



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



Université des Sciences et de la Technologie d'Oran  
Mohamed BOUDIAF

Faculté de Chimie  
Département de Génie Chimique

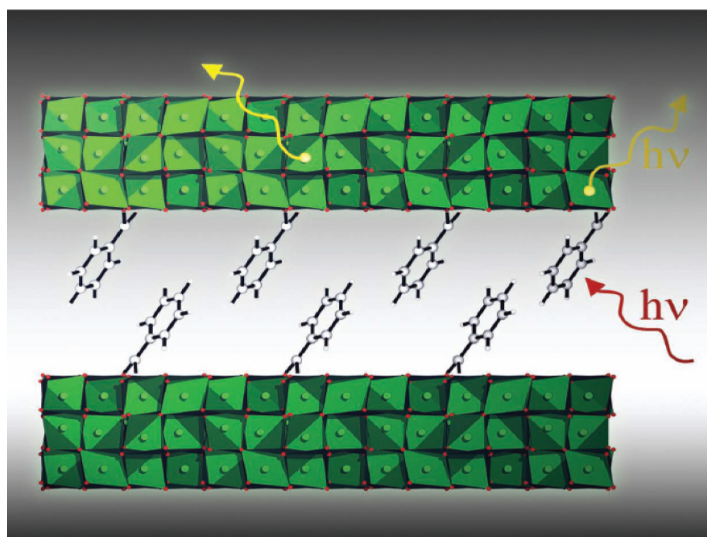
POLYCOPE

# Phénomènes de surface et Catalyse hétérogène

(Ce polycopié est destiné aux étudiants L3, LMD, Génie des Procédés)

Présenté par :

Dr. Mohamed Karmaoui



Année Universitaire : 2021-2022

# Objectifs

Le cours est scindé en cinq chapitres, chaque chapitre est traité à travers des séquences pédagogiques permettant l'assimilation des concepts prévus, cette assimilation est consolidée par des activités d'apprentissages où ces notions sont mises en œuvre. Les notions les plus modernes dans le domaine de la chimie des matériaux ont été plus détaillées dans ce cours.

Aussi, l'objectif de ce cours est de :

Faire connaître l'existence de la tension superficielle comme paramètre essentiel intervenant dans les interactions interfaciales. Description du phénomène d'adsorption des gaz à la surface des solides à travers les lois de la thermodynamiques. Application à la détermination de la surface et du volume poreux des solides.

Donner les bases de la catalyse hétérogène et les différents techniques d'élaboration des catalyseurs. Montrer succinctement la complexité de l'acte catalytique et l'importance de la modélisation de la cinétique. Éveiller de garder une particularité purement pédagogique, tous les chapitres y compris toutes les notions présentées dans ce polycopié sont strictement conformes au canevas officiel du Ministère de l'Enseignement Supérieur. En conclusion, Il a pour vocation d'initier les étudiants aux concepts fondamentaux des phénomènes de surface.

# Préface

L'enseignement du « **Phénomènes de surface et Catalyse hétérogène** » dans la formation supérieure et en particulier dans les spécialités de : L3 Génie des Procédés, L3 Chimie-Physique et L3 Pétrochimie. Les étudiants en différents Master y compris : Chimie-Physique, Polymère et Génie des Procédés et de l'Environnement peuvent aussi utiliser une partie de ce document. Il est fortement conseillé aux étudiants de maîtriser l'outil mathématiques et cinétique chimique et des bases de la thermodynamique afin de maîtriser ce cours.

Ce cours prépare les étudiants de différentes classes à développer des compétences liées à La science des surfaces. Cette dernière est étroitement liée à celle des colloïdes, ces petites particules dont la taille est de l'ordre de 1 à 1 000 nm. En effet, les matériaux finement divisés développent des aires interfaciales très élevées. Des poudres de particules nanométriques ou des matériaux présentant des pores à cette échelle ont des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Le rapport surface sur volume de ces matériaux est donc très élevé, et leur comportement est largement décrit par la physico-chimie des interfaces.

Le premier chapitre I traite les concepts fondamentales des phénomènes de surface, à l'instar de la les interfaces liquide-liquide, tension superficielle, équation de Laplace, relation de Gibbs, Mesure de l'aire moléculaire, loi de Jurin, fonctions thermodynamiques.

Aussi, dans ce même chapitre, le chapitre contient Étude Physico-chimique de la tensioactivité y compris Adhésion et cohésion et Mouillage et angle de contact. Le deuxième chapitre est consacré pour une grande part à l'adsorption gaz-solide, à l'étude des isothermes d'adsorption et à la description des modèles d'adsorption : exemple BET. 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.

Dans le troisième chapitre, il est question de présenter une étude détaillée sur les phénomènes d'hystérésis et à la portrait de la porosité, loi de Kelvin et le volume poreux. Le quatrième chapitre est dédié aux équilibres de chimisorption des gaz et à la description des modèles d'adsorption : Langmuir, Temkin et Freundlich.

Dans le dernier chapitre, Une attention particulière a été donnée à la partie catalyse surtout l'importance de la cinétique chimique. Il est exposé les fondements théoriques de la cinétique hétérogène en se basant sur les modèles de Langmuir-Hinshelwood et de Eley-Rideal. Toutefois, chaque chapitre est suivi d'une série d'exercices avec corrigés afin de donner et de consolider sa compréhension.

Le but escompté à travers ce polycopié consiste principalement à l'enseignement des bases théoriques et expérimentalement de la « **Phénomènes de surface et Catalyse hétérogène** ». Les personnes diplômées devraient, entre autres, analyser des la surface des nano/matériaux, résoudre des problèmes de procédés ou améliorer ces derniers, effectuer des activités de formation, participer à l'élaboration et à l'implantation de méthodes de travail, effectuer des activités relatives à la recherche et au développement. Il présente conformément au programme officiel.

En cinq chapitres, j'ai élaboré ce document, de développer les aspects en relation avec le profil des étudiants de L3 Génie des Procédés, L3 Chimie-Physique et L3 Pétrochimie.

Ce cours est le fruit d'une grande partie des travaux de recherche proposé dans la littérature (tirée de différents ouvrages, internet, polycopié, articles, revue, etc.... en relation avec le thème) d'une part et aussi une partie de mes travaux de recherches que j'entame depuis des années d'une autre part. Aussi, ce cours sera amélioré chaque année et poursuivi prochainement par la version Travaux pratiques, dans laquelle, des méthodes explicatives et complémentaires à ce cours seront proposés. Enfin, mes hommages à tous ceux qui ont contribué indirectement à la réalisation de ce cours (différents auteurs des différents ouvrages, internet, articles, revue, etc...) sans oublier ceux qui me feront le plaisir de consulter ce document et de l'enrichir. A la fin, nous souhaitons que le lecteur profite largement de ce présent polycopié, en espérant qu'il sera bien satisfait.

## Table des matières

<b>Page de garde</b>	<b>I</b>
<b>Objectifs</b>	<b>II</b>
<b>Préface</b>	<b>III</b>
<b>Table des matières</b>	<b>VI</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I :</b>	
I.1. Tension superficielle: Notion de tension superficielle, fonctions thermodynamiques	4
I.2. Effet de la température	21
I.3. Effet de la concentration	25
I.4. Relation de Gibbs	27
I.5. Mesure de l'aire moléculaire	34
I.6. Étude Physico-chimique de la tensioactivité	42
I. 6. 1. Adhésion et cohésion	42
I. 6. 2. Mouillage et angle de contact	44
<b>Chapitre II :</b>	
II.1. Adsorption des gaz	61
II.1.1. Types d'adsorptions	63
II.1.2. Etude thermodynamique	66
II.2. Equilibres de physisorption	72
II.2.1. Adsorption en monocouche (modélisation)	72
II.2.2. En multicouches (modélisation)	78
II.3. Application à la détermination de la surface d'un solide	83
<b>Chapitre III :</b>	
III.1. Phénomènes d'hystérésis	94
III.1.1. Porosité	95
III.1.2. Loi de Kelvin	96
III.1.3. Volume poreux	98
<b>Chapitre IV :</b>	
IV.1. Equilibres de chimisorption des gaz	103
IV.1.1. Modèles de Langmuir	103
IV.1.2. Temkin	108
IV.1.3. Freundlich	110
<b>Chapitre V :</b>	
V.1. Cinétique des réactions en catalyse hétérogène	120
V.2. Catalyse	132
V.3. Classification	120
V.3.1. La catalyse homogène	135
V.3.2. Mécanismes et modèles	136
V.3.3. La catalyse homogène	137
V.4. Classement selon le type de réaction activée :Classification	138
V. 5. Notions sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogènes	140
V. 6. Cinétique de la catalyse hétérogène : vitesses des étapes élémentaires	140
<b>Chapitre VI :</b>	
VI. Exercices d'application avec solution	152



Introduction  
Générale

## 1.1 Introduction:

Une surface (ou interface) est la région d'un système diphasique qui se situe à la frontière entre les deux phases. On trouve des zones superficielles à la frontière entre deux phases solides distinctes (comme dans les alliages), entre une phase solide et une phase liquide, entre une phase liquide et une phase gazeuse, entre deux liquides immiscibles (comme dans les émulsions), ou encore entre une phase solide et une phase gazeuse.

La science des surfaces est d'une importance capitale dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. Améliorer l'adhésion entre deux matériaux, rendre un matériau biocompatible, concevoir un biocapteur, développer des catalyseurs (nano), ou lutter contre la (bio)corrosion sont autant de défis qui ne peuvent se relever qu'en s'appuyant sur des techniques de caractérisation et de modification des surfaces.

Des poudres de particules nanométriques ou des matériaux présentant des pores à cette échelle ont des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Le rapport surface sur volume de ces matériaux est donc très élevé, et leur comportement est largement décrit par la physico-chimie des interfaces [1, 2]. Par exemple, le charbon actif est utilisé pour des applications en filtration en raison de son aire spécifique élevée, qui permet l'élimination de composés qui s'y adsorbent en quantités importantes. Ceci est illustré sur la figure 1.



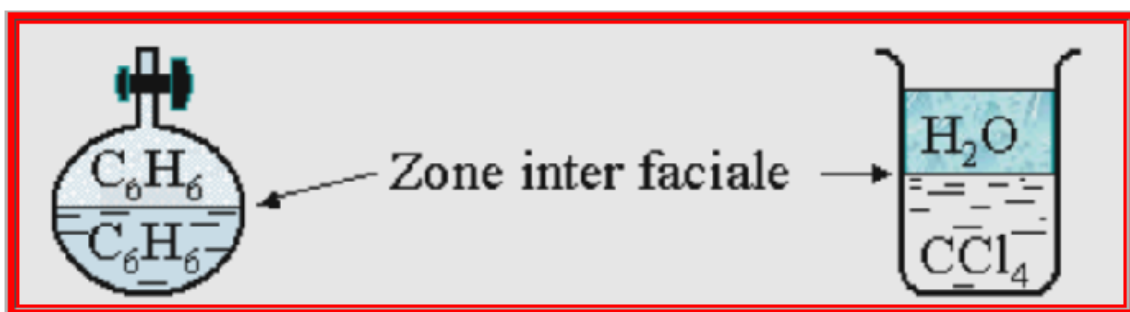
**Figure 1:** Solution de colorant élémentaire jaune, avant (gauche) et après (traitement à l'aide de granules de charbon actif, via leur introduction directe dans la solution



## Introduction

Une solution de colorant alimentaire mise en contact avec du charbon actif (typiquement utilisé pour les filtres d'aquariums) se décolore complètement en quelques heures, via l'adsorption des molécules de colorant à la surface des pores du charbon actif. La tendance qu'ont ces surfaces à se lier au colorant trouve son origine dans l'énergie de surface élevée du matériau, qui se réduit suite à l'adsorption.

Un autre cas illustrant un phénomène d'interface sur la figure 2.



**Figure 2:** Exemples d'interface entre deux phases homogènes

C'est la surface de séparation entre:

- Deux états de la matière (deux phases d'un même corps pur)
- Des composés différents non miscibles.

### Généralités et notions sur les surfaces et les interfaces :

Pour définir une interface et démontrer en termes physiques et chimiques qu'elle existe, il est nécessaire de penser en termes d'énergie en gardant à l'esprit que la nature tend toujours à agir afin de diminuer l'énergie libre totale. Lorsque deux phases sont en présence et que la présence d'une surface entre les deux résulte d'une très forte énergie libre, l'interface sera réduite au minimum, i.e. séparation de phases.

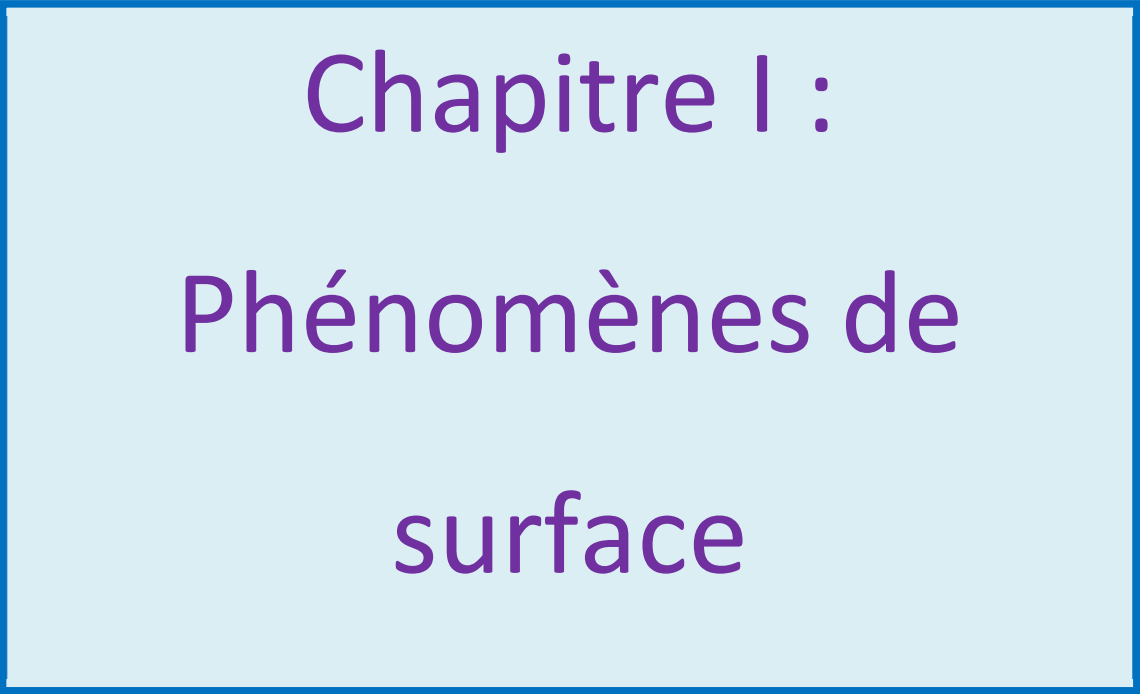
À l'inverse, si la présence d'une interface mène à une diminution d'énergie libre, l'interface sera maximisée et les deux phases seront "miscibles". Une surface peut être liquide, solide ou gazeuse.

Cependant la dénomination de "phénomènes de surface" est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent à la surface limite d'un fluide avec un gaz, un liquide ou un solide. Ces phénomènes sont dus aux forces intermoléculaires qui ne sont plus également réparties autour des molécules de surface.

### Références:

**[1]** Hiemenz P.C., Rajagopalan R. (1997) "Principles of Colloid and Surface Chemistry." Marcel Dekker, New York, 650 p.

**[2]** Norde W. (2003) "Colloids and Interfaces in Life Sciences." Marcel Dekker, New York, 433 p



Chapitre I :  
Phénomènes de  
surface

## I. 1. Tension superficielle: Notion de tension superficielle, fonctions thermodynamiques

### 1.1.1. Introduction

La surface d'un solide peut être mouillable ou non par l'eau ou d'autres liquides. Une suspension de solide dans un liquide peut rester relativement stable ou au contraire évoluer très vite par formation d'agrégats entre les particules, suivie d'une sédimentation. Deux liquides peuvent être miscibles ou non miscibles, dans ce cas, si on agite énergiquement on peut observer une émulsion stable ou au contraire une séparation rapide en deux phases. En chimie, la présence de certains solides finement divisés peut complètement modifier la cinétique d'une réaction. Il existe donc un grand intérêt dans l'étude et la maîtrise des phénomènes qui interviennent au niveau des surfaces et interfaces

Ils existent des 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

Il y a deux types de tension :

- Tension superficielle
- Tension interfaciale

### I.1.2. Définition de la tension superficielle :

Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis. Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.

C'est une tension de surface, elle a plusieurs appellations par exemple :

#### **Energie d'interface**

L'énergie libre de surface mesurée pour augmenter la surface d'un liquide.

C'est une force par unité de longueur.

La tension superficielle est définie comme la force, existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface. La tension superficielle  $\gamma$  est **la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci**. Ce coefficient est homogène au quotient d'une force par une longueur. La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre.

### I.1.3. Définition de la tension interfaciale :

C'est la force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (liquide, gaz) ou (solide, gaz). La surface libre d'un liquide pur et où d'une solution s'appelle Interface (liquide, air).

#### **Liquides miscibles**

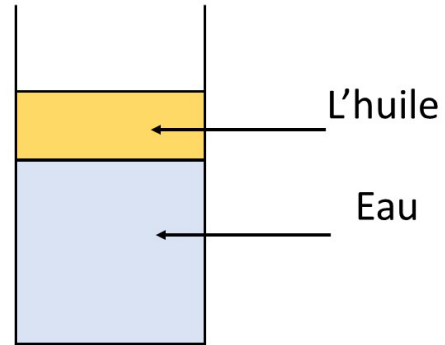
Deux liquides pouvant être mélangés sont dits miscibles

**Exemple de liquides miscibles :** L'eau et l'alcool.

**Exemple de liquides non miscibles :** L'eau et l'huile.

# Chapitre I: Phénomènes de surface

L'eau reste au fond du récipient car elle a la masse volumique la plus élevée.



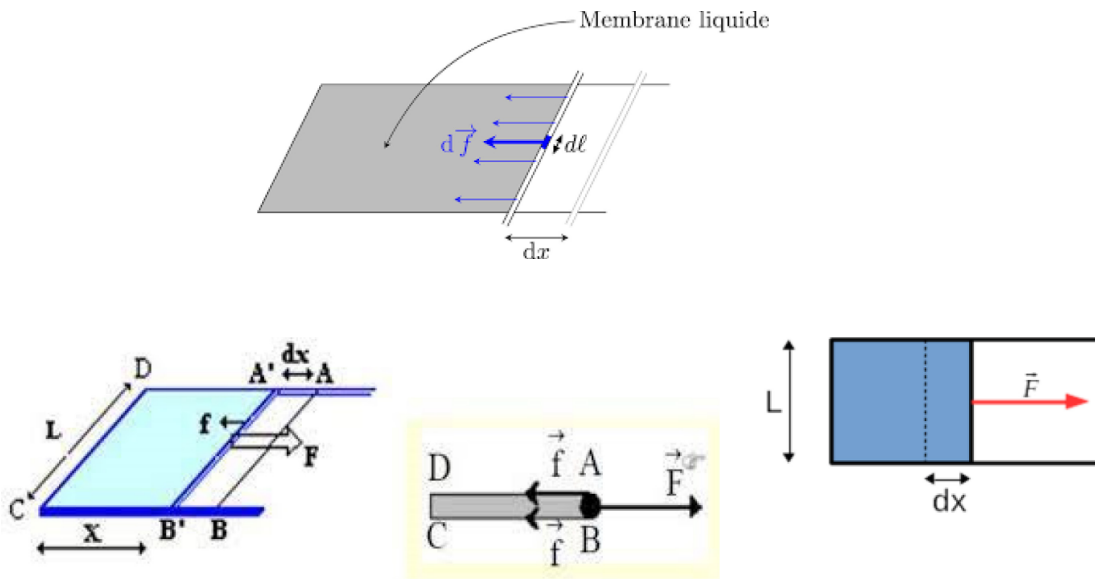
C'est la force qui existe au niveau de toute interface (deux liquide, deux solide ou solide@liquide).

## I.1.4. Tension superficielle et Energie de surface :

### a. Model de la lame mobile en deux dimensions

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  $\vec{f}$  sur chaque face de la lame



**Figure I. 1 :** Model de la lame mobile en deux dimensions.

Lorsque l'on met en contact un solide avec la surface d'un liquide, la force d'attraction exercée par les molécules de la surface du liquide sur le solide est proportionnelle à la longueur mouillée ( $L$ ), c'est-à-dire longueur de contact entre la surface du liquide, le solide et l'air. Le coefficient de proportionnalité est la tension superficielle

$$F_{TS} = \gamma \times L \quad \text{Eq. I. (1)}$$

Compte tenu des deux faces de la lame mince la force qu'on devrait appliquer pour revenir à la situation initiale AB est :

$$F_{TS} = 2f = 2\gamma \times L \quad \text{Eq. I. (2)}$$

La constante de proportionnalité  $\gamma$  est appelée tension superficielle est définie de façon statique par :

$$\gamma = \frac{F_{TS}}{2L} \quad \text{Eq. I. (3)}$$

La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force  $F_{TS}$  par la longueur  $L$  sur laquelle elle s'exerce.

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

### **b. Model en trois dimensions**

Pour augmenter d'une quantité élémentaire ( $dS$ ), l'aire de la surface libre d'un liquide, il faut lui apporter une énergie (travail), proportionnelle à ( $dS$ ), telle que :

Le travail fourni par unité de surface sera donc :

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \quad \text{Eq. I. (4)}$$

$dW$  : Énergie superficielle de l'élément de surface  $dS$ ... Énergie potentielle Energie

$\gamma$  : Tension superficielle ( $\mathbf{N \cdot m^{-1}}$  ou  $\mathbf{J \cdot m^{-2}}$ )

## Chapitre I: Phénomènes de surface

La tension superficielle est l'énergie superficielle d'un liquide par unité d'aire de sa surface libre.

Système d'unité	C. G. S	M. K. S. A
$\gamma = \frac{F_{TS}}{2L}$	$\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$	$\frac{N}{m}$
$\gamma = \frac{dW}{dS}$	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\frac{J}{\text{m}^2}$

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

Quelques valeurs de  $\gamma$  pour un liquide placé dans l'air :

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

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

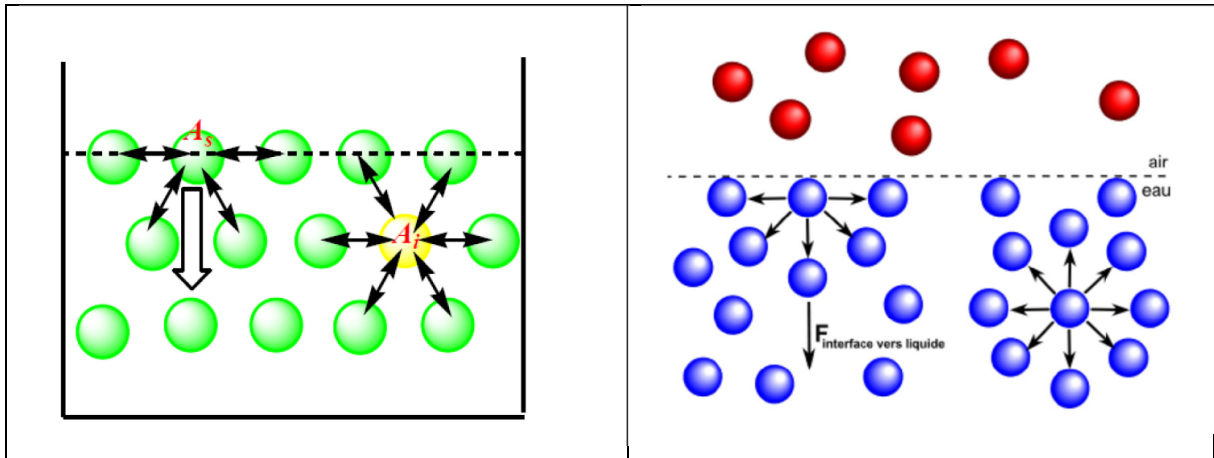
### c. Origine des forces de tension superficielle :

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

A l'intérieur des liquides, chaque molécule est soumise à des forces d'attraction de la part des molécules qui l'entourent, de sorte que la résultante de ces forces s'annule.



