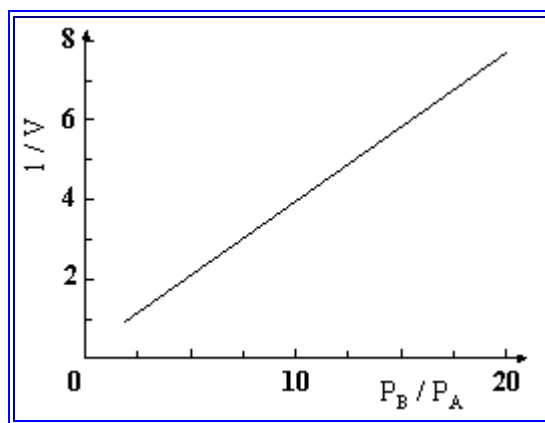


Figure VII.22: Tracé selon l'équation obtenue pour la déshydrogénation du cyclohexanol à 180°C.

Références bibliographiques

- [1] Angenault Jacques ; La Chimie, dictionnaire encyclopédique, Dunod (1995).
- [2].Otmani Salima ; Valorisation des charges lourdes Compoundées par le craquage catalytique, Mémoire de Magistère ; Université m'hamed bougara boumerdes ; Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques ; 2005/2006
- [3].Chimie Inorganique Avancée ; <https://intranet2.espci.fr/enseignement/disciplines/?e=cia>
- [4] Brun P.: « Catalyse et Catalyseurs en chimie organique ». Edition Masson et CIE, Paris 1970.
- [5] Coul.Son J.M., Richardson J.F.: « Chemical engineering » .Vol 1. London 1976.
- [6] Claudel B. : « La catalyse au laboratoire et dans l'industrie ».Édition Masson & Cie, Paris 1976.
- [7] Marceau Eric ; Catalyse hétérogène: une affaire de surface(s), Journées de Chimie ENS-X-ESPCI Paristech, Laboratoire de Réactivité de Surface – UPMC, UMR 7197 CNRS
- [8] Lepage J.F.: « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.
- [9] Blin R., Poulenc G. & Paller G.: « Adsorption au service du génie Chimie ». Information chimie N° 135 PP 149 -160, Août – Sept 1974