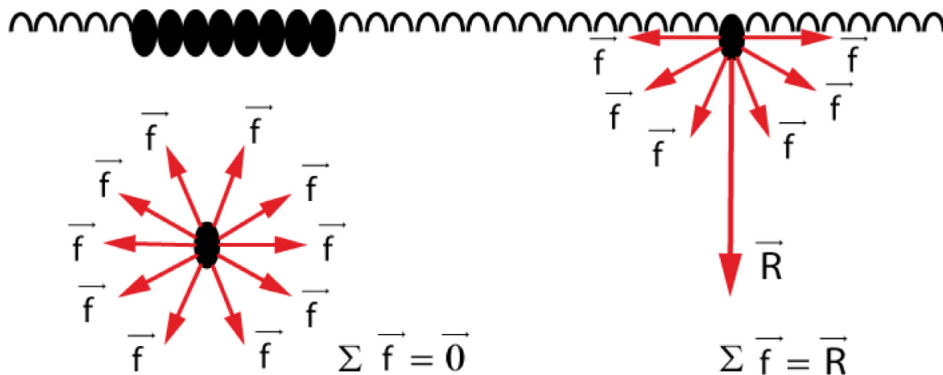
Par contre, les molécules qui forment la surface du liquide sont attirées par les molécules de l'intérieur sans que les molécules de l'air puissent compenser cette attraction. La résultante des forces est alors non nulle et dirigée vers l'intérieur du liquide (voir schéma ci-dessous).



**Figure I. 2 :** Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à sa surface et à l'intérieur d'un liquide.

La surface forme ainsi une sorte de film qui tend à comprimer le reste du liquide de sorte que le liquide occupe le moins de surface possible.

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



**Au fond du liquide**, la somme des forces est nulle (il y a une symétrie, donc un équilibre). Au sein d'un liquide, une molécule  $m$  subit des forces de Van der Waals dans toutes les directions, qui se compensent.

**A l'interface**, la somme des forces est la résultante R (il n'y a pas une symétrie, donc pas d'équilibre). A la surface d'un liquide, la répartition des forces change : il n'y a globalement plus de forces que vers le bas.

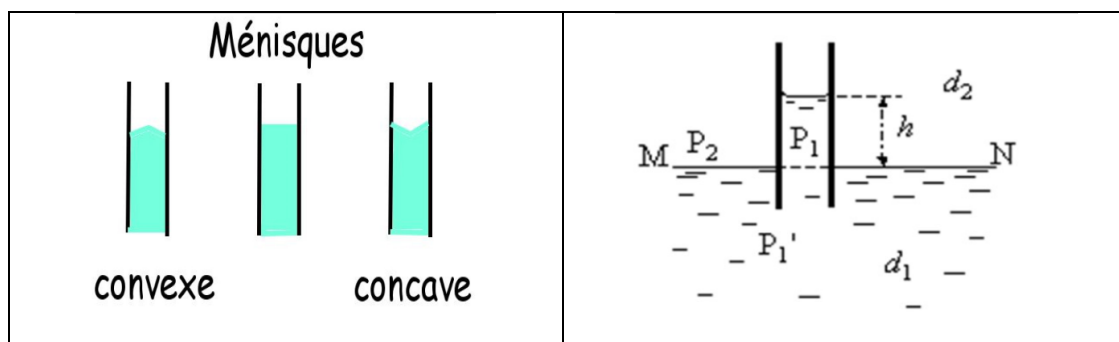
### IV. Méthodes de mesure de la tension superficielle

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

#### a. Méthode du capillaire – loi de Jurin :

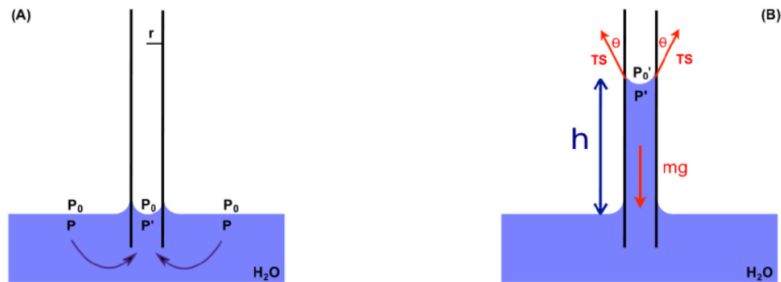
##### Phénomène de l'ascension capillaire (Montée capillaire) :

Lors de l'immersion d'un tube de verre capillaire dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple, on observe une ascension du liquide par rapport au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle avec la paroi du tube. Il semble donc qu'il y a une force qui défie la gravité.



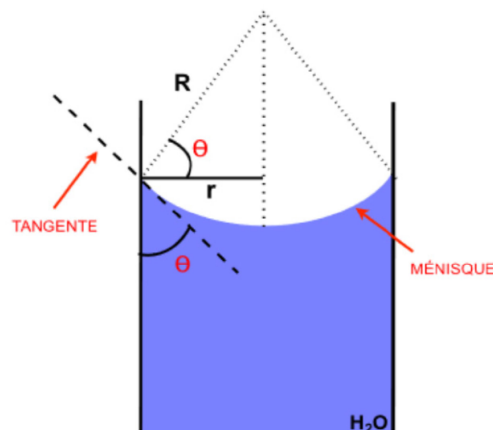
**Figure I. 3 :** Ascension capillaire d'un liquide dans un tube étroit.

En effet, lorsqu'un tube capillaire en verre est plongé dans un liquide qui a tendance à adhérer aux parois (forces d'adhésion liquide-verre > forces de cohésion liquide-liquide), deux phénomènes sont observés :



**Figure I. 4 :** Ascension capillaire pour un liquide mouillant.

L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante  $F$  de ces forces équilibre le poids  $P$  du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi. (Loi de Laplace). 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 «  $h$  »



**Figure I. 5:** Ascension capillaire et angle de contact.

### Equation de la Laplace :

Pour une goutte d'eau, de forme sphérique ayant un rayon  $r$ , la tension de surface a pour effet d'engendrer une compression de sorte à réduire la surface de la goutte.

On comprend ainsi, pour que la goutte 'existe' il y aura forcément une autre force qui contrecarre celle de tension de surface de telle sorte que la goutte soit en équilibre. Cette force est celle de la pression (sachant que  $F = P \times S$ ).

Sans exposé pour le moment le détail technique, il est évident que la pression à l'intérieur de la goutte soit forcément supérieure à la pression extérieure de la goutte, soit  $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} > 0$ .

$$P' - P'_0 = \frac{2\gamma}{R}$$

Pour la phase liquide,

$$P = P' + \rho_l \cdot g \cdot h \quad \text{Eq. I. (6)}$$

Comme  $P = P_0$  (pression atmosphérique), il vient :

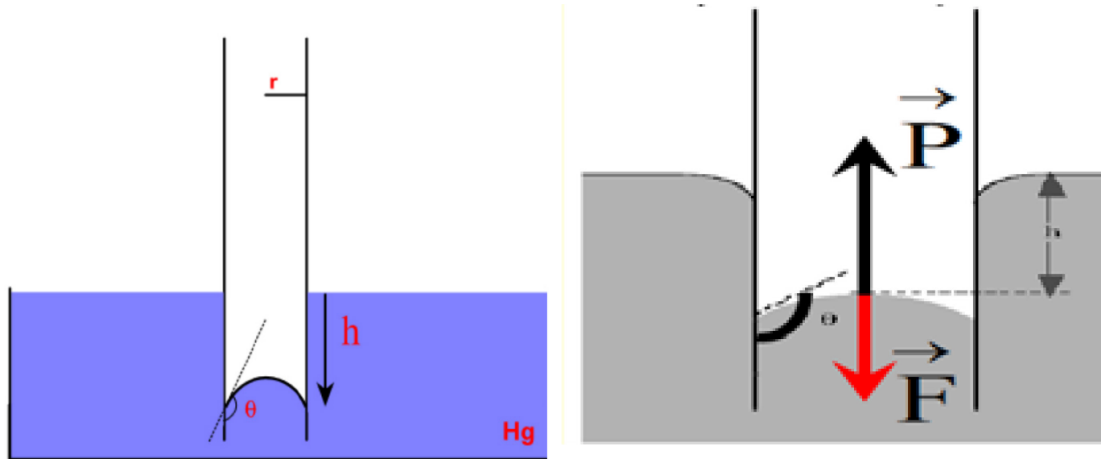
$$P'_0 + \rho_0 \cdot g \cdot h = P' + \rho_l \cdot g \cdot h \quad \text{Eq. I. (7)}$$

$$P' - P'_0 = \frac{2\gamma}{R} = (\rho_0 - \rho_l) \cdot g \cdot h \Rightarrow h = \frac{2\gamma}{(\rho_0 - \rho_l) \cdot g \cdot R} \quad \text{Eq. I. (8)}$$

En tenant compte de l'angle de contact, on voit bien selon la figure que le rayon  $R$  de la calotte sphérique vaut  $R = \frac{r}{\cos\theta}$ , ainsi :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{(\rho_l - \rho_0) \cdot g \cdot r} \quad \text{Eq. I. (9)}$$

Si au contraire le liquide ne mouille pas les parois du tube capillaire, c'est-à-dire  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , dans ce cas on observera une dépression capillaire. La loi de Jurin donnera une hauteur négative.



**Figure I. 6 :** Dépression capillaire.

Le niveau du liquide chute dans le tube capillaire au-dessous du niveau de la surface libre du récipient. Le liquide forme un angle  $\theta$  supérieur à  $90^\circ$  avec le tube.

### La méthode de tube capillaire : (l'ascension)

C'est une méthode couramment utilisée pour déterminer (mesurer) la tension d'un liquide.

### Faible diamètre :

Lorsqu'on plonge dans un liquide mouillants, celui-ci va s'élever jusqu'à une hauteur ( $h$ ) qui est spécifique

### Une ascension capillaire :

Formation d'un ménisque concave. Il y a un mouillage sur les parois de tube.

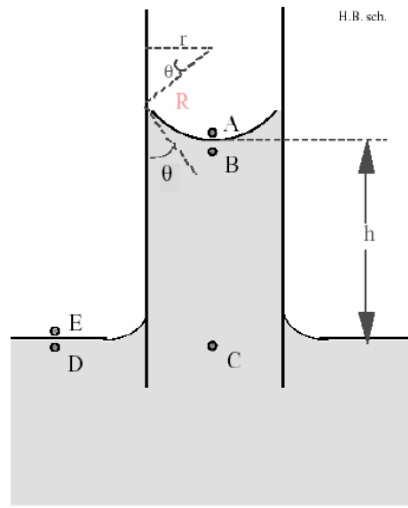
### Expliquer : l'ascension capillaire :

Est due aux forces superficielles capillaire en tous points de contourne du ménisque concave.

Dans le premier cas, le poids de la colonne de liquide dans le tube est équilibré par les forces de tension s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

# Chapitre I: Phénomènes de surface

Si ce dernier est cylindrique, on a



$\vec{F}$  : la force de tension superficielle

$\vec{P}$  : le poids de pesanteur

En égalant ( $\Delta F$ ) et ( $P$ ), on trouve :

$$\vec{P} = \vec{F}$$

$$P = mg = m \times \rho \times V = \pi R^2 h \rho g \quad \text{Eq. I. (10)}$$

$$F = \gamma \times L = 2\pi R \gamma \cos\theta \quad \text{Eq. I. (11)}$$

$$\gamma \times (2\pi L) \cos\theta = \rho \times g \times \pi r^2 \times h$$

$$V = \pi r^2 h$$

$$L = 2 \times \pi \times r$$

(Périmètre)

$$\theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \cos 0 = 1$$

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

Où

$\rho$  : masse volumique du liquide

$g$  : accélération de la pesanteur

$\gamma$  : tension superficielle du liquide

$\theta$ : angle de raccordement liquide/solide

$h\pi r^2$  est le volume de la colonne liquide en négligeant les ménisques

$\cos\theta$  : parce que seule la composante verticale contribue à la résultante

F. Dans le cas du mouillage parfait,  $\cos\theta = 1$ .

### **Remarque :**

Si le tube est parfaitement mouillable (verre très propre et eau), on a  $\theta = 0^\circ$  et :

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\rho \cdot r \cdot h \cdot g}{\cos\theta} \quad \text{Eq. I. (12)}$$

La mesure de  $\gamma$  revient donc à la détermination de la hauteur d'ascension (h).

Si le tube est rigoureusement non mouillable (verre très propres et mercure),  $\theta = 180^\circ$  et :

$$\gamma = -\frac{1}{2} \frac{\rho \cdot r \cdot h \cdot g}{\cos\theta} \quad \text{Eq. I. (13)}$$

Dans ce cas, (h) est une dénivellation négative.

Les différents cas :

### **Premier cas : Mouillage parfait :**

$$\theta = 0, \cos\theta = 1 \text{ ascension capillaire } h = \frac{2\gamma}{\rho \cdot g \cdot r} \quad \text{Eq. I. (14)}$$

Eau - vert propre  $\theta = 0$

Liquide organique  $\theta = 0$

**Le liquide mouille parfaitement le solide.**

## Deuxième cas : Mouillage imparfaitement :

Si  $0 < \theta < 90^\circ$   $\cos\theta > 0 \Rightarrow h > 0$

Le liquide de monte (mouillons), le liquide mouille les parois capillaires.

**Le liquide mouille imparfaitement le solide.**

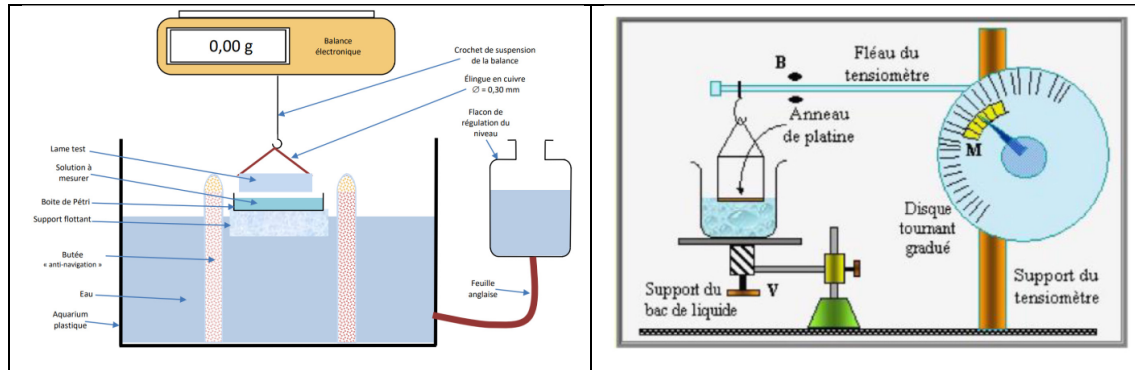
## Troisième cas :

Si  $90^\circ < \theta < 180^\circ$   $\cos\theta < 0 \Rightarrow h < 0$

**Le liquide ne mouille pas le solide**, dépression capillaire.

## b. Méthode de l'arrachement de la lame de platine immergée :

Le principe de base de cette méthode consiste à mesurer la force requise pour arracher un anneau plongé dans le liquide à étudier. Le principe de la mesure est illustré selon le schéma ci-dessous :



**Figure I. 7 :** (à gauche) Montage pour mesurer la tension superficielle (à droite) Schéma du tensiomètre de LECOMPTÉ DE NOUY.

L'anneau est soumis de la part du liquide à une force dirigée vers le bas valant :  $2 l \gamma \cos\theta$ . Avec,  $l$  étant le périmètre total de l'anneau. En pratique, on fait en sorte d'utiliser un anneau traité de façon à ce qu'il soit parfaitement mouillé par les liquides  $\theta = 0 \Rightarrow \cos\theta \rightarrow 1$ .

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.



$$\vec{F}_a + \vec{P} + \vec{F}_y = 0$$

Après projection :

$$\vec{F}_a + mg + 4\pi r \gamma \cos\theta = 0, \cos\theta = 1 \text{ car } \theta = 0$$

$$P = mg = 2\pi r \gamma$$

A la fin, on obtient :

$$\gamma = \frac{F_a - mg}{4\pi r} \quad \text{Eq. I. (15)}$$

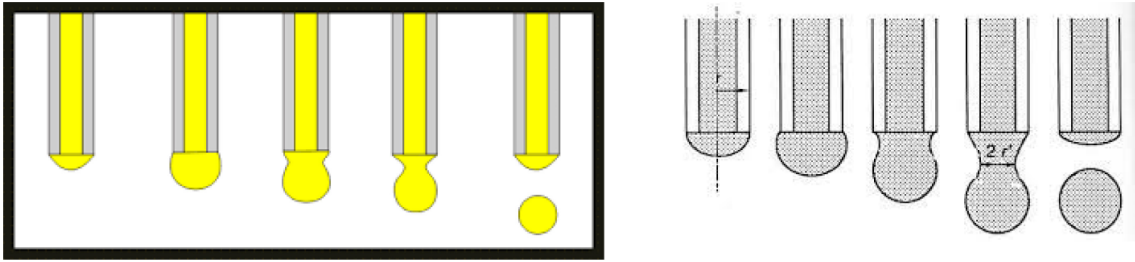
Les avantages de cette méthode sont :

- Sa précision, qu'aucune autre méthode n'égale ;
- Sa rapidité pendant la mesure ;
- Son caractère statique, qui permet de suivre dans le temps de la tension superficielle au fur et à mesure qu'il se modifie, la lame doit rester en contact avec le liquide.

### c. Méthode du stalagmomètre :

Cette méthode de mesure de tension de surface est très ancienne, elle Il s'agit d'une méthode particulièrement simple à mettre en œuvre et tout aussi bien adaptée à la mesure de la tension superficielle (liquide/vapeur) qu'à celle de la tension interfaciale (liquide/liquide). Si on laisse le liquide s'écouler lentement, il se forme des gouttes de liquide qui se détachent successivement. Tout se passe comme si sous l'effet de la tension de surface le liquide formait une sorte de « sac » qui emprisonne les molécules de liquide.

*Lorsque la masse de la goutte dépasse une certaine valeur ce sac se rompt et la goutte tombe. Cette rupture survient lorsque les forces liées à la pesanteur sont égales aux forces liées à la tension de surface.*



**Figure I. 8 :** Tension superficielle : Méthode de la goutte tombante (stalagmomètre).

La goutte est pendante, il existe donc une autre force qui contrebalance celle de la tension superficielle, soit :  $mg = 2 \pi r \gamma$ . Pour un volume  $V$  d'une solution, nous avons :

$$M = V \times \rho_l = N_l$$

Avec,  $N_l$  est le nombre de gouttes de la solution. On peut alors écrire :

$$mg = 2 \pi r \gamma_l = mg = \frac{V_l \rho_l}{N_l} \times g = V_l = \frac{N_l \times 2 \pi r \gamma_l}{g \times \rho_l}.$$

On sait que la tension superficielle de l'eau vaut :  $\gamma_{eau} = 72,8 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$

$$V_e = \frac{N_e \times 2 \pi r \gamma_e}{g \times \rho_e} \quad \text{Eq. I. (16)}$$

$$V_l = V_e \Leftrightarrow \frac{N_l \times 2 \pi r \gamma_l}{g \times \rho_l} = \frac{N_e \times 2 \pi r \gamma_e}{g \times \rho_e}$$

D'après ces deux relations. On peut tirer  $\gamma_l$

$$\gamma_l = \frac{\rho_l}{\rho_e} \times \frac{N_e}{N_l} \times \gamma_e \quad \text{Eq. I. (17)}$$

Avec :  $\gamma_l, \gamma_e$  sont respectivement la tension superficielle du liquide et de l'eau,  $\rho_l, \rho_e$  sont respectivement la densité du liquide et de l'eau.  $N_l, N_e$  sont respectivement le nombre de gouttes du liquide et de l'eau.

### 1.1.5. Aspect thermodynamique des phénomènes de surface :

Si le système est en équilibre thermodynamique avec l'extérieur le travail qui lui est fourni dans une transformation élémentaire est vaut :

$$dW = -PdV + \gamma dA \quad \text{Eq. I. (18)}$$

Lorsque le système est constitué de plusieurs interfaces qui sépare des phases différentes chacune possédant une tension interfaciale propre  $\gamma_i$ , on aura plus généralement :

$$dW = -PdV + \sum_i \gamma_i A_i \quad \text{Eq. I. (19)}$$

#### 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> Principe

- Variation de l'énergie interne :

$$dU = \partial Q + \partial W + \sum \mu_i dn_i \quad \text{et} \quad \partial W = -pdv \quad \text{Eq. I. (20)}$$

- Variation de l'enthalpie :

$$dH = dU + vdP$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + \partial Q + \partial W + \sum \mu_i dn_i + PdV + VdP \quad \text{Eq. I. (21)}$$

On en déduit l'énergie interne du système qui est ici définie par :

$$dU = TdS - PdV = -PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Eq. I. (22)}$$

$$\Rightarrow dU = TdS - \partial W + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Eq. I. (23)}$$

- **T** : Température absolue à laquelle la Quantité de chaleur élémentaire ( $\partial Q$ ) est cédée
- **$\partial W$** : Travail élémentaire fourni au système
- **$\mu_i$**  : potentiel chimique du composé i

## Chapitre I: Phénomènes de surface

- $n_i$  : nombre de molécules de ce composé présentes dans le système à l'instant  $t$
- $P$  et  $V$  représentent la pression appliquée au système et son volume
- Sachant que :

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A \quad \text{Eq. I. (24)}$$

- Variation de l'entropie :  $dS = \frac{\partial Q}{T}$  Eq. I. (25)

- Aussi  $dU = dW + dQ$  Eq. I. (26)

- La variation totale de l'enthalpie libre (Energie de Gibbs) s'exprime par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad \text{Eq. I. (27)}$$

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A \quad \text{Eq. I. (28)}$$

A partir de cette équation, on peut constater que l'énergie libre est une fonction dépendante à la fois de ( $P$ ), de la température ( $T$ ) et de la surface ( $A$ ), soit

$$G = f(P, T, A)$$

La forme différentielle de l'enthalpie libre (Energie de Gibbs) s'exprime par :

$$dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{A,T} dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{dG}{dA}\right)_{P,T} dA \quad \text{Eq. I. (29)}$$

Par identification des équations (28) et (29), il en résulte que

$$V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{A,T}; -S = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,A}; \gamma = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{P,T} \quad \text{Eq. I. (30)}$$

Soit une transformation réversible à température et pression constantes et tenant compte de la relation de l'énergie libre  $G = H - TS$ . La différenciation de cette relation par rapport à A conduit

$$\left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,P} = \left(\frac{dH}{dA}\right)_{T,P} - T \left(\frac{dS}{dA}\right)_{P,T} \quad \text{Eq. I. (31)}$$

D'après les relations de Maxwell, nous avons

$$-\left(\frac{dV}{dT}\right) = -\left(\frac{dS}{dP}\right); \left(\frac{dV}{dA}\right) = \left(\frac{d\gamma}{dP}\right); -\left(\frac{dS}{dA}\right) = \left(\frac{d\gamma}{dT}\right) \quad \text{Eq. I. (32)}$$

$$\Rightarrow \gamma = \left(\frac{dH}{dA}\right)_{T,P} + T \left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{P,A} \quad \text{Eq. I. (33)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dH}{dA}\right)_{T,P} = \gamma - T \left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{P,A} = H_A \quad \text{Eq. I. (34)}$$

Cette expression, entre autres, le fait que l'étude de la variation de la tension superficielle en fonction de la température conduit à la quantification de l'enthalpie superficielle.

## I. 2. Effet de la température :

Afin d'appréhender la variation de la tension superficielle en fonction de la température, réécrivons l'expression de l'entropie interfaciale écrite précédemment :

$$\left(\frac{dS}{dA}\right)_{T,ni} = \left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{A,ni} = -S_A \quad \text{Eq. I. (35)}$$

Comme la quantité  $S_A$  est positive, ceci implique forcément que :

$$\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{A,ni} < 0 \quad \text{Eq. I. (36)}$$

## Chapitre I: Phénomènes de surface

La tension superficielle diminue donc avec l'augmentation de la température car l'agitation thermique qui s'accroît tend à masquer les effets des forces de liaisons intermoléculaires.

On peut même prévoir, compte tenu des propriétés du point critique que la tension de surface doit être nulle à la température critique du liquide.

Une loi approchée peut être donnée sous la forme :

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - \beta \cdot T) \quad \text{Eq. I. (37)}$$

Où T est exprimée en °C et dont on pourra vérifier la validité en calculant le coefficient  $\beta$  à partir du tableau 1.

Le tableau 1 donne quelques valeurs de cette tension de surface. On notera que toutes ces valeurs sont exprimées dans le système CGS.

**Tableau 1.** Tension\* de surface de quelques liquides

Liquide	Température (°C)							T <sub>c</sub> (°C)
	0	20	40	60	80	100	200	
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85	-	374,4
Ethanol	24,05	22,27	20,60	19,01	-	-	-	241
Méthanol	24,5	22,6	20,9	-	-	15,7	-	240
CCl <sub>4</sub>	-	26,8	24,3	21,9	-	17,26	6,53	283,2
Acétone	26,2	23,7	21,2	18,9	16,2	-	-	235,5
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39	-	320,3
Benzène	31,6	28,9	26,3	23,7	21,3	-	-	288,9

\* :  $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$  ;  $1 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} = 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$

Ce tableau montre un détail intéressant en ce qui concerne l'eau : sa tension superficielle est nettement supérieure à celle des autres constituants.

Il existe un certain nombre de relations empiriques qui indiquent la variation de la tension de surfaces en fonction de la température (note :  $T_C$  est la température critique).

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_C)^{\frac{11}{9}} \quad \text{Eq. I. (38)} \quad \text{où} \quad T_R = \frac{T}{T_C}$$

$\gamma_0$  : est une caractéristique du liquide considéré

Le tableau 2 donne quelques valeurs de  $\gamma$  et de  $\gamma_0$  pour quelques liquides.

**Tableau 2 :** Valeurs caractéristiques de la tension de surface\* de quelques liquides

Liquide	$\gamma$ (293 K)	$\gamma_0$	Liquide	$\gamma$ (293 K)	$\gamma_0$
Isopentane	137,2	478	Benzène	288,6	708
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	171,0	562	CCl <sub>4</sub>	266,6	676
n-Hexane	184,3	525	CS <sub>2</sub>	323,3	813
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	218,2	661	Eau	727,5	1480
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	241,6	692	* : $\times 1000 \frac{N}{m}$		

Une autre formule est celle RAMSAY-SHIELDS : elle est valide tant et aussi longtemps que la température du liquide est inférieure de 30° à la température critique.

$$\gamma \left( \frac{M}{d_l} \right)^{\frac{2}{3}} = k (T_C - T - 6) \quad \text{Eq. I. (39)}$$

M est la masse molaire et  $d_l$  la densité du liquide. Le premier membre de l'équation 39 est appelé l'énergie molaire de surface. Notons que la tension de surface devient nulle lorsque :  $T = T_C - 6$

Cette formule a été corrigée par KATAYAMA :

$$\gamma \left( \frac{M}{d_l - d_v} \right)^{\frac{2}{3}} = k (T_C - T - 6) \quad \text{Eq. I. (40)}$$

## Chapitre I: Phénomènes de surface

Dans cette équation,  $d_v$  est la densité de la phase vapeur. Cette équation satisfait la remarque faite plus haut : la tension de vapeur devient nulle à la température critique.

La relation la plus simple admet une corrélation linéaire négative et la température.

### ✚ Equation d'EOTVÖS :

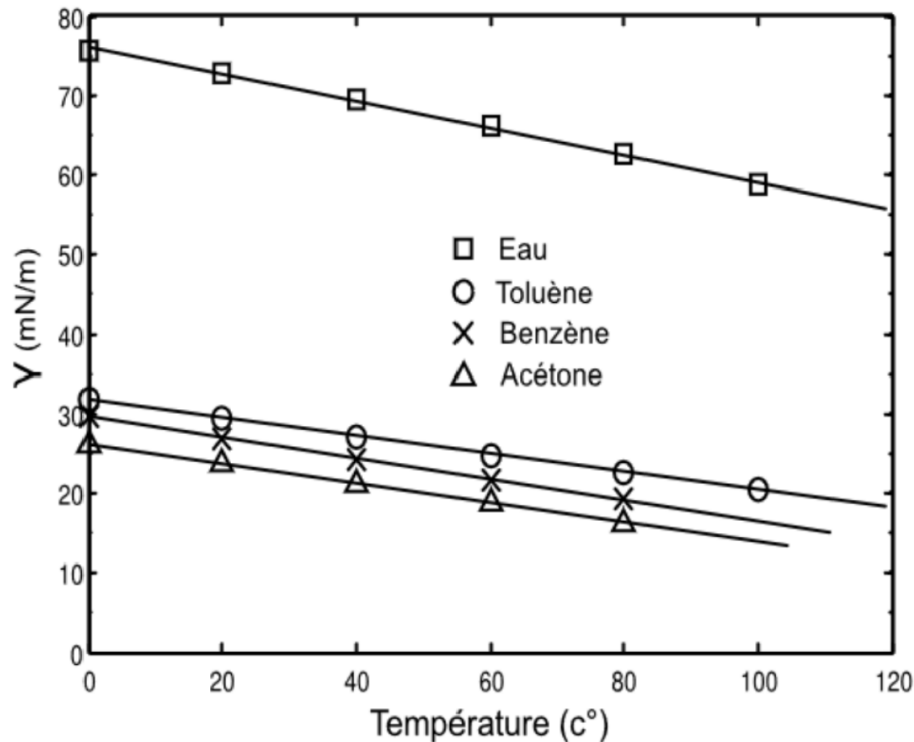
Ainsi, Eotvös a proposé plusieurs équations de la forme

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad \text{Eq. I. (41)}$$

Avec,

$T_c$  : est la température critique ( $\gamma(T = T_c) = 0$ ).

$\gamma_0$  : est une caractéristique du liquide considéré.



**Figure I. 9 :** Evolution de la tension superficielle en fonction de la température.



La figure 9, exprime la tendance de la tension de surface en fonction de la température pour quelques liquides.

C'est la température à laquelle la tension superficielle s'annule :

$$A \quad T = T_c \Rightarrow \gamma = 0$$

Plus le liquide est très éloigné de sa température critique, plus que la tension superficielle sera élevée (cas des métaux), au contraire, s'il est proche de  $T_c$ , sa tension superficielle sera faible (cas des gaz).

Eotvös a aussi proposé une équation de la forme :

$$\gamma = K_e \frac{(T_c - T)^2}{(M \times V)^3} \quad \text{Eq. I. (42)}$$

Où

T est la température,  $T_c$  est la température critique

M est la masse moléculaire et  $V_L$  est le volume molaire

La forme différentielle de cette loi donne une relation entre la TS et la température :

$$\gamma = f(T): \text{EÖTVÖS} \quad d(\gamma V_L)^{2/3} = -K_e dT \quad \text{Eq. I. (43)}$$

Ou bien

$K_e$  est un coefficient de température qui dépend du liquide,  $K_e = 2,2$

$V_L$  est le volume molaire

La tension superficielle diminue quand la température augmente jusqu'à la température critique.

### Corrélations de McLeod-Sudgen :

Au sein d'un liquide, les molécules sont soumises à des forces d'attraction qui assurent leur cohésion. Les molécules situées à la surface du liquide sont défavorisées, puisqu'elles ne bénéficient que de la moitié des interactions dont bénéficient celles qui sont situées au sein du liquide. Le liquide tendra à minimiser sa surface.

## Chapitre I: Phénomènes de surface

Augmenter sa surface nécessitera d'y affecter une énergie supplémentaire pour compenser la diminution des interactions.

Une relation liant la tension superficielle et les densités liquides et vapeurs est estimée par la formule suivante :

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = [P].(\rho_l - \rho_v)_{4n} \quad \text{Eq. I. (44)}$$

Avec :

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

$\gamma$ : tension superficielle, dynes/cm

$\rho_l$  ,  $\rho_v$ : densités en g. mole/cm<sup>3</sup>

**Tableau 3 :** Quelques valeurs de contributions structurales pour le calcul du parachor.

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

Une autre équation a été proposée :

$$\gamma = ([P] \cdot \rho_{Lb})^4 [P] \cdot \left( \frac{1-T_r}{1-T_{br}} \right) \quad Eq. I. (45)$$

$\rho_{Lb}$  : densité liquide molaire au point d'ébullition en g mole/cm<sup>3</sup>,

$T_r$  et  $T_{br}$  : 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.

### ❖ Corrélation basée sur les états correspondants

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

$$\frac{\gamma}{P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{2}{3}}} = (0.133 \alpha_c - 0.281)(1 - T_r)^{\frac{11}{9}} \quad Eq. I. (46)$$

$P_c$  : pression critique (atm)

$T_c$  : température critique (K)

$\alpha_c$  : paramètres de RIEDEL

MILLER a montré aussi que :

$$\alpha_c = 0.9076 \left( 1 + \frac{T_{br} L_n n P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad Eq. I. (47)$$

Soit : 
$$\gamma = P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{2}{3}} Q (1 - T_r)^{\frac{11}{9}} \quad Eq. I. (48)$$

$$Q = 0.1207 \left( 1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad Eq. I. (49)$$

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

Mc LEOD et SUGDEN proposent la corrélation suivante :

$$\frac{1}{\gamma_m^4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{Lm} x_i - \rho_{Vm} y_i) \quad Eq. I. (50)$$

$\gamma_m$  : tension superficielle du mélange en dynes/cm

$[P_i]$  : parachor du composé i

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

$\rho_{Lm}$  : densité du mélange à l'état liquide en g. mole/cm<sup>3</sup>

$\rho_{Vm}$  : densité du mélange à l'état gazeux en g. mole/cm<sup>3</sup>

A basse pression,  $\rho_{Vm}$  est négligeable

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

### I. 3. Effet de la concentration :

La plupart des liquides organiques ont des tensions superficielles entre :

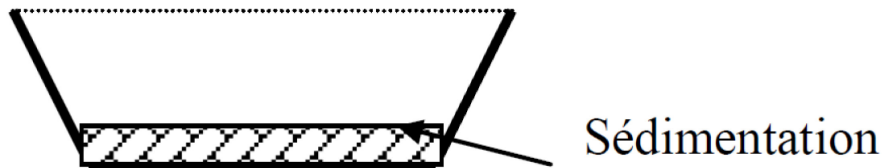
$$20 \text{ °C} < \gamma < 40 \text{ °C}$$

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 :**  $H_2O + NaCl$

C (%)	0	10,2	18,7	26,2
$\gamma$ (dyne/cm)	72,8	77	80,7	84,3

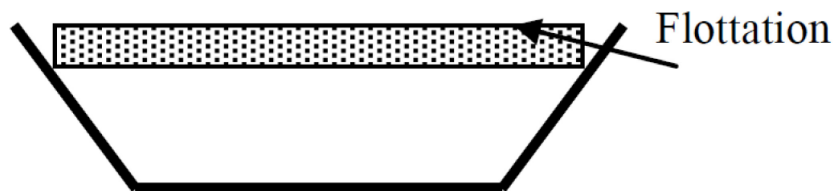


**Figure I. 10 :** Accumulation du soluté au fond de la solution : Sédimentation.

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

**Exemple :** eau + isopropanol

C (g/l)	0	2	4	10
$\gamma$ (dyne/cm)	72,8	57	52,5	43



**Figure I. 11 :** Accumulation du soluté à la surface du liquide : Flottation.

## Chapitre I: Phénomènes de surface

En effet, si on mélange 0,5 % massique du phénol (soluté organique) à l'eau, on aura une solution aqueuse organique dont la tension superficielle à 20 °C est :

$$\gamma_{\text{org.}} = 66,5 \text{ dyn/cm} < \gamma_{\text{eau}} \Rightarrow \text{c'est une diminution}$$

Par contre, une solution aqueuse minérale du nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) donne une tension superficielle à 20 °C :

$$\gamma_{\text{min.}} = 140 \text{ dyn/cm} > \gamma_{\text{eau}} \Rightarrow \text{c'est une augmentation}$$

Conséquence :

- Avec les solutions aqueuses organiques, on a une diminution de la tension superficielle.
- Avec les solutions aqueuses inorganiques, on a une augmentation de la tension superficielle.

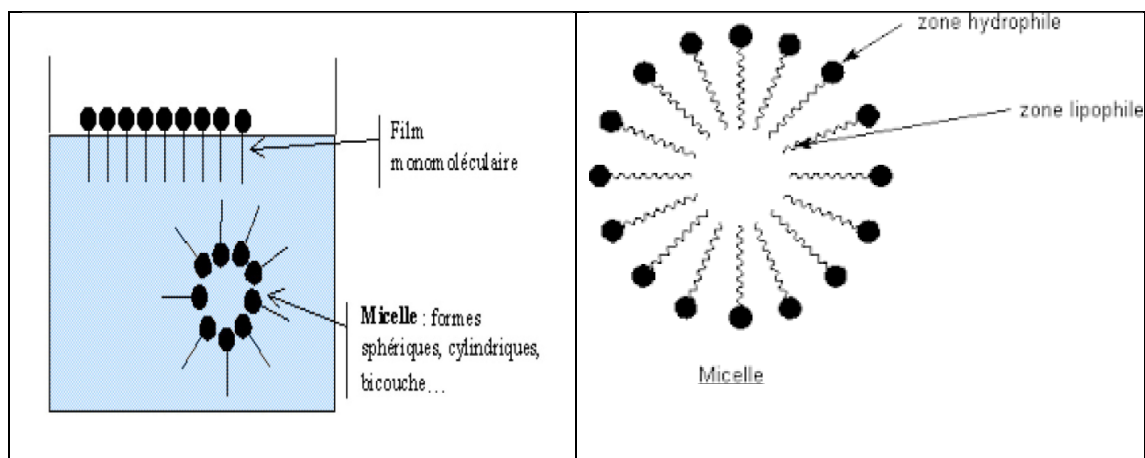
### I.4. Relation de Gibbs :

#### I.4.1. Mécanisme de l'adsorption positive :

Les substances qui possèdent un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelées « **tension actives** ». Explorons en premier la structure d'une bulle de savon : la solution de base (eau + liquide vaisselle) est composée de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  (eau) ainsi que de molécules de savon. Cette dernière est une longue chaîne de carbones et d'hydrogènes. La « tête » de cette chaîne est constituée d'un groupe carboxylate ( $\text{COO}$ ) : Comme l'eau, ce groupe est polaire, et donc il se lie très bien avec celle-ci. On dit de lui qu'il est hydrophile (qui « aime » l'eau) ; ces molécules sont dites amphiphiles. Au contraire, la chaîne de la molécule de savon est apolaire, et donc est hydrophobe (qui « n'aime pas » l'eau ou qui n'a pas d'affinité pour l'eau). Par contre, elle est lipophile car elle est attirée par les matières grasses.

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. 12** : Répartition en surface des composés tensioactifs.

Tous les tensioactifs ont une structure commune :

- Une tête hydrophile
- Une queue lipophile

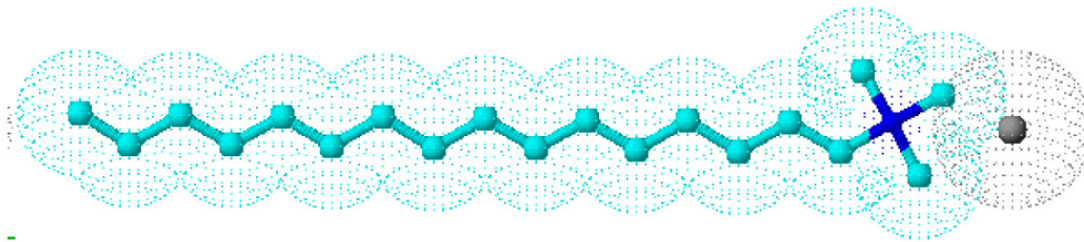
La molécule est dite amphiphile ; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis à vis d'un solvant donné. La tête polaire, chargée ou non, est **hydrophile** ; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement associés (eau, glycérol, hydrazine...).

## Chapitre I: Phénomènes de surface

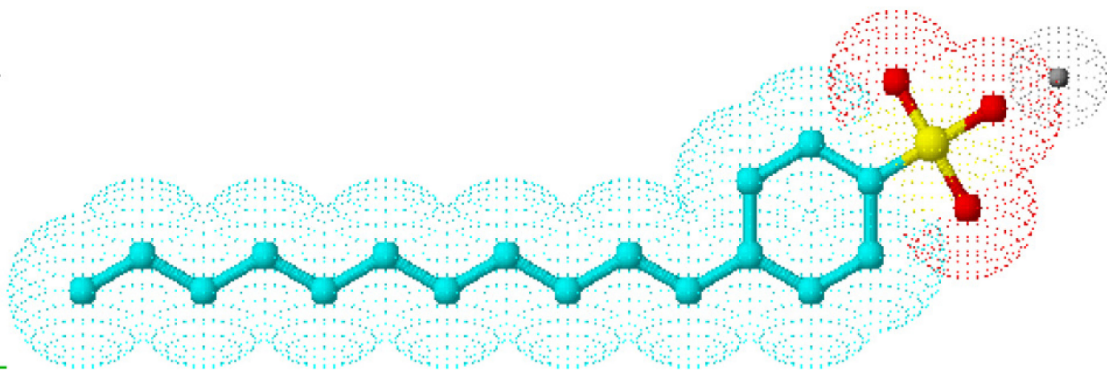
L'interaction solvant / tête **hydrophile** est de nature électrostatique (liaisons hydrogène...). La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est **hydrophobe** ou plutôt **lipophile**. L'interaction queue lipophile/solvant sont faibles (type force de dispersion de London). **L'hydrophilie** 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**.

On distingue quatre classes de tensioactifs :

**Cationiques** :  $RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3^+ + Cl^-$  ils sont susceptibles en milieu acide de fournir un cation.



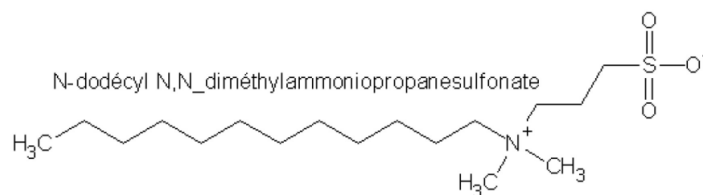
**Anioniques** : le dodécylsulfonate de sodium  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$



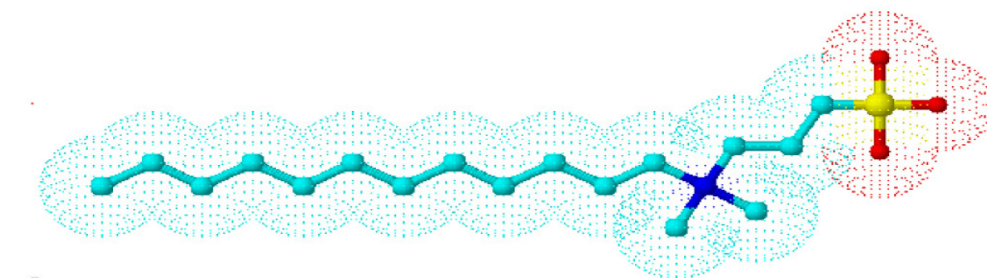
**Amphotères** : N-dodecyl N,N\_dimethylammoniopropanesulfonate



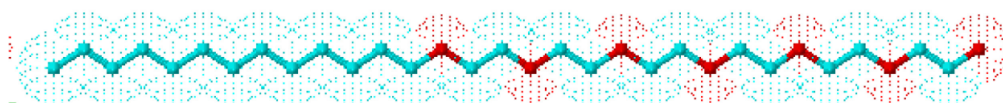
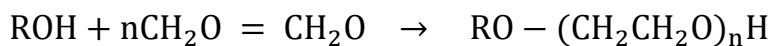
# Chapitre I: Phénomènes de surface



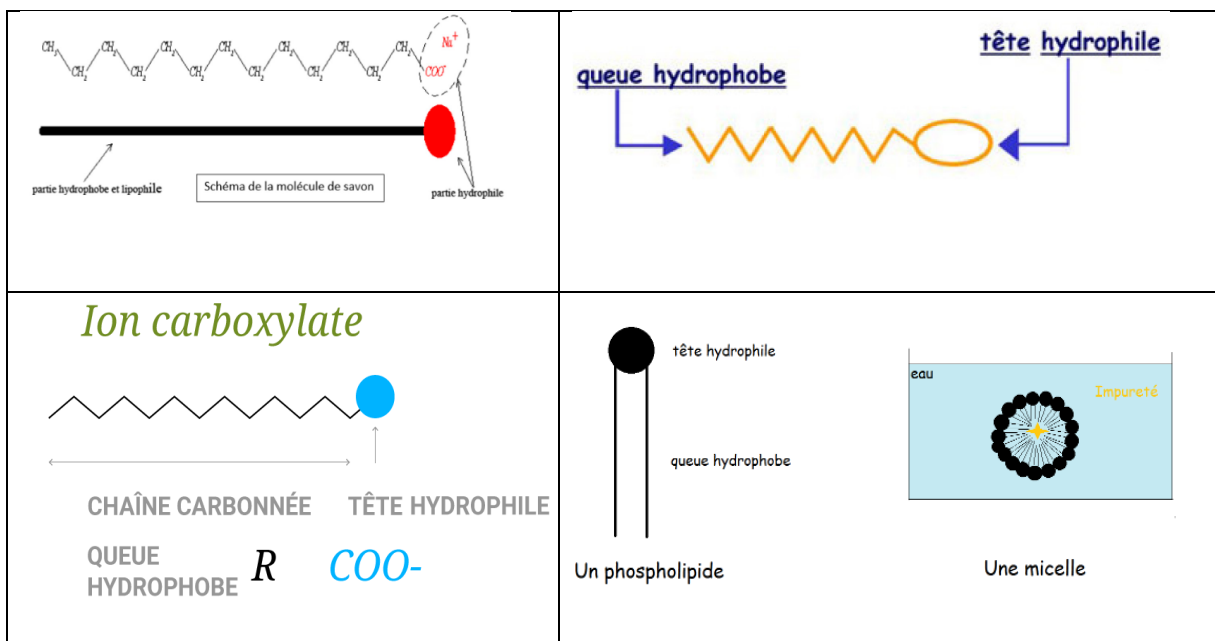
La même en couleur



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



Ex : dodécanol hexaéthoxylé n –  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$



**Figure I. 13 :** Représentation conventionnelle d'un tensioactif.

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

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

### I.4.2. Isotherme de Gibbs-Concentration superficielle :

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). Considérant dans le soluté donne une adsorption positive (substance Tensioactif).

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

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + A\gamma$$

$n_1$  : nombre de solvant       $\mu_1$ : potentiel chimique du solvant

$n_2$  : nombre de soluté       $\mu_2$ : potentiel chimique du soluté

$\gamma$  : tension superficielle

$A$  : Surface

$$dG = 0$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma \quad \text{Eq. I. (51)}$$

Il en est de même pour

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad \text{et} \quad U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad \text{Eq. I. (52)}$$

L'enthalpie libre totale s'écrit comme  $G = f(P, T, A, n_i)$  et sa différentielle est :

$$dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{A,T,n_i} dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,A,n_i} dT + \sum \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{A,T,P} dn_i + \left(\frac{dG}{dA}\right)_{P,T,n_i} dA$$

$$= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad \text{Eq. I. (53)}$$

Avec, A est l'aire de l'interface formée par la phase  $\sigma$ . On a également :

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma = C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta + \Gamma A \quad \text{Eq. I. (54)}$$

L'indice  $i$  étant le nombre de constituants dans chaque phase. A partir de l'Equation (1), on obtient :

$$dG^\sigma = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA - [-S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha] - [-S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i dn_i^\beta] \quad \text{Eq. I. (55)}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux :

$n_i = \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$  (Donc  $n_i^\alpha = n_i^\beta = n_i^\sigma = cst$ ). Dns ce cas, la variation de l'enthalpie libre de surface s'écrira comme :

$$dG^\sigma = -SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + VdP - V^\alpha dP - V^\beta dP \quad \text{Eq. I. (56)}$$

En se plaçant dans les conditions de pression et de température constantes, il vient :

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad \text{Eq. I. (57)}$$

Soit,

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad \text{Eq. I. (58)}$$

En différenciant cette relation, on aura :

$$dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad \text{Eq. I. (59)}$$

## Chapitre I: Phénomènes de surface

En identifiant les équations (57) et (59), on en déduit la relation de Gibbs-Duhem

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad \text{Eq. I. (60)}$$

$$d\gamma = -\frac{1}{A} \times \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Eq. I. (61)}$$

En prenant le cas minimum, c'est-à-dire quand on a deux constituants ( $i = 1, 2$ ), on obtient

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{Eq. I. (62)}$$

Dans le cas d'une adsorption positive, il y aura beaucoup plus de molécules de soluté ( $n_2$ ) que celles de solvant ( $n_1$ ), soit  $n_2 > n_1$ , donc :

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{Eq. I. (63)}$$

Par définition, le potentiel chimique du constituant  $i$  est donné en fonction de son activité selon :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{Eq. I. (64)}$$

$$d\mu_2 = + \frac{RT \ln a_2}{a_2} \quad \text{Eq. I. (65)}$$

Soit :

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \times \left(\frac{d\gamma}{dc}\right) \quad \text{Eq. I. (66)}$$

La thermodynamique nous permet de trouver une relation mathématique entre l'accumulation des espèces à la surface d'un liquide et son impact sur la tension superficielle.

Pour les solutions diluées ( $a \rightarrow c$ ), cette relation devient :

$$\Gamma_s = -\frac{c}{RT} \times \left(\frac{d\gamma}{dc}\right) \quad \text{Eq. I. (67)}$$

C'est l'équation de l'**isotherme de Gibbs–Duhem** pour les solutions diluées.  $\Gamma_s$  est la concentration superficielle du constituant.

Dans le système international (SI), l'unité de  $\Gamma_s$  est en  $\frac{mol}{m^2}$ . Intuitivement et tenant compte du signe de la pente de la courbe  $\gamma(c)$ , soit :

$$\left(\frac{d\gamma}{d\ln c}\right) = -RT \Gamma_s \quad \text{Eq. I. (68)}$$

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

Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs,  $\Gamma$  est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massique.

*Cette équation de Gibbs nous informe que la quantité de soluté adsorbée dépend explicitement de la pente  $\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)$ . Ceci veut dire que si la tension superficielle n'évolue plus avec la concentration du soluté (c), cela signifie que  $\Gamma_s$  n'évolue plus même si c continue d'accroître.*

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

### 1.5. Mesure de l'aire moléculaire :

A partir de ces courbes, on remarque que l'évolution de  $\Gamma = f(c)$  atteint une valeur limite :  $\Gamma(c \rightarrow \infty) = \Gamma_{max}$ . On admet que cette concentration superficielle maximale forme une couche monomoléculaire. Ainsi, à partir de cette valeur on peut donc remonter à l'aire occupée par une seule molécule de soluté. Pour une mole de soluté nous avons :

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{A} \quad \text{Eq. I. (69)}$$

## Chapitre I: Phénomènes de surface

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

$$A = \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad Eq. I. (70)$$

**A**: étant l'aire molaire

Et la surface par molécule :

$$a = \frac{1}{N \times \Gamma_{max}} \quad Eq. I. (71)$$

a : l'aire moléculaire

$$a (\text{Å}^2) = \frac{10^{16}}{N \times \Gamma_{max}} \quad Eq. I. (72)$$

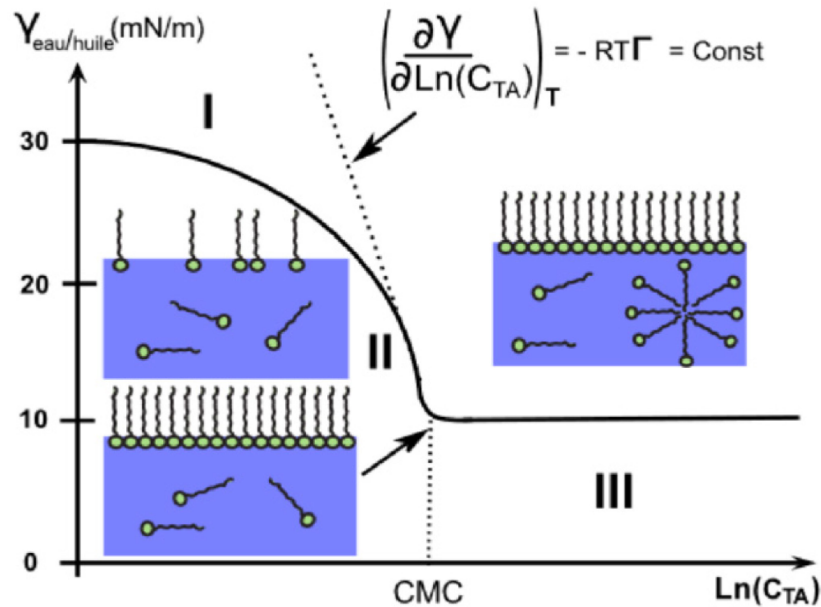
Où N est le nombre d'Avogadro =  $6.023 \times 10^{23}$

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

### **Concentration Micellaire Critique :**

Comme indiqué précédemment, l'ajout d'une substance tensioactive diminue substantiellement la tension superficielle de l'eau par la disposition que ces molécules adoptent dans le liquide. La partie polaire immergée dans l'eau et la partie hydrophobe fuit l'eau. C'est cet agencement qui est à l'origine des pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant.

Par ailleurs, au-delà d'une certaine concentration en tensioactifs, appelée Concentration Micellaire Critique, la surface du liquide devient saturée.



**Figure I. 14 :** courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique.

L'équation (18), permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure 14).

**Dans la zone I :**  $\left(\frac{d\gamma}{d\ln C_{TA}}\right)$  on observe une chute rapide de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration du tensioactif. Le nombre de molécules tensioactives augmente à l'interface. Cette situation est due au fait qu'à l'interface eau-air, la chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) se trouve dans un environnement plus favorable comparativement à l'intérieure de la phase aqueuse où elle est entourée de molécules d'eau, hydrophiles.

**Dans la zone II :**  $\left(\frac{d\gamma}{d\ln C_{TA}}\right)$  est constant. À partir d'une concentration seuil, concentration micellaire critique, l'interface est complètement saturée par les tensioactifs et la tension interfaciale diminue de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse.

**Dans la zone III :** la tension de surface est constante, donc  $\frac{d\gamma}{d\ln C_{TA}} = 0$ ,

la phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs, afin de minimiser les interactions hydrophobe-hydrophile, forment des agrégats comme les micelles. Par ailleurs, dans cette région, on remarque que la tension superficielle ne varie plus avec la concentration des tensioactifs. Il y a lieu d'indiquer également que la valeur de la CMC d'un tensioactif donnée, est intimement liée au groupe fonctionnel (taille, contre-ion, etc...) et aux caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée (longueur, ramification, ...).

L'évolution de la courbe  $\gamma(c)$  peut-être décrite comme suit : Pour une concentration du tensioactifs inférieure à la CMC (concentration Micellaire Critique), on observe une diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration. Quand cette concentration atteint la CMC, la surface devient saturée en tensioactifs.

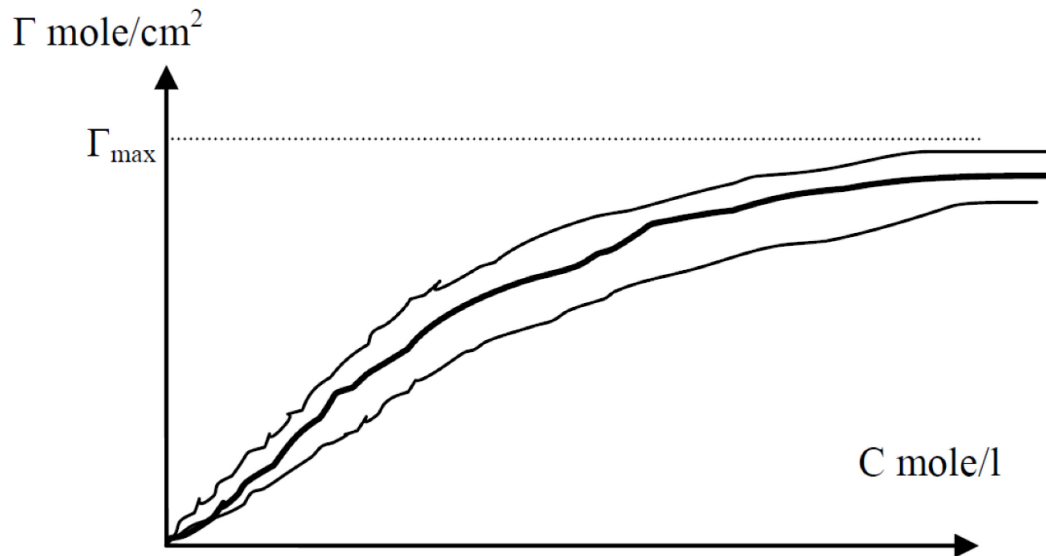
Ces derniers, s'organisent de façon à ce que leur partie hydrophobe fasse systématiquement la surface de l'eau. Ainsi, une fois cette concentration limite est atteinte, les molécules de tensioactifs ne peuvent plus rejoindre l'interface et la seule façon d'empêcher les chaînes hydrocarbonées apolaires d'entrer en contacts avec la phase aqueuse est que ces dernières s'agglomèrent pour former des agrégats, comme les micelles (agrégats sphérique) et/ou les vésicules. Au-delà de cette concentration limite, la tension superficielle ne varie pratiquement pas.

C'est la concentration à partir de laquelle se forme des agrégats des dizaines de molécules appelée Micelle Isotherme d'adsorption de Gibbs :

- **Abaissement** : diminution de  $\gamma$  d'eau quand on ajoute un détergeant (tensioactif).



**Remarque :**



**Figure I. 15 :** 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 courbe ayant la même valeur maximale de la concentration superficielle ( $\Gamma$ ) correspond un état ou la surface est complètement saturée de molécules de soluté.

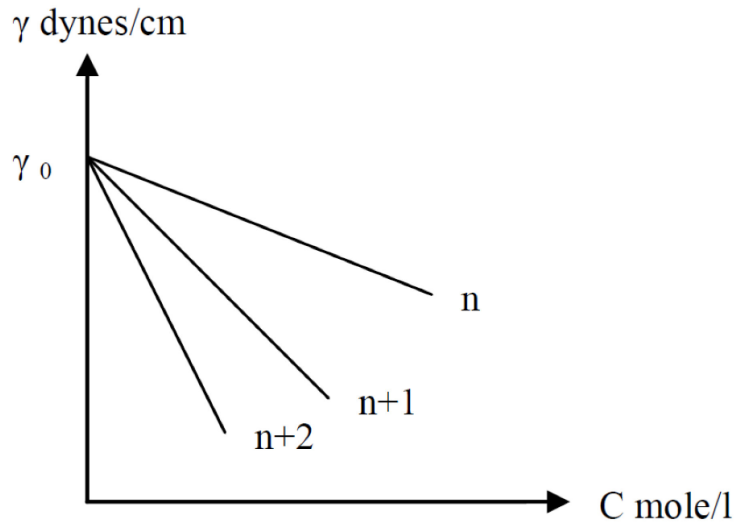
Gibbs aussi a montré que toutes les substances qui abaissent (diminuent) en solution aqueuse  $\gamma$  se concentre dans la région superficielle avec une concentration plus grand qu'à l'intérieur.

**Tension superficielle des solutions**

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

**Règle de Traube :**

Pour des solution diluées (faible concentration) on remarque que la courbe  $\gamma = f(C)$  est une droite, TRAUBE a par logique proposé l'équation dont les courbes représentées par la figure ci-dessous.



**Figure I. 16 :** Variation la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution.

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

Traube a proposé alors la formule empirique :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad \text{Eq. I. (73)}$$

$\gamma_0$  : tension supérieure de l'eau ;

B : coefficient proportionnelle caractérisant du soluté ;

C : concentration molaire de la solution ;

$\gamma$  : tension superficielle de cette solution.

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

**Comportement de la couche adsorbée positivement :**

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

$$-d\gamma = B dC \Rightarrow \frac{d\gamma}{dC} = -B \quad \text{Eq. I. (74)}$$

On remplace dans l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \Rightarrow \Gamma = - \frac{C}{RT} (-B) = \frac{BC}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad \text{Eq. I. (75)}$$

$\Gamma = \frac{n}{A}$  , pour une mole on a :

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad \text{Eq. I. (76)}$$

$$A \times (\gamma_0 - \gamma) = \pi A = RT \quad \text{Eq. I. (77)}$$

$\gamma_0 - \gamma$  : est la pression superficielle notée  $\pi$

Soit :  $\pi A = RT$

Pour « n » moles on a :

$$\pi A = nRT$$

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

$$\pi A = nRT \quad \text{et} \quad n = \frac{m}{M}$$

Soit :

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

## Chapitre I: Phénomènes de surface

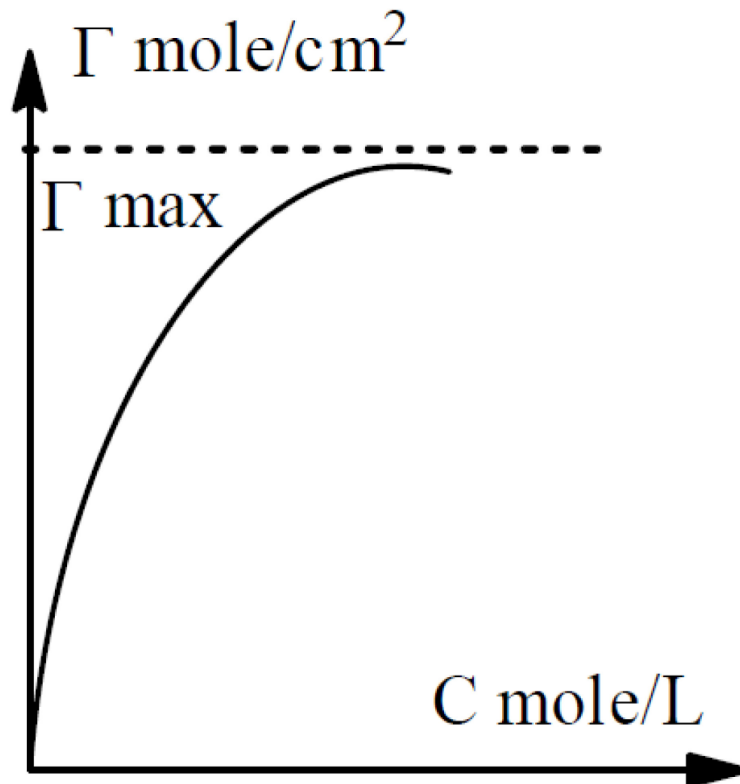
$a = \frac{A}{m}$  : surface correspondante à l'unité de poids de la substance

dispersée sans l'interface  $[a] = \frac{1}{[\Gamma]} = \frac{cm^2}{g}$  cas d'un film gazeux parfait

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

Avec  $(\pi a)_0 = \lim ((\pi a)_0)$  quand  $\pi$  tends vers 0 à l'extrapolation linéaire de

$$\pi a = f(\pi) \text{ à } \pi = 0$$



**Figure I. 17** : Concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté.

On remarque qu'à partir de  $\gamma = f(C)$  (Figure 16) que la lorsque la concentration de la solution augmente, la valeur de  $\Gamma$  augmente pour attendre un palier :  $\Gamma_{max}$ .

### Règle de SZYSZKOWSKI

Pour les solutions plus concentrées SZYSZKOWSKI a proposé la relation suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = a \log (1 + bC)$$

a, b : constantes caractéristiques du soluté.

La formule de SZYSZKOWSKI se ramène bien à celle de Traube quand les concentrations sont assez faibles pour que  $\frac{C}{a}$  soit petit.

### I.6. Étude Physico-chimique de la tensioactivité :

La surface libre d'un liquide pur ou d'une solution est une interface liquide-air ou liquide-vapeur, il y a aussi les interfaces liquide-liquide et liquide – solide qui interviennent dans le mouillage et la détercion.

- Dès qu'une des phases est en contact avec un solide, on parle alors d'adhésion.
- Deux molécules de liquide sont liées, on parle alors de cohésion.

#### I.6.1. 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 I.1a. Ainsi, le travail de cohésion,  $W_{\text{coh}}$ , est :

$$W_{\text{coh}} = W_{L-L} = 2 \gamma_{LV} \quad \text{Eq. I. (79)}$$

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

## ✚ Travail d'adhésion

✚ Adhésion : Ensemble phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque 2 surfaces mises en contact. Adhésion liée à **adhésivité** (aptitude à créer des forces d'interactions entre 2 surfaces), **état de surface** des 2 constituants (surface spécifique, porosité, sites actifs, pollution) et **mouillabilité** (aptitude à créer un contact entre 2 surfaces).

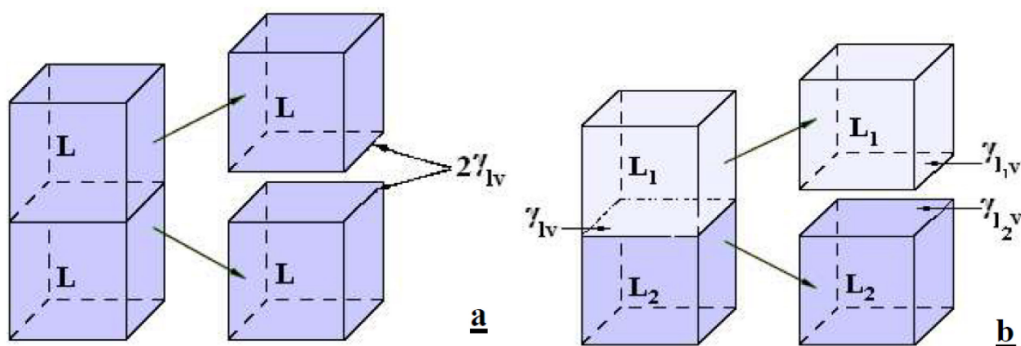
✚ Forces d'adhésion : forces de cohésion des matériaux : liaisons interatomiques (liaisons chimiques fortes) ou intermoléculaires (liaisons "physiques" faibles). Energie potentielle d'interaction :

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

\* *l'énergie requise pour séparer 1 unité de surface de l'interface entre les deux liquides en deux surfaces liquide-vapeur.*

Comme l'illustre la Figure I.1b et ce travail s'exprime par l'équation de DUPRÉ :

$$W_{ad} = W_{L-S} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad \text{Eq. I. (80)}$$



**Figure I. 18 :** 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.

### **Quelle est la différence entre l'adhésion et cohésion**

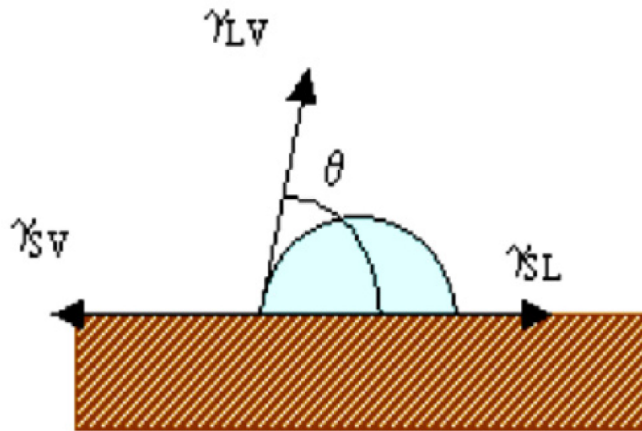
L'adhésion est la force d'attraction entre deux types de molécules, qui sont différentes l'une de l'autre et la cohésion est la force intermoléculaire entre deux molécules similaires. Par conséquent, la principale différence entre l'adhésion et la cohésion est que l'adhésion est l'attraction entre des substances ou des molécules qui ne sont pas similaires, tandis que la cohésion est l'attraction entre les molécules ou substances similaires. De plus, une autre différence significative entre l'adhésion et la cohésion est que l'adhésion comprend des attractions électrostatiques tandis que la cohésion comprend les forces de Van Der Waal et la liaison hydrogène. Par exemple, la cohésion est entre deux molécules d'eau et l'adhérence est entre les molécules d'eau et les parois des vaisseaux du xylème.

### **1.6.2. Mouillage et angle de contact :**

La mouillabilité est la capacité d'un liquide à s'étendre sur une surface solide. Il faut premièrement expliquer les phénomènes émergeant au point de rencontre de trois phases : solide / liquide / vapeur. Ces notions sont cependant à prendre en compte avec précaution car elles ne prennent pas en compte la « pression d'équilibre d'étalement ». Cette pression est souvent négligeable lorsque l'énergie de surface des solides est faible. Ensuite il faudra s'attacher à décrire les paramètres à prendre en compte lorsque les solides sont des poudres.

### **Mesure de l'angle de contact :**

Considérons la situation modèle où une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane. A la jonction entre la goutte et le solide, trois phases sont présentes : solide - liquide - vapeur. Il existe donc trois interfaces : solide/vapeur noté  $sv$  ; solide/liquide noté  $sl$  et liquide /gaz noté  $lv$ .

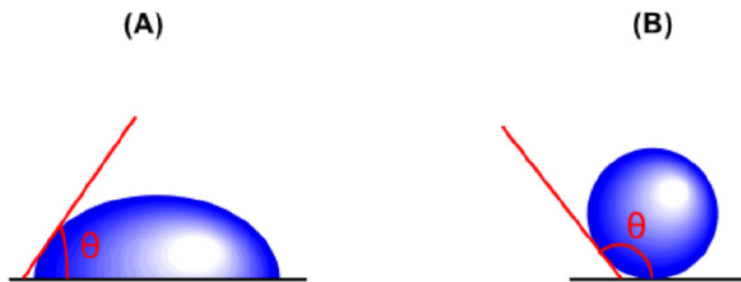


**Figure I. 19 :** Schéma montrant l'angle de contact entre un liquide déposé sur la surface d'un substrat et les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes.

On caractérise la pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact  $\theta$ , encore appelé angle de raccordement ou angle de mouillage. Cet angle construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide.

Le mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion.

- Quand  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ , le liquide mouille la surface du solide mais on parle de mouillabilité imparfaite.
- Le mouillage est parfait pour  $\theta \rightarrow 0^\circ$ . Dans ce cas, le liquide s'étale sur toute la surface du solide.
- Lorsque  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , le liquide ne mouille pas la surface du solide.



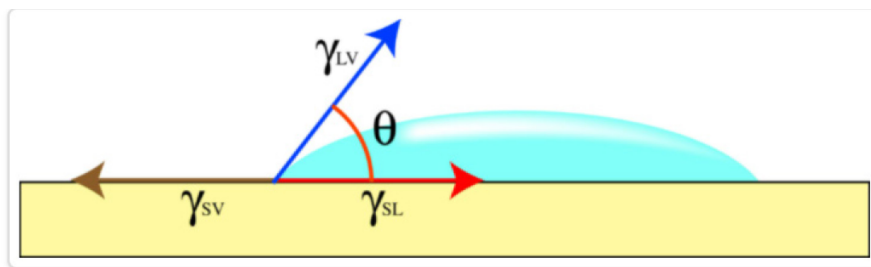
**Figure I. 20 :** Angle de contact. (A)  $\theta < \frac{\pi}{2}$  et (B)  $\theta > \frac{\pi}{2}$



Dans le tableau ci-dessous, sont énumérées leurs de l'angle de contact

Interface	Angle de contact $\theta$
Eau-verre	$0^\circ$
Mercure-verre	$140^\circ$
Eau-paraffine	$107^\circ$
Eau-acier	$90^\circ$
Eau-bois	$0^\circ$
Paraffine solide	$108 - 111^\circ$
Polyéthylène	$94^\circ$
Polystyrène	$91^\circ$
Graphite	$86^\circ$
Acier inoxydable	$60 - 94^\circ$

La Figure 21 illustre ce concept où l'équilibre des énergies d'interface  $\gamma_{lv}$  entre les phases x et y est en relation avec l'angle de contact Centre le liquide et le solide.



**Figure I. 21 :** Goutte de liquide sur une surface solide idéale (situation de **mouillage partiel**). L'angle entre la surface fluide et la surface solide est appelé **angle de contact**. Soient :

La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$

La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sv}$

La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{lv}$

$\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  et  $\gamma_{lg}$  sont les tensions interfaciales correspondantes.

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de **Young** :

## Chapitre I: Phénomènes de surface

$$W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad Eq. I. (81)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad Eq. I. (82)$$

$$\text{On aura } W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \cos\theta - \gamma_{LS} \quad Eq. I. (83)$$

$$\text{D'où } W_{adh} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad Eq. I. (84)$$

$$\theta = 0^\circ \Rightarrow \cos\theta = 1 \Rightarrow W_{adh} = 2\gamma_{LV} = W_{coe} = W_{a\max}$$

(Travail maximum), dans ce cas les forces d'attraction solide-liquide sont comparable aux forces d'attraction liquide-liquide.

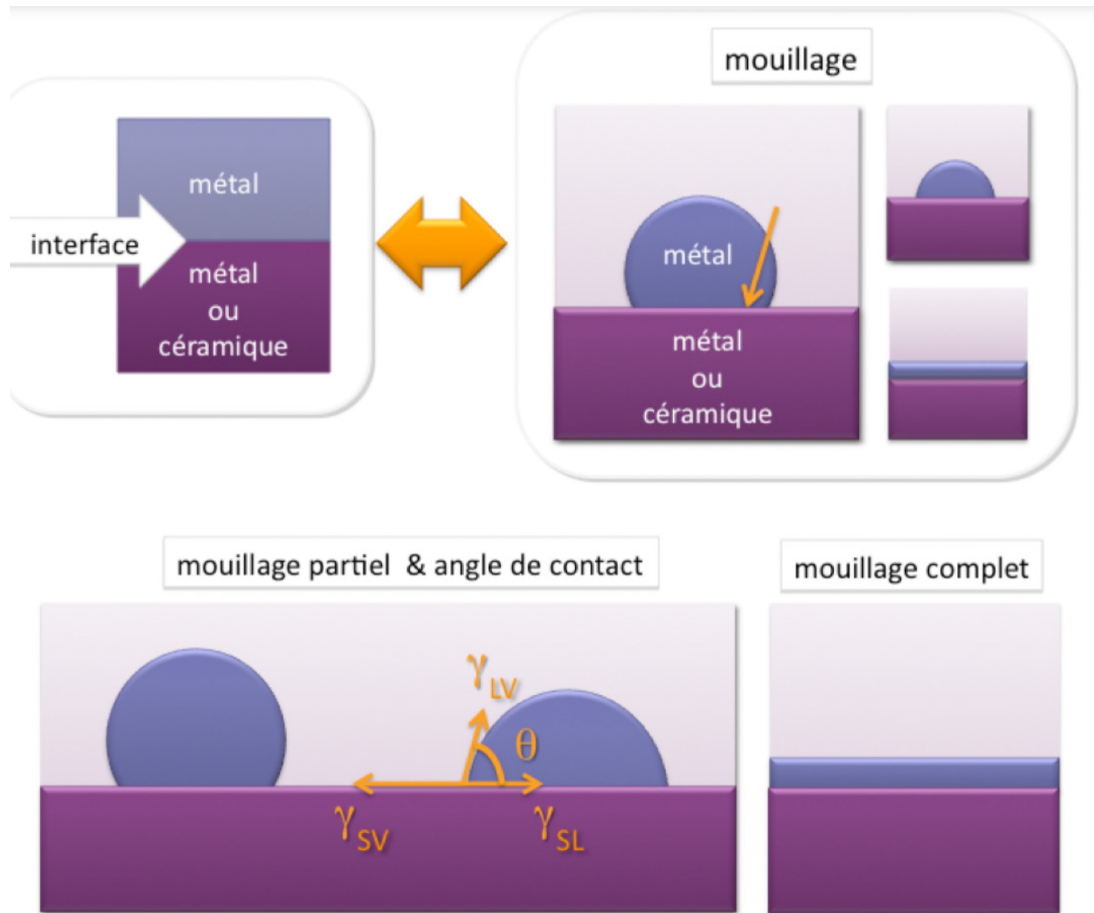
$$W_{coe} = 0 \Rightarrow \cos\theta = -1 \Rightarrow \theta = 180^\circ$$

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

Soit :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad Eq. I. (85)$$

Un angle de contact faible, le plus proche de la mouillabilité totale ( $0^\circ$ ), indique que la mouillabilité est bonne. Cette bonne mouillabilité permet la pénétration capillaire. L'adhésif pénétrera dans les reliefs créés par le mordantage amélaire et dans les tubulis ouverts lors du mordantage total en se plaquant contre les parois. Cette bonne mouillabilité permet au film salivaire de se former entre la muqueuse palatine et la prothèse complète, lui permettant d'adhérer. À l'opposé, une faible mouillabilité, avec un angle supérieur à ( $90^\circ$ ), limite l'adhésion.



**Figure I. 22 :** Encart supérieur : Les interfaces entre deux phases condensées (solide/liquide ou solide/solide à l'équilibre ont une structure et une chimie qui définissent leur énergie. Les deux premières caractéristiques peuvent être étudiées par microscopie électronique à haute résolution. De leur énergie dépend la propriété de mouillage d'une phase sur l'autre, lorsqu'elles sont à l'équilibre avec une troisième phase, une phase vapeur par exemple. La chimie des interfaces est couplée à la physique du mouillage. Encart inférieur : C'est par l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte liquide ou d'un cristal sur un solide que l'on caractérise le mouillage (ou la mouillabilité du solide par le liquide). Cet angle est relié aux énergies de surfaces et d'interface ( $\gamma$ ) du système triphasé par l'équation de Young :  $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  qui correspond à l'équilibre vectoriel des trois énergies d'interfaces liquide/vapeur, solide/vapeur et solide/liquide appliqué à la ligne triple et projeté sur le plan du substrat. On distingue deux états physiques : le mouillage partiel et le mouillage complet où l'angle de contact est nul. Les chercheurs en science des matériaux font également la distinction entre les systèmes bien mouillants ( $\theta < 90^\circ$ ) et les systèmes mal mouillant ( $\theta > 90^\circ$ ) en relation avec le changement de la contribution de l'énergie de surface du liquide (le cosinus change de signe) à diverses propriétés comme l'infiltration du liquide dans une préforme solide qui est spontanée quand le cosinus de l'angle de contact est positif.

En combinant la relation du travail d'adhésion (équation de Dupré) avec celle de Young, on obtient l'équation de Young-Dupré :

$$\cos\theta = \frac{W_{SL}}{\gamma_{LV}} - 1 \quad \text{Eq. I. (86)}$$

Cette relation montre que le mouillage résulte de la compétition entre, d'une part, la cohésion traduite par la tension superficielle  $\gamma_{LV}$  et, d'autre part, l'attraction des atomes du liquide par ceux du solide, exprimée par l'énergie d'adhésion solide/liquide  $W_{SL}$ .

### Mouillage par étalement- Coefficient d'étalement S

Les paramètres d'étalement S comparent les énergies superficielles du solide sec et du solide mouillé. Ils caractérisent l'aptitude d'un liquide à s'étaler à la surface d'un solide, par comparaison entre le travail d'adhésion solide / liquide et le travail de cohésion du liquide  $S_{LS}$  ou du solide  $S_{SL}$ .

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

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

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \gamma_{LV} \quad \text{Eq. I. (87)}$$

Soit :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad \text{et} \quad W_{coh} = 2 \gamma_{LV} \quad \text{Eq. I. (88)}$$

Alors :

On introduit ainsi le coefficient d' étalement à l'équilibre  $S$  :

**$S = \text{travail d'adhesion} - \text{travail de cohesion}$**

$$S = W_{\text{ad}} - W_{\text{coh}} \quad \text{Eq. I. (89)}$$

$S < 0 \Leftrightarrow$  Mouillage partiel : le travail d'adhésion du liquide avec le substrat est inférieur au travail de cohésion du liquide. Le liquide reste sous forme de lentille

$S = 0 \Leftrightarrow$  Mouillage complet :  $W_{\text{adhésion}} = W_{\text{cohésion}}$

En combinant l'équation (1) avec celle de Young, on obtient la dépendance du coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact :

$$S = \gamma_{LV} \times (\cos\theta - 1) \quad \text{Eq. I. (90)}$$

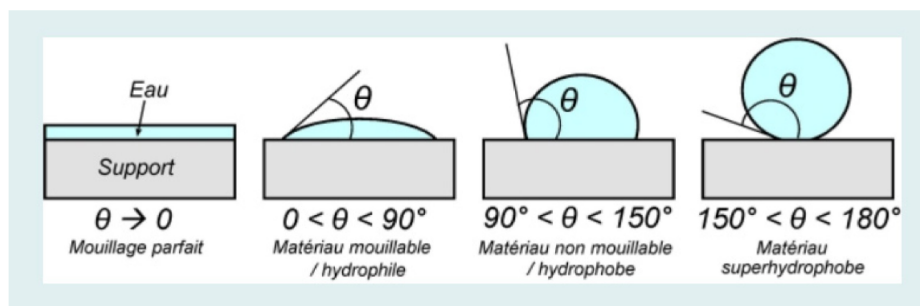
Dans le cas extrême d'un angle de contact de  $180^\circ$ , on parle généralement de séchage complet, ce qui revient à dire que la phase gaz mouille complètement le substrat. De fait, un grand nombre d'auteurs utilise la terminologie suivante :

$\theta = 0^\circ$  Mouillage complet

$0^\circ < \theta \leq 90^\circ$  Mouillage partiel

$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$  Séchage partiel

$\theta = 180^\circ$  Séchage complet



**Figure I. 23 :** Différentes classes du mouillage.

## Chapitre I: Phénomènes de surface

Si  $S_{LS}$  est positif et  $S_{SL}$  est négatif, le solide a abaissé son énergie en étant mouillé  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$  et l'on parle de mouillage **total** ; le liquide recouvre parfaitement la surface des grains. Dans total le cas contraire ( $S_{LS} < 0$ ) ( $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} > \gamma_{SV}$ ), le mouillage n'est que **partiel**.

**Exercices d'application**

**Exercice N 1 :**

Un tube capillaire a été étalonné à 20 °C avec de l'eau qui s'élevée de 8,37 cm pour que l'équilibre soit atteint. Avec le même capillaire un échantillon de mercure (Hg) s'abaissé de 3,67 cm. Sachant que les masses volumiques de l'eau et de mercure sont  $0,9982 \left(\frac{g}{cm^3}\right)$  et de  $13,5939 \left(\frac{g}{cm^3}\right)$  et sachant que la tension superficielle de l'eau à 20 °C est de 72,75 (dyne/cm).

1. Montrer que le liquide forme un angle  $\theta$  :

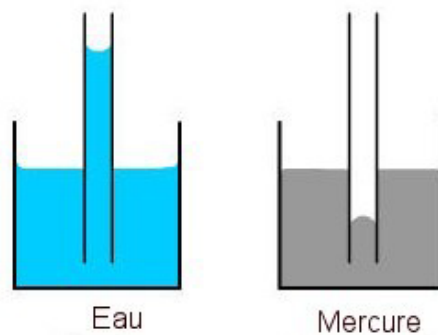
- Inférieur à  $\frac{\pi}{2}$  avec le tube capillaire, monte dans celui-ci.
- Supérieur à  $\frac{\pi}{2}$  avec le tube capillaire, descend dans celui-ci.

2. Calculer le diamètre maximal de capillaire utilisé.

3. Calculer  $\gamma$  mercure à 20 °C sachant que l'angle de contact du mercure avec les parois du tube est de 140 °.

**Corrigé :**

1. **Voir le schéma**



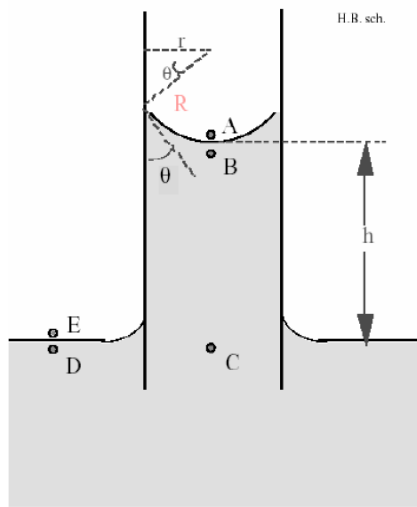
L'eau "monte" dans un tube capillaire (le ménisque est concave)

Le mercure "descend" dans un tube capillaire (le ménisque est convexe et forme l'angle  $\theta > 90^\circ$  avec la paroi du tube)

$$\theta < \frac{\pi}{2} \text{ (menisque concave) , } \theta > \frac{\pi}{2} \text{ (menisque convexe) }$$

**2. Calcul du diamètre**

Si  $\theta < \frac{\pi}{2}$ , le ménisque est concave : il y a ascension capillaire.



L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante  $F$  de ces forces équilibre le poids  $P$  du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi (**Loi de Laplace**). Le poids  $P$  de la colonne de liquide dans le tube est équilibré par la force de tension superficielle  $F$  s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

$$P = mg = \pi R^2 h \rho g \dots \dots \dots (1)$$

$$F = 2\pi R \gamma \cos\theta \dots \dots \dots (2)$$

$\rightarrow_F$ : la force de tension superficielle

$\rightarrow_P$ : le poids

Si  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , le ménisque est convexe : il y a dépression.

Ménisque convexe : il y a dépression, la loi du Jurin donne  $h$  négatif. On parle alors de dépression capillaire.



## Chapitre I: Phénomènes de surface

Lorsqu'un tube capillaire plonge dans un liquide, on observe une dénivellation dans le tube. Cette dénivellation est donnée par la relation que l'on appelle **Loi de Jurin** :

$$h = \frac{2 \gamma}{r \rho g} \cos \theta \dots \dots \dots (3)$$

$r$  : rayon intérieur du tube

$\rho$  : masse volumique du liquide

$\gamma$  : est le coefficient de tension superficielle

Si l'angle de contact  $\theta = 0$  (**mouillage parfait**)

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

$$\left. \begin{array}{l} F = F \times \cos \theta \\ P = mg \end{array} \right\} \begin{array}{l} F = P \\ F \times \cos \theta = mg \\ \gamma \times L \times \cos \theta = mg = \rho \times V \times g \end{array}$$

$$F = \gamma \times L$$

$$\gamma \times 2\pi r \cos \theta = \rho \times g \times \pi r^2 h$$

$$\gamma = \frac{\rho \times g \times \pi r^2 h}{2\pi r \cos \theta}$$

**Et**

$$V = \pi r^2 h$$

$$L = 2 \times \pi \times r$$

**(Périmètre)**

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

$\rho$  : la masse volumique

$r$  : rayon intérieur du tube

$d$  : diamètre du tube capillaire  $d = 2r = 0,352 \text{ cm}$

$\gamma$  : Tension superficielle du mercure  $\gamma_{Hg} = 431 \text{ dyn/cm}$

$$\text{De (3)} \quad \gamma_{\text{eau}} = \frac{r \rho g h}{2 \cos\theta} \quad \theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \cos 0 = 1$$

$$g = 9,81 \text{ N/kg}$$

$$r = \frac{2 \times \gamma}{\rho \times g \times h} = \frac{2 \times 72,75^{-5} \text{ N/cm}}{0,9982 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 9,81 \frac{\text{N}}{\text{g}} \times 10^{-3} \times 8,37 \text{ cm}}$$

$$r = 1,775 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

$$d = 2r = 2 \times 1,775 \times 10^{-2} \text{ cm} = 0,035 \text{ cm}$$

### 3. Calcul $\gamma$ du mercure :

$$\gamma_{Hg} = \frac{r \rho g h}{2 \cos\theta} = \frac{13,5939 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 9,81 \times 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{g}} \times (-3,67) \text{ cm} \times 1,77 \times 10^{-2}}{2 \times \cos(140^\circ)}$$

$$\gamma_{Hg} = 0,005654 \frac{\text{N}}{\text{cm}}$$

$$\gamma_{Hg} = 0,5654 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

**Exercice N 2 :**

L'expression suivante représente la tension superficielle  $\gamma_L$  ( $mJ/m^2$ ) d'un liquide L en fonction de la température T, à la pression atmosphérique :

$$\gamma_L = 100 - 0,002 (T - 260)^2$$

Déterminer la température critique  $T_c$  de ce liquide.

**Corrigé :**

$$\gamma_L = 100 - 0,002 (T - 260)^2$$

La tension superficielle  $\gamma_L$  s'annule à la température critique  $T_c$

A  $T = T_c \Rightarrow \gamma = 0$

$$\gamma_L = 100 - 0,002 (T - 260)^2$$

$$100 - 0,002 (T^2 - 2 \times 260 \times T + 260^2) = 0$$

$$- 35,2 - 0,002 \times T^2 + 1,04 T = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4 ac = 1,04^2 - 4 (-0,002)(-35,2)$$

$$\Delta = 0,8 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = \sqrt{0,8} = 0,894$$

$$X_1 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow X_1 = \frac{-1,04 - 0,894}{-2 \times (0,002)} \Rightarrow X_1 = 483,6$$

$$X_2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow X_2 = \frac{-1,04 + 0,894}{-2 \times (0,002)} \Rightarrow X_2 = 36,39$$

$$X_1 = T_c = 483,6 K$$

$$X_2 = 36,39 K$$

On choisit  $T_c = 483.6 K$  (eq à **210.6 °C**) et non pas la valeur de 36.39 K (eq à - **236.61 °C**), car par définition : la température critique d'une substance est la température au-delà de laquelle une phase liquide ne peut pas exister quel que soit la pression. c.à.d. on est en phase gazeuse c'est pour ça gamma du liquide à cette température est égale à 0.

### Exercice N° 3 :

On étudie la variation de la tension superficielle de l'eau en fonction du pourcentage de phénol ajouté, dans un volume  $V$  d'eau. On donne :

$$\gamma = 73,2 \text{ dyne/cm}$$

Les résultats de l'expérience effectués à 30 °C sont donnés le tableau suivant :

% poids de phénol	0.024	0.047	0.118	0.475
$\gamma$ (dyne/cm)	72.6	72.2	71.3	66.5

1. Calculer la concentration superficielle à partir de l'isotherme de Gibbs pour une solution à 0.1 % de phénol.
2. Quelle serait la concentration que donnerait un abaissement de 20 dynes/cm.

### Corrigé :

#### 1- L'équation de Gibbs est donnée par la relation

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \times \frac{\partial \gamma}{\partial C}$$

Où  $\Gamma$  représente la concentration superficielle du phénol ( $\frac{\text{moles}}{\text{cm}^2}$ ) et  $C$  est la concentration du phénol dans la solution est exprimée en pourcentage en poids :

Le rapport  $\frac{\partial \gamma}{\partial C}$  est donné par la pente de la courbe  $\gamma = f(C)$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{66,5 - 72,60}{0,475 - 0,024} = -13,53 \text{ dynes/cm}$$

Pour une solution à 0,1 % en phénol

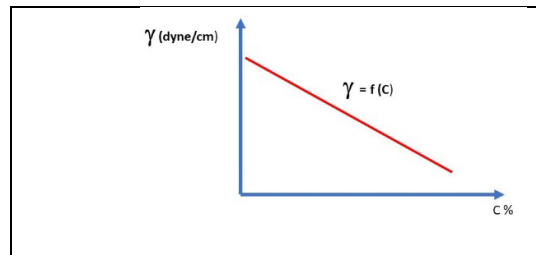
$$R = 8,32 \text{ J/mole.K} \quad 1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$$

$$R = 8,32 \times 10^7 \text{ erg/mole.K}$$

$$\Gamma = - \frac{0,1 (-13,53)}{8,32 \times 10^7 \times 300} \Rightarrow \Gamma = 5,37 \times 10^{-11} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^2}$$

2- La concentration de phénol qui donnerait en abaissement de 20 dynes/cm

On utilise le graphe



La règle de Traube :

$$\begin{aligned} \gamma_0 - \gamma &= BC & \Rightarrow BC: \text{ C'est la pente} \\ \gamma &= -BC + \gamma_0 & \gamma_0 - \gamma = 20 \text{ dynes/cm} \end{aligned}$$

$$C = \frac{\gamma_0 - \gamma}{B} \Rightarrow C \frac{-20}{-13,53} \Rightarrow C = 1,478 \%$$

#### Exercice N° 4 :

Le paramètre d'étalement (**S**) d'un liquide **A** sur un support **B** à 20 °C est égale a : (**S**) = - **90,8 ergs** et le travail d'adhésion de **A** sur **B** :  $W_a = 55,15 \cdot 10^{-7} J$ .

1. Calculer la tension superficielle  $\gamma_{\text{liquide-vapeur}}$  (en  $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ ) du liquide **A**, ainsi que son angle de contact avec le support **B**. Quelle est la nature chimique de **A** ???
2. Calculer le travail de cohésion du liquide **A**

## Chapitre I: Phénomènes de surface

3. Que faut-il faire pour augmenter le mouillage de **B** par **A** ????

Justifier votre réponse.

Que faut-il faire pour augmenter l'angle de contact entre **A** et **B** ????

Justifier votre réponse

### Corrigé :

$$1) W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 55,15 \dots \dots \dots (1) \quad \text{et } S = \gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma_{lv}$$

$$\text{Avec } \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{equation de Young})$$

$$\text{Donc } \cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma_{lv}} = 1 - \frac{90,8}{\gamma_{lv}} \dots \dots \dots (2)$$

Deux équations (1 et 2) avec deux inconnues ( $\gamma_{lv}$  et  $\cos \theta$ ) :

$$\gamma_{lv} = \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}, \text{ tension superficielle connue, il s'agit de l'eau } \theta = 104^\circ$$

$$2) W_c = 2 \times \gamma_{lv} = 145,94 \text{ ergs}$$

$$3) \text{D'après l'équation de Young : } \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}$$

Pour augmenter le mouillage, c'est-à-dire diminuer  $\theta$  et par conséquence augmenter  $\cos \theta$ , il faut diminuer  $\gamma_{lv}$

Nous pouvons diminuer  $\gamma_{lv}$  par l'ajout d'un tensioactif (détergent) au liquide **A** ou par l'augmentation de sa température (en générale un liquide chaud mouille mieux qu'un liquide froid).

4) Il est possible d'augmenter  $\theta$ , et par conséquence diminuer  $\cos \theta$  par l'augmentation de  $\gamma_{lv}$  et cela par l'ajout d'un électrolyte un liquide **A**.

### Références:

- [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).
- [7] KENNOUCHE S., Cours de physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène (2016).
- [8] SAFER A., Cours d'introduction à la chimie des surfaces (2016).
- [9] HENINI G., Phénomènes de surface et catalyse hétérogène (2018).

Chapitre II :  
Adsorption  
des gaz



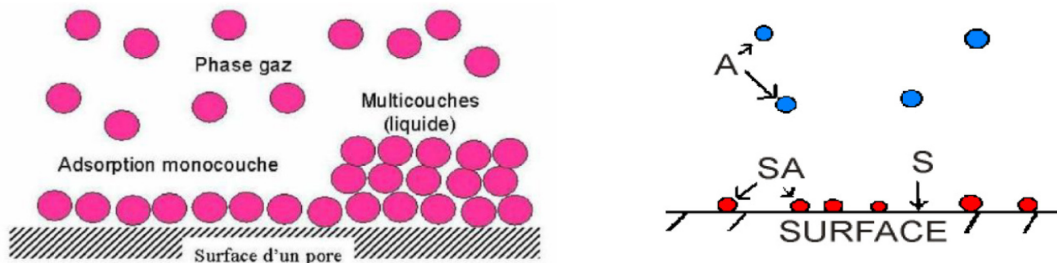
## II. 1. Adsorption des gaz

### 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.

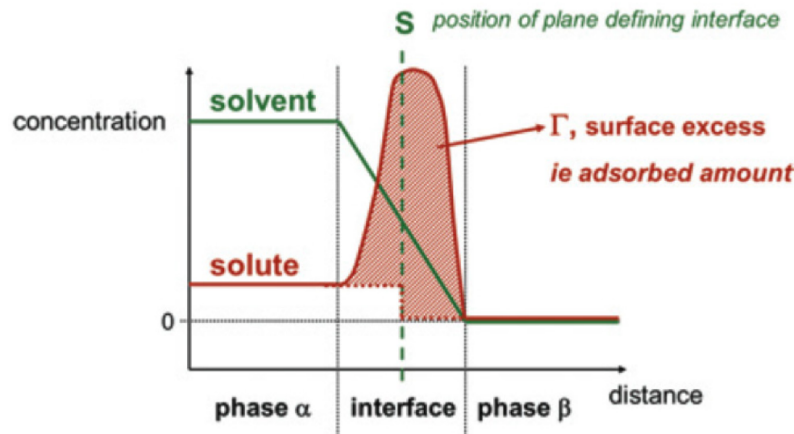
L'adsorption : c'est quoi ?

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides.



**Figure II. 1:** Phénomène d'adsorption : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.

L'adsorption désigne cette accumulation d'un composé à l'interface. On notera que le mot « adsorption » se distingue du mot « absorption » (qui désigne lui la pénétration du composé à l'intérieur d'une phase). La figure 2 présente le profil de concentration d'un soluté qui s'adsorbe à l'interface entre les phase immiscibles  $\alpha$  (liquide) et  $\beta$  (liquide, solide ou gazeuse). La zone hachurée représente la quantité de soluté que l'on peut considérer comme attachée à la zone interfaciale, en d'autres mots la quantité adsorbée ou excès de surface,  $\Gamma$ .



**Figure II. 2 :** Représentation schématique des profils de concentration d'un solvant et d'un soluté présents dans une phase  $\alpha$ , au contact d'une phase  $\beta$  et dans la zone interfaciale séparant ces deux phases. La zone hachurée en rouge représente tel excès de surface du soluté associé à l'interface. La ligne en tirets verts représente la position du plan définissant la frontière entre les deux phases. Par convention, la position de ce plan est telle qu'il n'y ait pas d'excès de surface du solvant lui-même.

Cette quantité adsorbée est évaluée en tenant compte d'une position du plan interfacial définie en s'assurant que le solvant lui-même ne présente pas d'excès de surface (ici : la décroissance de la concentration en solvant étant linéaire dans la zone interfaciale, le plan de la surface est localisé à la moitié de la valeur de la concentration au cœur de la phase  $\alpha$ ).

Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

Adsorbant  $\Rightarrow$  Solide

Adsorbat  $\Rightarrow$  Gaz

C'est un processus exothermique mets en jeu deux types d'interaction :

Attraction  $\Rightarrow$  adsorbat – adsorbant

Interaction  $\Rightarrow$  solide – gaz

Le plus généralement, l'adsorption repose sur l'établissement d'interactions faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions hydrophobes) entre la surface et le composé qui s'adsorbe. On parle alors de physisorption. L'adsorption peut aussi résulter de la formation de liens covalents entre le composé qui s'adsorbe et la surface, et on parle dans ce cas de chimisorption. L'adsorption est un phénomène qui peut être selon les cas considéré comme essentiellement réversible (cas de molécules de gaz sur un support solide) ou largement irréversible (cas des protéines adsorbées sur un matériau solide). Dans le premier cas, la désorption est constamment en compétition avec l'adsorption, alors que dans le second cas, la désorption est très limitée.

### II.1. Types d'adsorptions

#### II.1.1 Forces d'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 ;
- 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.

#### Types d'adsorption :

Il convient également de distinguer l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption selon la nature de l'interaction solide-gaz.

#### Adsorption chimique :

Elle effectuée avec une formation d'une liaison chimique ou rupture entre les molécules gazeuses et les atomes de surface (covalente ou ionique) dans le cas les énergies mise en jeu, elle varie à  $\Delta H = 100 - 200 \text{ KJ/mol}$ .

Elle est spécifique et non réversible.

**✚ Adsorption physique :**

Le processus se fait intervenir les forces intermoléculaires physique de type Van Der Waals. Elle est

$$\Delta H_a < 100 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_a \approx 10 \text{ à } 20 \text{ KJ/mol}$$

Elles mettent en jeu les énergies les plus faibles que celles adsorbent en chimisorption, elle est non-spécifique, réversible – adsorption monocouche ou multicouche.

**Tableau 1.** Adsorption physique versus adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	5 à 25 KL/mol	Supérieure à 80 KJ/mol
Température de 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 couche
Spécifié	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

## II.1.2. Nature des forces d'attraction/physisorption :

### II.1.2.1. Forces de Van der Waals et phénomènes de surface

#### 2.1. Potentiel d'attraction

##### 2.1.1. Forces de Keesom : effets d'orientation

##### 2.1.2. Forces de Debye

A/ Interaction molécule polaire – molécule apolaire

B/ Interaction entre deux molécules polaires

##### 2.1.3. Forces de London ou forces de dispersion

#### 2.2. Forces de répulsion

#### 1.3. Potentiel global d'interaction

### II.1.3. Forces chimiques entre les molécules en phase gazeuse et surface solide

L'interaction entre une molécule adsorbée et la surface du solide est due d'une part à des forces de dispersion (forces dites de London) ce sont des forces attractives d'une portée relativement longue et d'autre part à des forces de répulsion qui deviennent prépondérantes à courte distance (quand les atomes sont tellement proches que leurs nuages électroniques s'interpénètrent). L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimé par l'expression :

$$E_d = - \frac{C}{r^6} \quad Eq. II. (1)$$

**r** : distance entre les centres des atomes

**C** : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes.

Cette équation résulte des interactions dipôle-dipôle uniquement. Si les interactions dipôle-quadripôle ou quadripôle-quadripôle sont prises en compte, on obtient :

$$E_d = \frac{C}{r^6} - \frac{C'}{r^8} - \frac{C''}{r^{12}} \quad Eq. II. (2)$$

Les forces répulsives peuvent, en général, être exprimées sous la forme :

$$E_r = Br^{-m} \quad Eq. II. (3)$$

Où  $B$  et  $m$  sont des constantes. Les valeurs empiriques de  $m$  sont comprises entre 9 et 14.

Lennard-Jones a montré que lorsque les équations *Eq. II. (1) et Eq. II. (3)* sont additionnées, un bon accord avec les propriétés physiques des gaz et des cristaux pouvait être trouvé avec  $m = 12$ , donnant le potentiel (6-12) dit potentiel de Lennard-Jones :

$$E_d = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad Eq. II. (4)$$

Cette équation est souvent exprimée en fonction de  $r_0$ , distance de séparation à l'équilibre pour laquelle  $\frac{dE}{dr} = 0$  et de  $\epsilon$ , valeur de  $E$  quand cette distance est  $r_0$ ; on obtient :

$$E = \epsilon \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad Eq. II. (5)$$

## II.1.2. Etude thermodynamique :

### II.1.2.1 Chaleur d'adsorption :

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre  $\Delta G_{Ads}$  qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad Eq. II. (6)$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que  $\Delta G_{ads}$  soit négative.

$\Delta G_{ads}$  étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que  $\Delta G_{ads}$  est négative et donc :

### **L'adsorption est un phénomène exothermique**

La chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$$

La valeur de  $Q_{ads}$  permet de distinguer les deux phénomènes d'adsorption :

### **L'adsorption physique et l'adsorption chimique**

$$Q_{st} = Q_a + RT \quad \text{Eq. II. (7)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{T(V_{gaz} - V_{adsorbat})} \quad \text{Eq. II. (8)}$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{T(V_{gaz} - V_{adsorbat})} = \frac{-Q_a}{\Delta VT} \quad \text{Eq. II. (9)}$$

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 :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{TV_{gaz}} \quad \text{Eq. II. (10)}$$

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

$$V_{gaz} = \frac{RT}{P} \quad \text{Eq. II. (11)}$$

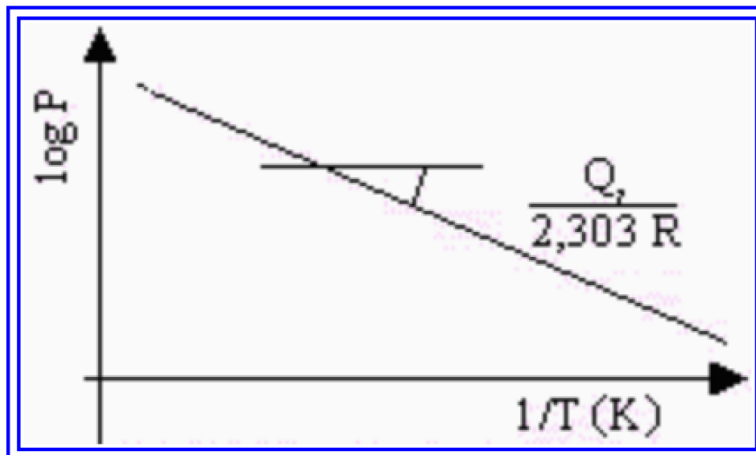
Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \times \frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{R^2T} \quad \text{Eq. II. (12)}$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\ln P = \frac{-Q_a}{RT} + C \quad \text{Eq. II. (13)}$$

La quantité de  $Q_a$  peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de  $\ln P$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (voir la figure ci-dessous).



**Figure II. 3:** Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

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.

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  $\theta$  à  $\theta + d\theta$ , où,  $q$  est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être adsorbées}} \text{ Eq. II. (14)}$$

La chaleur d'adsorption différentielle dépend donc du taux de recouvrement de la surface du solide (Figure 3). La chaleur d'adsorption par mole,  $\Delta H_{ads}$  correspond à l'adsorption d'une mole de gaz sur une quantité de solide telle que l'adsorption donne à mole de gaz par gramme de solide :

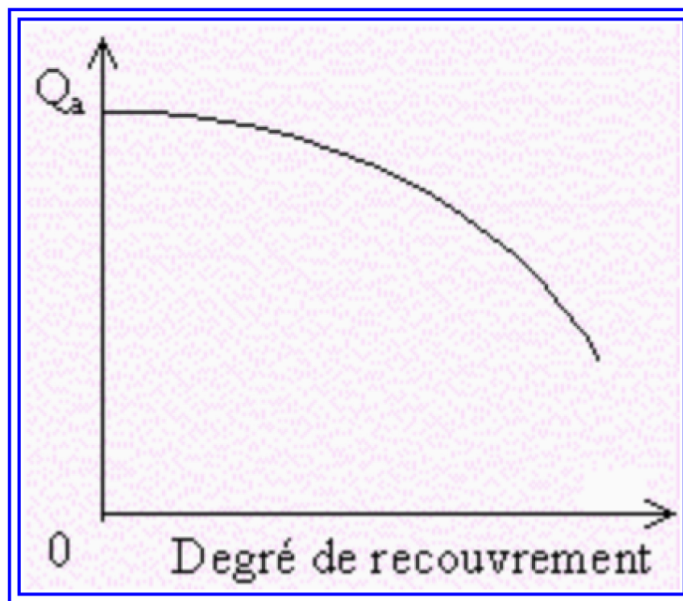


$$\Delta H_{ads} = \frac{1}{a} \int_0^a Q_{ads} dt \quad Eq. II. (15)$$

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**. 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 K. J. mol<sup>-1</sup>), 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 pluri moléculaire. 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**. 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<sup>-1</sup>, 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 II. 4:** Variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant

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.

### II.1.2.2. Mesure de chaleur d'adsorption :

#### II.1.2.2.1. Mesure de la chaleur d'adsorption par calorimétrie

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

$$\left[ \frac{d \ln (P)}{dT} \right]_n = \frac{Q_{ist}}{RT^2} \quad Eq. II. (16)$$

$$\ln P = \frac{Q_{ist}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad Eq. II. (17)$$

$$\ln P = \frac{Q_{ist}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad Eq. II. (18)$$

$$\ln P = \frac{Q_{ist}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad Eq. II. (19)$$

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 :

La chaleur isostérique de désorption peut être calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron, *Eq. II. (16)*. Cette relation nécessite à déterminer les isothermes à différentes températures afin de calculer la variation logarithmique de l'humidité relative en fonction de l'inverse de la température, pour une teneur en eau d'équilibre fixée.

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

$$Q = m a^n \quad Eq. II. (20)$$

Avec  $m$  et  $n$  : constantes caractéristiques de l'adsorbat,  $a$  : quantité adsorbée en  $\frac{cm^3}{g}$ . La chaleur différentielle sera alors :

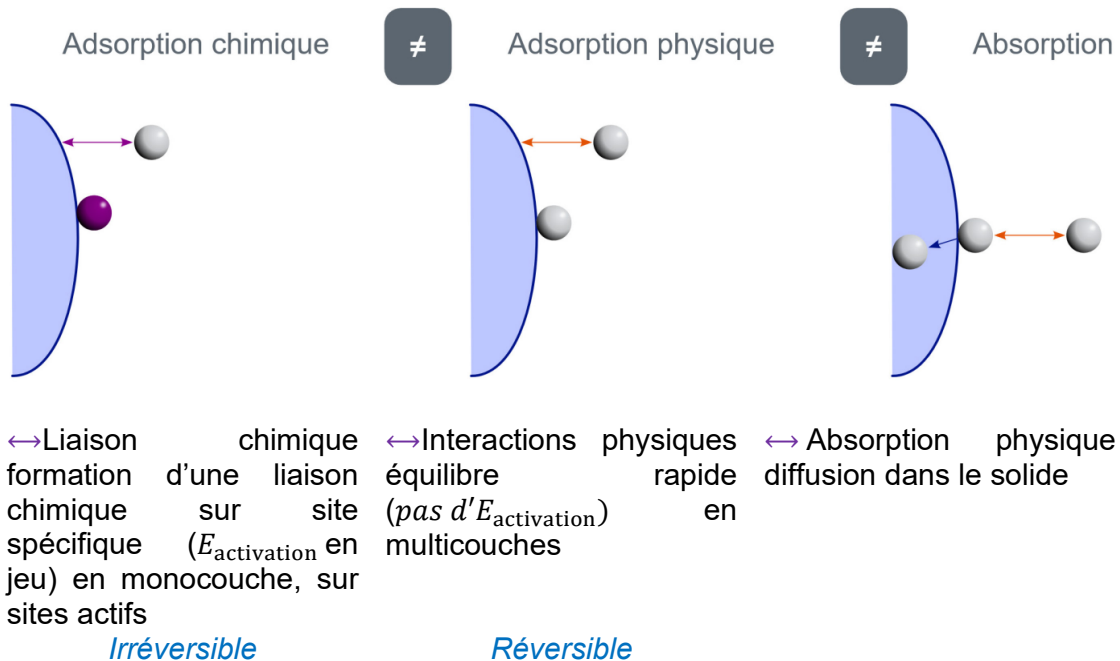
$$\frac{dQ}{da} = m \cdot n \cdot a^{n-1} \quad \text{Eq. II. (21)}$$

## II.2. Equilibres de physisorption :

### A) Adsorption en monocouche (modélisation) :

L'adsorption physique d'un fluide sur un solide a été largement présentée et les supports existants sont nombreux. On donne ici les éléments qui nous semblent indispensables.

**Préambule : ne pas confondre adsorption physique et adsorption chimique ou encore absorption !**



**Figure II. 5 :** Représentation de l'adsorption et de l'absorption.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20<sup>ème</sup> siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques.

Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible. Le phénomène d'absorption est parfois répertorié sous le terme de sorption.

### **B) L'adsorption physique est le résultat d'interactions adsorbat/adsorbant :**

L'adsorption physique est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques comme les forces de dispersion de London qui suscitent des interactions entre dipôles instantanés au sein de molécules non polaires, et d'interactions spécifiques comme les forces coulombiennes qui suscitent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles.

L'importance des unes ou des autres est fonction du couple adsorbat (molécule qui s'adsorbe)/adsorbant (surface d'adsorption). Pour plus d'informations sur les forces d'interactions moléculaires, on peut se reporter à l'ouvrage de Israelachvili.

### **C) Modèle de Langmuir :**

Le modèle proposé par Irwing Langmuir en 1916, est un modèle théorique simple dont les hypothèses sont:

- L'adsorption est totale lorsque tous les sites sont couverts par une monocouche de substance adsorbée.
- Chaque site peut accueillir une molécule, tous les sites sont équivalents et la surface est sans aspérité.
- l'adsorption d'une molécule sur un site n'est pas influencée par l'occupation des sites environnants.

La charge de l'adsorbant tend vers une valeur limite maximale  $q_m$  correspondant à une occupation totale des sites d'adsorption par une monocouche de substance visée.

**Nous parlerons plus en détail de ce type d'isothermes dans le chapitre 4.**

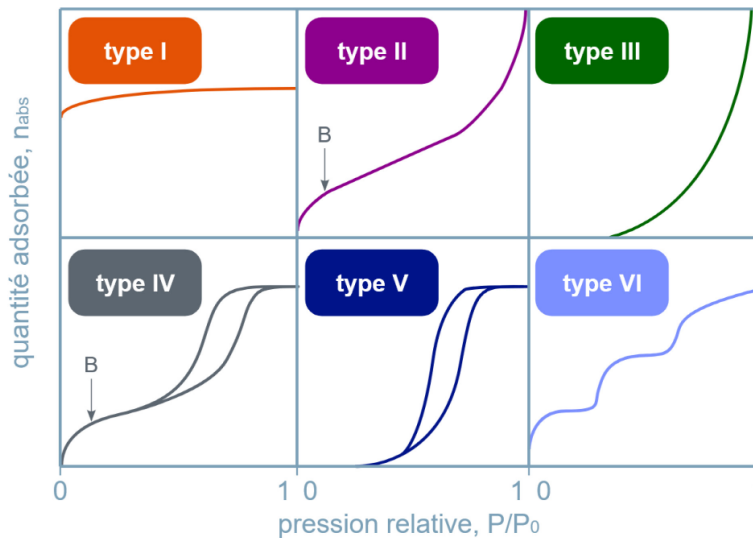
### D) Différents types-Les isothermes d'adsorption :

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 et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, elles sont représentées sur la Figure II. 6.



**Figure II.6 :** Différents types d'isothermes de physiorption (d'adsorption/désorption) d'azote à 77 K (I à VI). Classification selon les isothermes l'IUPAC.

L'isotherme de type I 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.

Les isothermes de type II sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz  $V_m$  adsorbée au point B (**Figure II. 6**), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche.

L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées. Les isothermes de type III sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite. Les isothermes de types IV et V 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. L'isotherme de type VI 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.

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

### **E) Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.



L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

✚ **Coefficient de distribution** : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est définie comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{adé}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad Eq. II. (21)$$

Avec

$K_d$ : Coefficient de distribution ( $\frac{L}{g}$ ).

$C_{adé}$ : La quantité du solide  $mg$  adsorbée sur l'adsorbant par  $L$  de la solution à l'équilibre ( $\frac{mg}{L}$ ).

$C_{éq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant ( $\frac{mg}{L}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbant ( $\frac{mg}{L}$ ).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad Eq. II. (22)$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad Eq. II. (23)$$

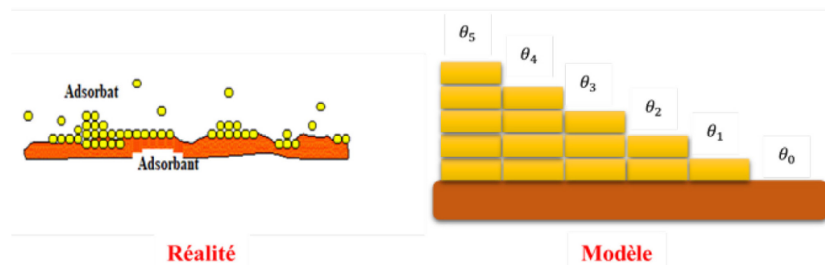
Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée et la pente.

### II.2.2 En multicouches (modélisation) : Adsorption en multicouches

#### II.2.2.1. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller :

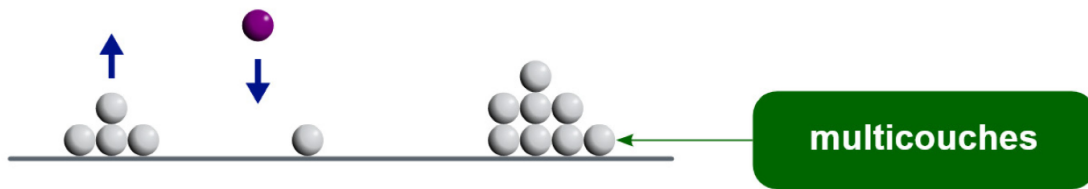
La théorie de Langmuir a été étendue à l'adsorption des gaz en couches multimoléculaires par Brunauer, Emmet et Teller (1938) (B.E.T). Le modèle développé permet de modéliser une adsorption multicouche. La théorie B.E.T. fait intervenir des considérations d'ordre énergétique.

On rencontre ce mode d'adsorption principalement avec les gaz à haute pression. Son expression usuelle est donc adaptée à l'adsorption de gaz sur un adsorbant solide ; la quantité adsorbée est alors représentée par un volume de gaz, et la concentration de substance visée est représentée par sa pression partielle dans le gaz environnant. La forme linéarisée du modèle permet à partir de points expérimentaux de déterminer le volume de gaz adsorbé en monocouche.



**Figure II. 7 :** Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

La force de la théorie BET est de permettre de prévoir le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche sans que celle-ci soit effectivement remplie, ce qui est le cas dans la réalité où des multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit complète.



**Figure II. 8 :** Adsorption : approche BET.

La théorie BET a comme point de départ la théorie de Langmuir qu'elle applique alors aux différentes couches en tenant compte des hypothèses précédentes.

De cette information, on peut déduire la surface disponible pour l'adsorption. Cette méthode de détermination de la surface d'un adsorbant est connue sous le nom de surface B.E.T; elle peut différer du résultat d'autres méthodes de mesure.

L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$V = V_m C \frac{P}{P_0 - P} \left[ \frac{1}{1 + (C-1) \frac{P}{P_0}} \right] \quad Eq. II. (24)$$

Avec :

$P$  : Pression du gaz.

$P_0$  : Pression de la vapeur saturante (pression de liquéfaction).

$\frac{P}{P_0}$  : Pression réduite.

$C$  : Paramètre en fonction de la température, de la chaleur d'adsorption et de la chaleur de liquéfaction.

### II.2.2.2.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme linéaire :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad Eq. II. (25)$$

### 2.2.2.3. Détermination de la constante C et formes d'isothermes :

L'équation (II.2) est en général valable dans le domaine  $0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$  où l'on obtient une droite en traçant  $V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$  en fonction de la pression relative  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine  $\left(\frac{1}{C V_m}\right)$  et la pente  $\left(\frac{C-1}{C V_m}\right)$  permettent d'évaluer le volume  $V_m$  qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté et C est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante Eq. II. (26) :

$$C = e^{\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}} \quad \text{Eq. II. (26)}$$

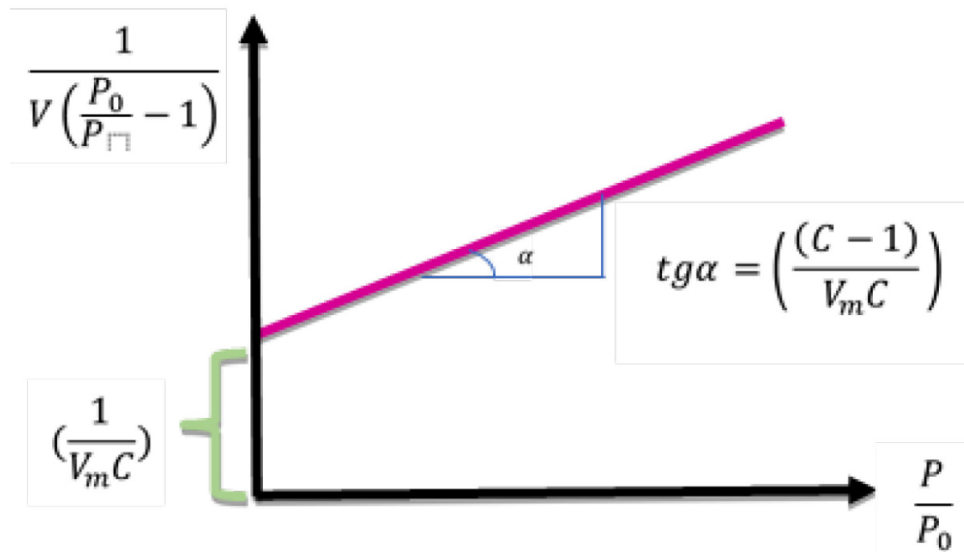
$\Delta H_{ads}$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $\Delta H_{cond}$  la chaleur de liquéfaction (condensation). C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide : si elle est élevée  $\Delta H_{ads} \gg \Delta H_{cond}$  C est élevé, tandis que si l'affinité est faible  $\Delta H_{ads} \ll \Delta H_{cond}$  et C peut ne valoir que quelques unités.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre  $n = 1$  de couche et pour  $C > 1$  : on obtient une isotherme de type I :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 + C \frac{P}{P_0}\right]} \quad \text{Eq. II. (27)}$$

$C > 1$  et  $n > 1$  : on obtient une isotherme de type II

$C < 1$  et  $n > 1$  : on obtient une isotherme de type III



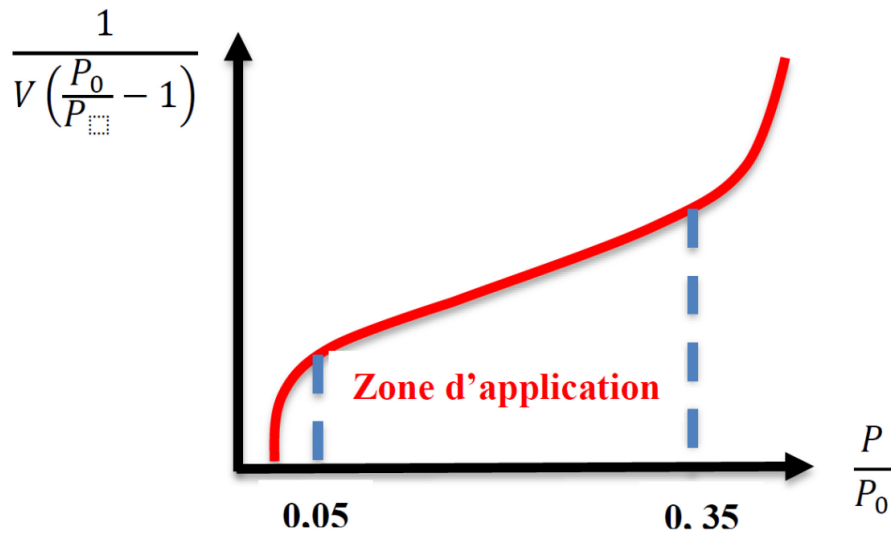
**Figure II. 9 :** Représentation linéaire de l'isotherme de B.E.T.

La détermination du volume adsorbé au complètement de la monocouche est déduite à partir de la droite correspondante appelée transformée BET.

On travaille souvent dans le domaine  $0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$ . En effet, la théorie BET ne considère qu'un type de site et considère que les énergies d'adsorption des couches autres que la première sont identiques et égales à l'énergie de liquéfaction. Ces hypothèses font qu'elle s'applique mal en dehors de ce domaine de pression.

On a vu notamment qu'à très faible pression, les sites mis en jeu étaient les sites de plus haute énergie, ce qui réfute l'idée d'un seul type de site.

La constante C est un signe de comportement d'une surface vis à vis d'une molécule d'adsorbat, mais en aucun cas, elle ne doit être utilisée pour en tirer des conclusions,



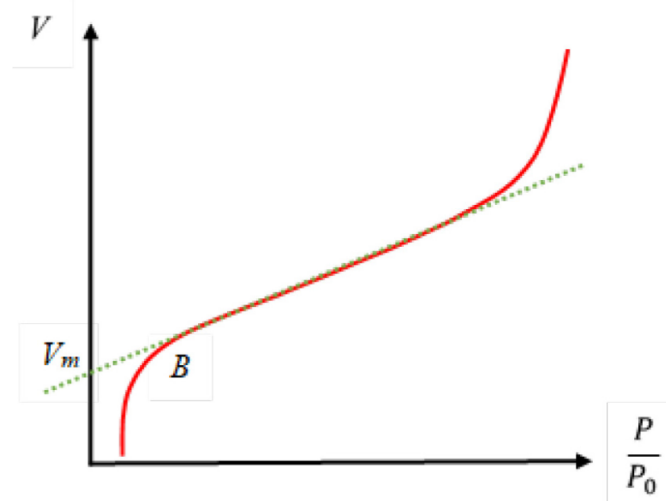
**Figure II. 10 :** Représentation réelle de l'isotherme de B. E. T.

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

A partir de  $V_m$  on peut grâce à la loi :  $PV_m = N_mRT$ . Calculer le nombre  $N_m$  de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. La surface totale de l'échantillon est égale à  $N_m$  multiplié par l'aire moléculaire ( $\varepsilon$ ) occupée par une molécule d'adsorbat.

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.

Une deuxième méthode permet de déterminer la surface spécifique, il s'agit de la méthode dite du point B. en exploitant le graphe de l'isotherme de type II. Ce dernier présente un point d'inflexion appelé  $B$  par convention. En ce point la courbe quitte son allure de type Langmuir et il y a inversion de la courbure.



**Figure II. 11:** Application de la méthode du point B sur un isotherme de type II.

Cette méthode se base sur la supposition qu'en ce point la couche est monomoléculaire et qu'au-delà, on trouve des multicouches. Cependant cette méthode reste très approximative.

### II.3. Application à la détermination de la surface d'un solide

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  $V_m$ .
- ✚ L'aire occupée par une seule molécule  $\sigma$  en fonction de son arrangement 2D connu ou supposé.

Les premières estimations du volume  $V_m$  étaient effectuées en localisant sur l'isotherme type II, qui est la plus couramment rencontrée, le point B marquant le changement de la pente. La difficulté d'attribuer à ce point de l'isotherme, un volume bien défini fut surmonté grâce à l'équation BET qui permet la détermination mathématique de ce point.

Connaissant l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique notée  $S_{BET}$  (en  $m^2 \cdot g^{-1}$ ) à l'aide de :

Les gaz utilisés sont inertes (azote ou argon), pour améliorer l'adsorption, on utilise ces gaz à proximité de leur température d'ébullition, c'est à dire  $77 K (-196 \text{ }^\circ\text{C})$ .

La capacité de la monocouche  $V_m$  est exprimée le plus souvent en  $cm^3$  de gaz par gramme de solide, ce volume est ramené 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  $\text{Å}^2$ , 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  $(1 \text{ Å}^2 = 10^{-20} m^2)$ ) :

$$S = \sum(m^2 g^{-1}) = q_m a_m 10^{-20} \quad \text{Eq. II. (28)}$$

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

$$q_m = \frac{V_m}{22400} 6,02 \cdot 10^{23} = 0,269 \cdot V_m \cdot 10^{20} \quad \text{Eq. II. (29)}$$

Ce qui permet d'écrire, à partir de Eq. II. (28) et Eq. II. (29) :

$$S = \sum(m^2 g^{-1}) = 0,269 \cdot V_m (cm^3 \text{ à T.P.N.}) \cdot a_m (\text{Å}^2) \quad \text{Eq. II. (30)}$$

**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 :

$$S = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot a_m \quad \text{Eq. II. (31)}$$

Où  $M$  est la masse moléculaire de l'adsorbat,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $a_m$  l'aire moléculaire.



$$S = \sum(m^2 g^{-1}) = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot a_m \cdot 10^{-20} \quad \text{Eq. II. (32)}$$

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  $x_m$ .

### **Détermination de l'aire moléculaire $a_m$**

Les valeurs de la section d'encombrement  $a_m$  sont généralement déduites des densités de l'adsorbat solide ou liquide à la température de l'isotherme. Ainsi en supposant que les molécules adsorbées ont le même empilement que les molécules de la phase condensée dans leur plan d'empilement compact,  $a_m$  est donnée par :

$$a_m = 2 \sqrt{3} 10^{16} \left[ \frac{M}{4 \sqrt{2} N \rho_L} \right]^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. II. (33)}$$

où

$M$ : la masse moléculaire

$N$  : le nombre d'Avogadro

$\rho$ : l'adsorbat adsorbé, à l'état liquide et à la température de l'adsorption

BRUNAUER et EMMET, 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 :

$$a_m = \left[ \frac{V}{N} \right]^{\frac{2}{3}} 10^{16} (\text{Å}^2) \quad \text{Eq. II. (34)}$$

**Exercices d'application**

**Exercice N 1 :**

1. Montrez la variation de l'énergie libre (de Gibbs)

$$dG = -SdT + \partial W + \sum \mu_i * dn_i + vdp + pdv$$

2. Etudier les cas possibles ?

**Corrigé :**

Application de la thermodynamique classique à une phase interfaciale :

1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> Principe

- Variation de l'énergie interne :  $dU = \partial Q + \partial W + \sum \mu_i dn_i$  et  $\partial W = -pdv$
- Variation de l'enthalpie :  $dH = dU + vdP$
- Variation de l'entropie :  $dS = \frac{\partial Q}{T}$
- L'enthalpie libre (Energie de Gibbs) :  $G = H - TS$

$$\Rightarrow dU = TdS + \partial W + \sum \mu_i dn_i$$

- T: température absolue à laquelle la Quantité de chaleur élémentaire ( $\partial Q$ ) est cédée
- $\partial W$ : Travail élémentaire fourni au système
- $\mu_i$ : potentiel chimique du composé i
- $n_i$ : nombre de molécules de ce composé présentes dans le système à l'instant t
- P et V représentent la pression appliquée au système et son volume

A partir de ces équations, on montre facilement que :

$$dG (T, P, V, n) = - SdT + \partial W + \sum \mu_i dn_i + VdP + PdV \dots\dots\dots (a)$$

Quelle est la nature du travail élémentaire  $\partial W$  ?

1<sup>er</sup> cas :

Si  $\partial W$  est uniquement le travail de compression du gaz :  $\partial W = -PdV$

L'équation (a) devient :  $dG = SdT + \sum \mu_i dn_i + VdP$

### 2<sup>ème</sup> cas

Si on tient compte de tous les travaux :

- $\partial W_1 = -PdV$ , travail de compression du gaz (mécanique)
- $\partial W_2 = \sum Z_i \cdot F \cdot \Delta E \cdot dn_i$ , travail électrochimique, effectué par les espèces chimiques électriquement chargées de valeurs  $Z_i$ , sous une différence de potentielle  $\Delta E$  ( $F$  est le faraday)
- $\partial W_3$  : travail de tension superficielle ( $\gamma \cdot dA$ )

L'expression (a), devient :

$$dG(T, n, A, P) = -SdT + \sum Z_i \cdot F \cdot \Delta E \cdot dn_i + \gamma \cdot dA + \sum \mu_i dn_i + VdP \dots (b)$$

### Remarque :

Si le système est à température  $T$  et pression  $P$  constantes, et s'il n'y a pas échange de matière ( $dT = dP = dn_i = 0$ ),

On retrouve la relation de tension superficielle  $\gamma$  (vue en cours) :

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

### Exercice N 2 :

L'énergie libre  $G$  d'un système étant fonction de la température  $T$  et de la surface  $A$  et sachant que  $S$  est la fonction entropie et  $\gamma$  la tension superficielle du système donné, montrer que :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_A = -S \qquad \text{Et} \qquad \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_T = \gamma$$

$$\text{Et } \gamma = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A * T + \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_T \quad (\text{Type : } Y = aX + b)$$

**Corrigé :**

Relation entre la tension superficielle  $\gamma$  et la température  $T$

Si le système est à pression constante ( $dP = 0$ ) et la variation du nombre de moles est négligeable ( $dn = 0$ )

$\Rightarrow$  l'énergie libre  $G(T, A)$  est fonction uniquement de la température  $T$  et de la surface  $A$ , d'où :

$$dG(T, A) = -S \cdot dT + \gamma \cdot dA \quad (i)$$

la forme différentielle de  $G(T, A)$ :

$$dG(T, A) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_T dA \quad (ii)$$

Par identification entre (i) et (ii) :

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

En passant par la forme de différentielle totale exacte de la fonction d'état  $G$  (relation de (SCHWARTZ)) :

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_T = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_A$$

$$dG = dH - TdS$$

On sait que :  $dG = dH - TdS$  et on dérive par rapport à  $A$ ,

( $T = \text{constante}$ )

$$\Rightarrow \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_T = \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_T - T \left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_T \quad (iii)$$

On remarque :

$$\left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_T = \gamma \quad - \left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_T = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_A \quad (\text{la pente})$$

D'où

$$\gamma = \left(\frac{\delta\gamma}{\delta T}\right)_A T + \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_A \quad (\text{du Type : } Y = aX + b)$$

$$Y = \gamma \text{ et } X = T$$

$$a = \left(\frac{\delta\gamma}{\delta T}\right)_A \text{ (la pente) et } b = \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_A \text{ (enthalpie superficielle)}$$

### Exercice N 3 :

Un oxynitride de titane est préparé par nitruration d'oxyde de titane  $TiO_2$  sous ammoniac à 700 °C. Une étude par physisorption du diazote  $N_2$  à 77 K est menée afin de déterminer la surface spécifique de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

$\frac{P}{P^\circ}$	0,01	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55
$V_{ads} \left(\frac{cm^3}{g}\right)$	9,8	11,6	13,4	15	16	17	17,5	19,6	21	21,5	23,5

$\frac{P}{P^\circ}$	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,92	0,95	0,96	0,99
$V_{ads} \left(\frac{cm^3}{g}\right)$	24,6	27,5	28,5	33	37,5	45,5	58	70	121,5	171,5	321

1. Tracer l'isotherme d'adsorption donnant le volume adsorbé  $V_{ads}$  en fonction de  $\frac{P}{P^\circ}$  et déduire le type de l'isotherme.

2. Après avoir tracé la transformée BET dans le domaine  $0,05 \leq \frac{P}{P^\circ} \leq 0,25$ , déterminer la surface spécifique de l'échantillon ainsi que la constante  $C$  sachant que l'aire couverte par une molécule d'azote vaut  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

On rappelle l'expression de la transformée BET :

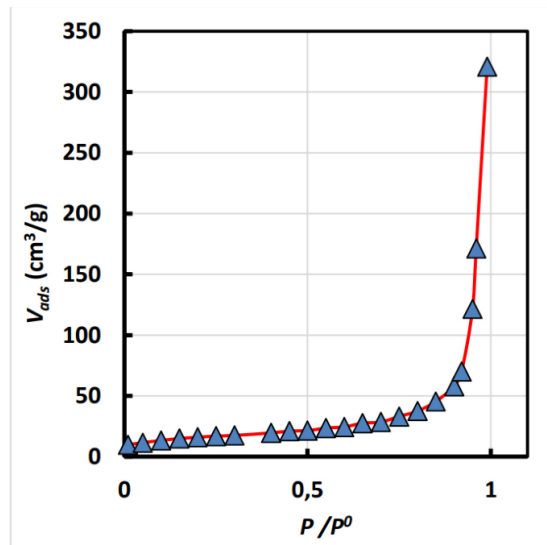
$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} \cdot \frac{P}{P^0}$$

3. Sachant que l'enthalpie de liquéfaction de diazote  $\Delta H_{Liq}$  est de  $5,57 \text{ K.J. mol}^{-1}$  en déduire l'enthalpie d'adsorption de diazote  $\Delta H_{Ads}$  sur le dioxyde de titane. On donne :

$$C = \text{Exp} \left[ \frac{\Delta H_{Liq} - \Delta H_{Ads}}{RT} \right]$$

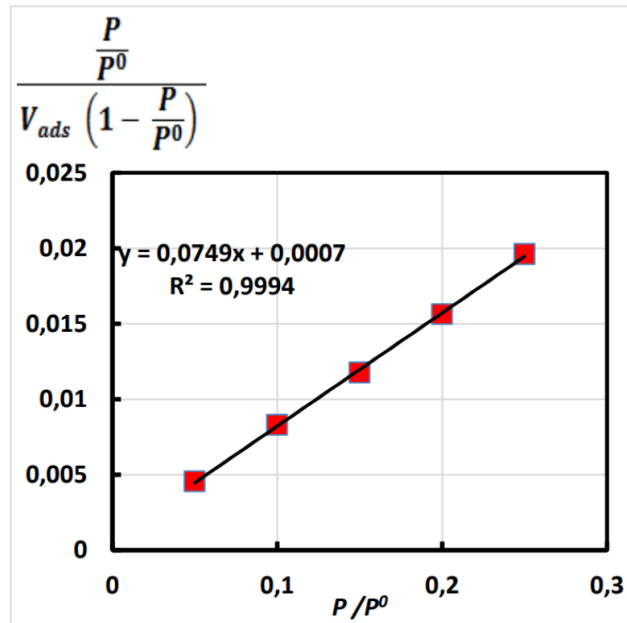
**Corrigé :**

Tracer l'isotherme d'adsorption donnant le volume adsorbé  $V_{ads}$  en fonction de  $\frac{P}{P^0}$  et déduire le type de l'isotherme.



**Il s'agit donc d'une isotherme de type II selon la classification IUPAC**  
déterminer la surface spécifique de l'échantillon ainsi que la constante C

## Chapitre II: Adsorption des gaz



On donne :  $C = 105$  et  $V_m = 13,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Ce qui donne

$$S_{BET} = 4,35 V_m = 57,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$V_{ads} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$\frac{P}{P_0}$	$\frac{P/P_0}{V_{ads} (1 - P/P_0)}$
11,6	0,05	0,00454
13,4	0,1	0,00829
15	0,15	0,01176
16	0,20	0,01563
17	0,25	0,01961

Sachant que l'enthalpie de liquéfaction de diazote  $\Delta H_{Liq}$  est de  $5,57 \text{ K.J.mol}^{-1}$  en déduire l'enthalpie d'adsorption de diazote  $\Delta H_{Ads}$  sur le dioxyde de titane. On donne :

$$C = \text{Exp} \left[ \frac{\Delta H_{Liq} - \Delta H_{Ads}}{RT} \right]$$

D'après l'expression de C, on aura

$$\Delta H_{Ads} = \Delta H_{Liq} - RT \ln C$$

Avec  $T = 77 \text{ k}$ , on trouve  $\Delta H_{Ads} = -8,55 \text{ K.J.mol}^{-1}$



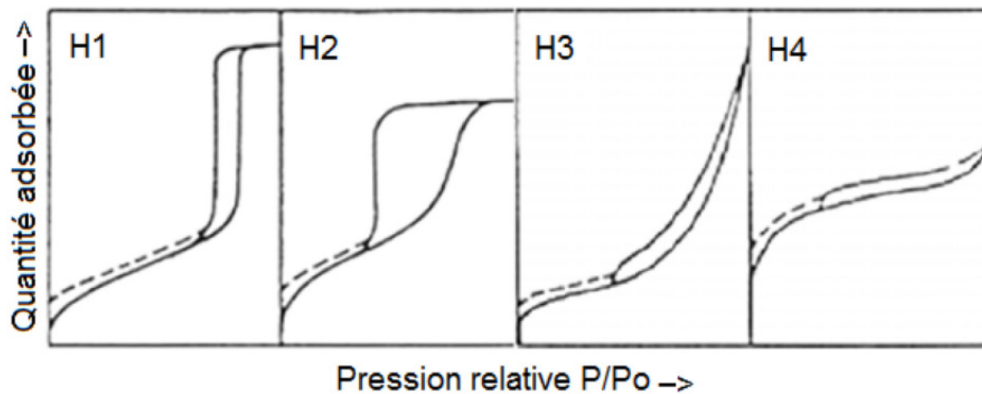
### Références:

- [1] CHITOUR C.E., Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> 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 III :  
Phénomènes  
d'hystérésis

### III.1 Phénomènes d'hystérésis : 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. Les isothermes IV et V qui présentent des hystérèses sont elles-mêmes décrites par quatre modèles, notés de H1 à H4. Le type H1 est généralement associé à des solides caractérisés par une distribution de taille de pores étroite. Le type H2 correspond à des solides poreux caractérisés par une distribution large de taille de pores et une forme non homogène et pour lesquels les effets de réseau jouent un rôle important, comme dans le cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles.



**Figure III. 1 :** Boucles d'hystérèses de H1 à H4 correspondant aux isothermes IV et V. Classification des isothermes selon IUPAC.

Les hystérèses de types H3 et H4 sont obtenues pour des matériaux solides dans lesquels les agrégats génèrent des pores en fente, de taille non uniforme (H3) ou uniforme (H4) (D) Différents types-Les isothermes d'adsorption/ [chapitre II, P 78](#)).

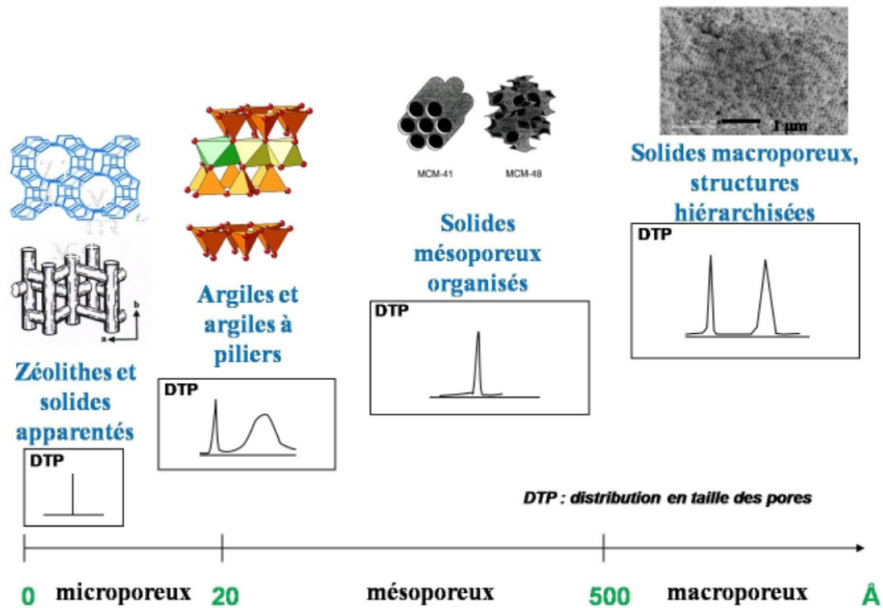
### III.1.1. Porosité

#### Qu'est-ce qu'un pore ?

Un pore est une cavité fermée ou ouverte et plus profonde que large. La largeur d'un pore est sa dimension la plus faible ou limitante

D'une façon générale, un solide est considéré comme poreux si les irrégularités de sa surface sont plus profondes que larges. Nous rappelons que ces substrats sont classés suivants la taille des pores en trois catégories qui sont selon l'IUPAC :

- Macropores :  $d_{pore} > 50 \text{ nm}$  (  $500 \text{ \AA}$  )
- Mésopores :  $2 \text{ nm} < d_{pore} < 50 \text{ nm}$
- Nanopores :  $0,3 \text{ nm} < d_{pore} < 10 \text{ nm}$
- Micropores :  $d_{pore} < 2 \text{ nm}$



**Figure III. 2 :** Classement des solides poreux en fonction de la taille des pores.

Avec un appareil de mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz (BET), on peut déterminer les micropores et les mésopores. Avec le porosimètre à mercure, on peut déterminer des pores de  $2 \text{ nm}$  à  $1 \mu\text{m}$ .

La dimension des pores n'est pas le seul paramètre dont dépendent les propriétés d'adsorption dans les solides poreux. Leurs formes, et la façon dont ils sont imbriqués jouent également un rôle très important.

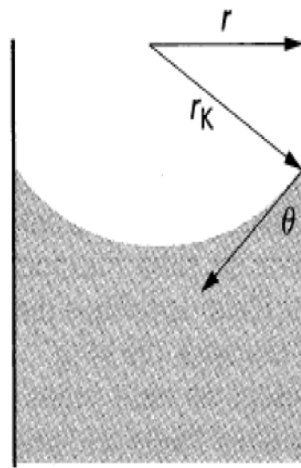
Le classement des pores en fonction de leurs dimensions est corrélé avec une distinction entre les deux principaux mécanismes de leur remplissage par adsorption. Le premier mécanisme est la condensation capillaire qui concerne les pores de plus grandes dimensions (mésopores et macropores) et qui se superpose à l'adsorption 2D (graphène, par exemple). Il se traduit par l'observation, sur les isothermes d'adsorption-désorption, d'une boucle d'hystérèse située dans un domaine de pressions relatives importantes ( $0,4 \leq \frac{P}{P_0}$ ). Celle-ci est observée principalement pour des solides mésoporeux. La boucle d'hystérèse est expliquée par un changement de forme du ménisque, interface liquide/gaz confiné, entre les phénomènes d'adsorption et de désorption. La condensation capillaire est la signature de l'existence d'une phase confinée liquide pour une température donnée à des pressions inférieures mais proches la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Les boucles d'hystérèses présentent des formes très variées qui dépendent de la texture poreuse du solide. L'analyse de la courbe de désorption, permet de déterminer la distribution des tailles des pores.

### III.1.2. Loi de Kelvin : Détermination de rayon de pores

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).

### Chapitre III: Phénomènes d'hystérésis

Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact  $\theta$  formé entre le liquide et le solide, est inférieur à  $90^\circ$ , un gaz se condense à une pression de vapeur  $P$  inférieure 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  $\theta$  du ménisque, dans un capillaire représentant un pore.



**Figure III. 3 :** Equilibre gaz/liquide dans un tube capillaire.

Plusieurs méthodes sont disponibles, toutes fondées sur l'application de l'équation de Kelvin

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

Où :

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

$\gamma$  et  $V$  : est la 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.

$r$  : est le rayon du pore supposé cylindrique).

La plus utilisée est celle de Barret, Joyner et Halenda (BJH).

Dans le cas des micropores où les diamètres sont de l'ordre de quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat, l'attraction des parois devient prépondérante vis-à-vis de l'énergie de cohésion du condensat qui ne peut plus se former.

Les pores sont alors remplis suivant un mécanisme différent par un fluide dont la texture dépend des interactions avec les parois. Ce remplissage se produit aux faibles pressions relatives  $\frac{P}{P_0} < 0,01$ . On peut donc comprendre pourquoi la détermination de l'air spécifique par la méthode BET conduit à des valeurs anormalement élevées (de l'ordre de  $3000 \frac{m^2}{g}$ ) dans le cas des charbons actifs. Ces valeurs reflètent plutôt une capacité d'adsorption volumique qu'une aire effective.

### 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

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

$$r = \frac{2 V_p}{S} \quad \text{Eq. III. (3)}$$

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.

### III.1.3. Volume poreux- Méthodes de détermination de la porosité

#### Détermination du volume total des pores :

Deux méthodes permettent de calculer le volume des pores :

### III.1.3.1. 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.

$$V_p = \frac{X_{max}}{d_l} \quad Eq. III. (4)$$

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.1.3.2. 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 :

$$\alpha = 1 - \frac{d_a}{d} = \frac{V_1 - V_2}{V - V_2} \quad Eq. III. (5)$$

$$d_a : \text{densité apparente du solide} = \frac{m}{V_1 - V_2} = \frac{m}{V_p} \quad Eq. III. (6)$$

$$d : \text{densité réelle} = \frac{m}{V - V_g} \quad Eq. III. (7)$$

$V_1$  : volume libre de l'ampoule

$V_2$  : volume du mercure

$V_p$  : volume des pores dans le solide



## Exercices d'application

### Exercice N 1 :

Un échantillon d'argile pèse 38 g qui a un volume de 18 cm<sup>3</sup> et un poids volumique des grains solides  $\gamma_s = 27 \text{ kg/m}^3$ . Après passage à l'étuve (four) il ne reste que 32 g pour le même échantillon. Les limites de liquidités et de plasticités sont déterminées au laboratoire dont les résultats sont :  $W_L = 60 \%$  et  $W_p = 15 \%$ .

On demande de calculer :

- Le poids volumique humide  $\gamma_h$
- La teneur en Eau  $W$
- La porosité  $\eta$
- L'indice des vides  $e$
- Le poids volumique sec  $\gamma_d$
- Le degré de saturation  $S_r$

### Corrigé :

1- Calcul du poids volumique humide  $\gamma_h$

$$\gamma_h = \frac{P_t}{V_t} = \frac{38}{18} = 2,11 \text{ g/cm}^3$$

2- Calcul de la teneur en Eau  $W$

$$P_w = 38 - 32 = 6 \text{ g}$$

$$W = \frac{P_t}{P_s} = \frac{6}{32} = 0,187 \%$$

3- Calcul de la porosité  $\eta$

$$\eta = \frac{V_v}{V_t}$$

$$\text{On a aussi } \gamma_s = \frac{P_s}{V_s} \Rightarrow V_s = \frac{P_s}{\gamma_s} = 10^{-5} \times \frac{32}{27} = 11,85 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_v = V_t - V_s = 18 \times 10^{-6} - 11,85 \times 10^{-6} = 6,15 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\text{Alors : } \eta = \frac{6,15 \times 10^{-6}}{18 \times 10^{-6}} = 0,341$$

**4-** Calcul de l'indice des vides  $e$

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{6,15}{11,85} = 0,518$$

**5-** Calcul du poids volumique sec  $\gamma_d$

$$\gamma_d = \frac{P_s}{V_t} = \frac{32}{18} = 1,777 \text{ g/cm}^3$$

**6-** Calcul du degré de saturation  $S_r$

$$S_r = \frac{V_w}{V_v} \text{ et } \gamma_w = \frac{P_w}{V_w} \text{ or } \gamma_w = 10 \text{ kn/m}^3 \Rightarrow V_w = \frac{P_w}{\gamma_w} = \frac{6}{10} \times 10^{-5}$$

$$S_r = \frac{6}{6,15} = 0,97 \Rightarrow S_r = 97 \%$$

**Références:**

- [1] Françoise rouquerol et al., texture des matériaux pulvérulents où 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 IV :  
Equilibres de  
chimisorption  
des gaz

## IV. Equilibres de chimisorption des gaz :

### Adsorption physique d'un gaz sur un solide : Introduction :

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. Les équilibres d'adsorption, pour une température donnée, sont représentés par des graphiques donnant la quantité adsorbée ( $na$ ) par gramme du solide adsorbant ( $ms$ ), en fonction de la pression d'équilibre  $P$  ou de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ .

Pour la détermination de surfaces spécifiques, les modèles utilisés couramment sont, soit le modèle de Langmuir dans le cas d'une adsorption monocouche, soit le modèle BET dans les autres cas.

#### IV.1.1. Modèle de Langmuir:

##### Modèle d'isothermes d'adsorption (Adsorption en monocouche (modélisation)) :

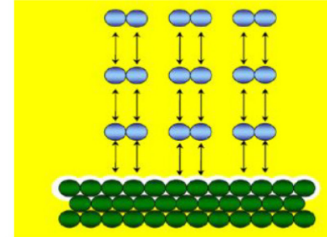
La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée Langmuir en 1918. L'approche de Langmuir est une approche cinétique, tirée de la théorie cinétique des gaz. Initialement appliquée à des phénomènes de chimisorption, on peut l'utiliser pour décrire des phénomènes de physisorption résultant en isothermes de type I. Ici, on se limite à une adsorption monomoléculaire et on se place dans des conditions d'équilibre où la vitesse d'adsorption des molécules d'adsorbat est égale à la vitesse de désorption des molécules d'adsorbat.

Le modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses :

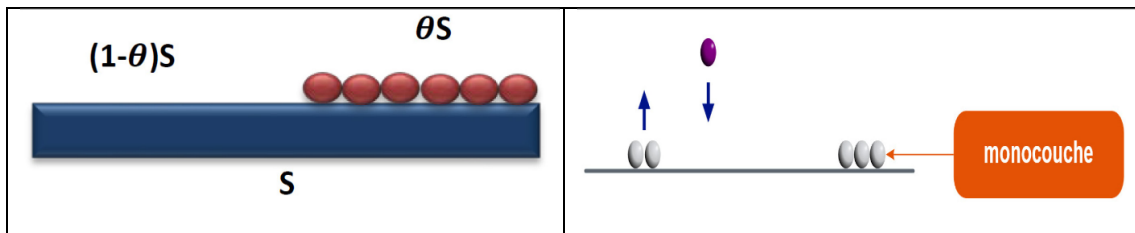
- Surface du solide uniforme
- Une seule molécule par site (monocouche)
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées

## Chapitre IV : Equilibres de chimisorption des gaz

- Chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du solide
- 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. 1 :** Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

Soient  $S$  la surface réelle du solide et  $\theta$  la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé (c'est-à-dire à  $(1 - \theta).S$ ) 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 :

$$\text{A l'équilibre, } V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}} \quad \text{Eq. IV. (1)}$$

$$\text{Avec : } V_{\text{adsorption}} = K_{\text{ads}} P (1 - \theta).S \quad \text{Eq. IV. (2)}$$

$$V_{\text{désorption}} = K_{\text{dés}} \theta.S \quad \text{Eq. IV. (3)}$$

Remplaçons l'équation Eq. IV. (2) et Eq. IV. (3) dans l'équation Eq. IV. (1), on obtient :

$$K_{\text{ads}} P (1 - \theta).S = K_{\text{dés}} \theta.S \quad \text{Eq. IV. (4)}$$

## Chapitre IV : Equilibres de chimisorption des gaz

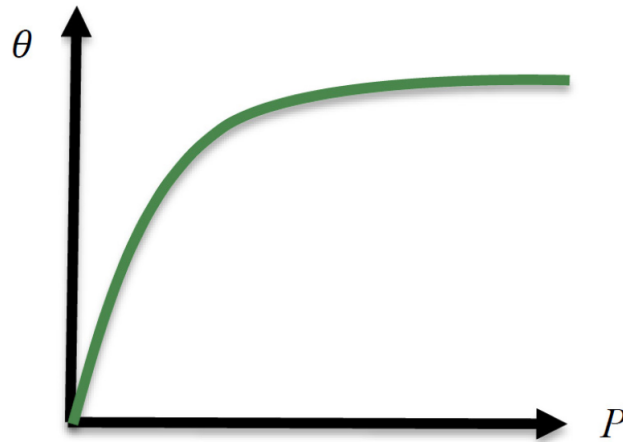
$K_{ads}$  et  $K_{dés}$  représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. Comme dans le cas des constantes de vitesse de réaction, ils comprennent le facteur température. L'équation précédente se réarrange :

$$\frac{K_{ads} \cdot P}{K_{dés} + K_{ads} \cdot P} = \theta = \frac{bP}{1 + bP} = \frac{V}{V_m} \quad Eq. IV. (5)$$

Avec

$b = \frac{K_{ads}}{K_{dés}}$  le coefficient d'adsorption c'est une constante d'équilibre qui indique l'affinité de l'adsorbat envers la surface (capacité d'adsorption à la saturation).

En traçant  $\theta = f(P)$ , on obtient le graphe :



**Figure IV. 2 :** Représentation de l'isotherme de LANGMUIR.

Ou bien

Le taux de recouvrement :

$$\theta = \frac{V_{\text{adsorbé}}}{V_{\text{monocouche}}} = \frac{V_a}{V_m} = \frac{q_e}{q_l} \quad Eq. IV. (6)$$

$$\theta = \frac{\text{quantité de gaz}}{\text{par gramme}} = \frac{\text{Volume}}{\text{masse}} = \frac{x}{m} \quad Eq. IV. (7)$$

$V_a$  : Volume adsorbé par quantité d'adsorbat.

$V_m$ : Volume maximale adsorbable qui correspondant au recouvrement par une couche monomoléculaire de soluté sur toute la surface accessible du solide.

L'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{K \times P}{1 + K \times P} \quad \text{Eq. IV. (8)}$$

Une linéarisation :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{V_a}{V_m} = \frac{1 + K \times P}{K \times P} \quad \text{Eq. IV. (9)}$$

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1 + K \times P}{K \times P \times V_m} = \frac{1}{K \times V_m} \left(\frac{1}{P}\right) + \frac{1}{V_m} \quad \text{Eq. IV. (10)}$$

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1}{K \times V_m} \left(\frac{1}{P}\right) + \frac{1}{V_m}, \quad Y = a x + b \quad \text{Eq. IV. (11)}$$

La 2 -ème méthode

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{K \times V_m} + \frac{1}{V_m} (P) \quad \text{Eq. IV. (12)}$$

$$Y = \frac{P}{V_a} \quad \text{Pente} \quad \frac{1}{V_m} = a \quad \Rightarrow \quad V_m = \frac{1}{a}$$

Ordonnée a l'origine  $b = \frac{1}{K \times V_m}$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1+bP}{V_m b P} \quad \text{Eq. IV. (13)}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m b P} + \frac{1}{V_m b} \times \frac{1}{P} \Rightarrow$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \times P + \frac{1}{V_m b} \quad \text{Eq. IV. (14)}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{V} = f(P)$$



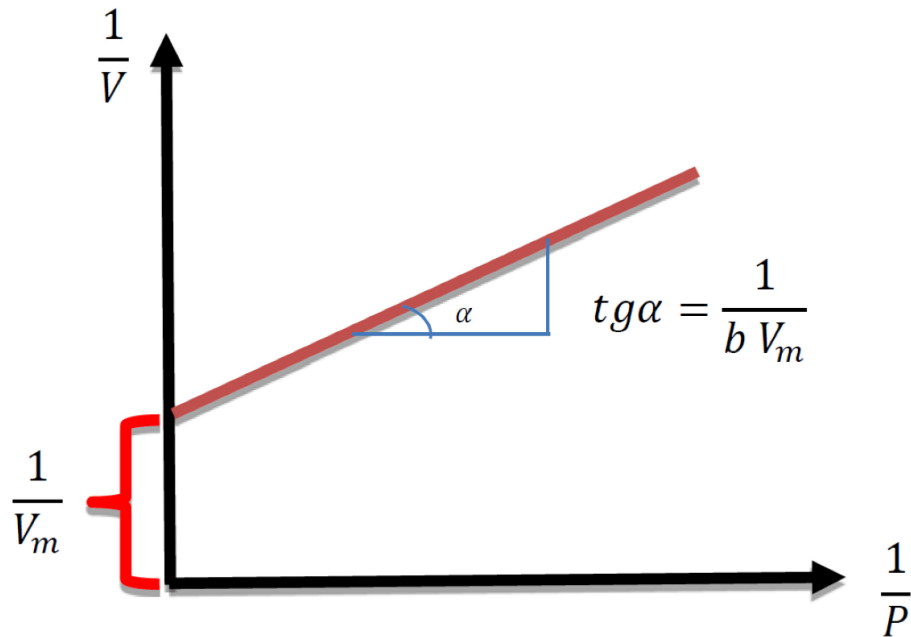
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \times P + \frac{1}{V_m b} \quad \text{Eq. IV. (15)}$$

**Sous forme:  $y = a x + b$**

$$Y = \frac{P}{V}, \quad a = \frac{1}{V_m}, \quad x = P, \quad B = \frac{1}{V_m b}$$

$\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P}\right)$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m}$  et de pente  $\frac{1}{V_m b}$ , ce qui permet de

déterminer les constantes  $b$  et  $V_m$ .



**Figure IV. 3 :** Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR.

Dans le cas d'une adsorption en phase liquide, Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation,  $R_L$ , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. IV. (16)}$$

$C_0$  : étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- ❖ Défavorable pour  $R_L > 1$
- ❖ Irréversible pour  $R_L = 0$
- ❖ Favorable pour  $0 < R_L < 1$

### IV.1.2. Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Langmuir permet de donner une forme analytique simple aux cinétiques catalytiques d'ordre I. Pour de nombreux systèmes adsorbant/adsorbant, l'énergie d'adsorption varie avec le taux de recouvrement ce qui est en désaccord avec une des hypothèses de Langmuir.

D'autres modèles ont ainsi été proposés afin de prendre en compte ce type de comportement. Les principaux modèles sont le modèle de Temkin qui considère que la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  décroît linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta$  et le modèle de Freundlich qui considère que la chaleur d'adsorption décroît logarithmiquement.

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  $\Delta H$  en fonction de  $\theta$  est linéaire, on peut écrire :

$$-\Delta H = -\Delta H_0 (1 - \beta\theta) \quad \text{Eq. IV. (17)}$$

Où :  $\Delta H_0$  est la chaleur initiale d'adsorption

$\beta$  est le coefficient de linéarité (pente)

En reprenant l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{K_{eq}^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) P}{1 + K_{eq}^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) P} \quad Eq. IV. (18)$$

Remplaçant dans cette dernière équation  $\Delta H$  par sa valeur et posons :

$$K_{eq}^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = A \quad Eq. IV. (19)$$

Il vient :

$$\theta_{\infty} = \frac{AP \exp\left(\frac{\Delta H_{\circ} \beta \theta}{RT}\right)}{1 + AP \exp\left(\frac{\Delta H_{\circ} \beta \theta}{RT}\right)} \quad Eq. IV. (20)$$

Cette dernière équation peut être réécrite de la manière suivante :

$$\frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}} = AP \exp\left(\frac{\Delta H_{\circ} \beta \theta}{RT}\right) \quad Eq. IV. (21)$$

Où :

$$\ln P = \ln \frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}} - \ln A - \left(\frac{\Delta H_{\circ} \beta \theta}{RT}\right) \quad Eq. IV. (22)$$

Dans le domaine de recouvrement moyen, le terme  $\ln \frac{\theta_{\infty}}{1 - \theta_{\infty}}$  est négligeable, et l'on peut écrire :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta H_{\circ} \beta} \ln AP \quad Eq. IV. (23)$$

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.

### IV.1.3. 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 :

$$\frac{X}{m} = K C^n \quad \text{Eq. IV. (24)}$$

**X** : la quantité adsorbée ( $q_e = \frac{X}{m}$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g))

Où : k (est appelé constante de Freundlich) et n (intensité d'adsorption) sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

**m** : masse de l'adsorbant (solide).

**C** : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

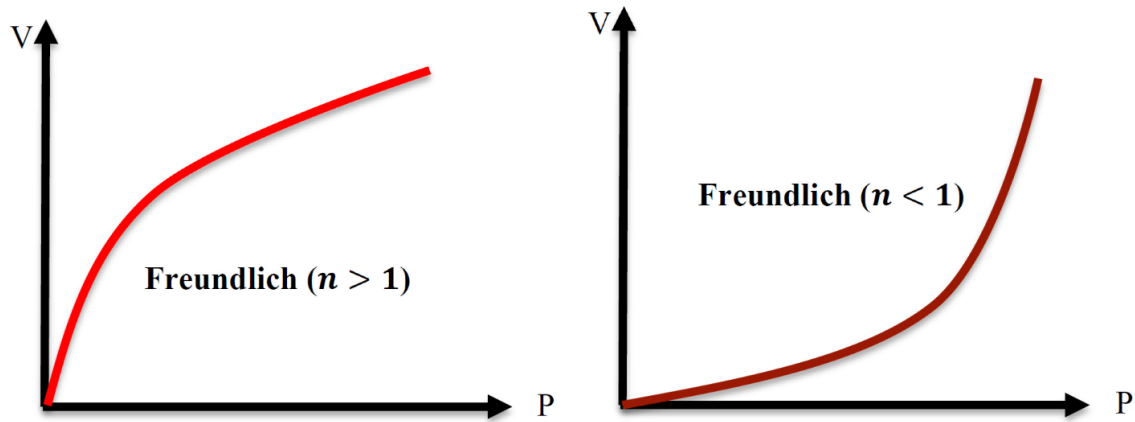
Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croit sans limite si c croit.

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

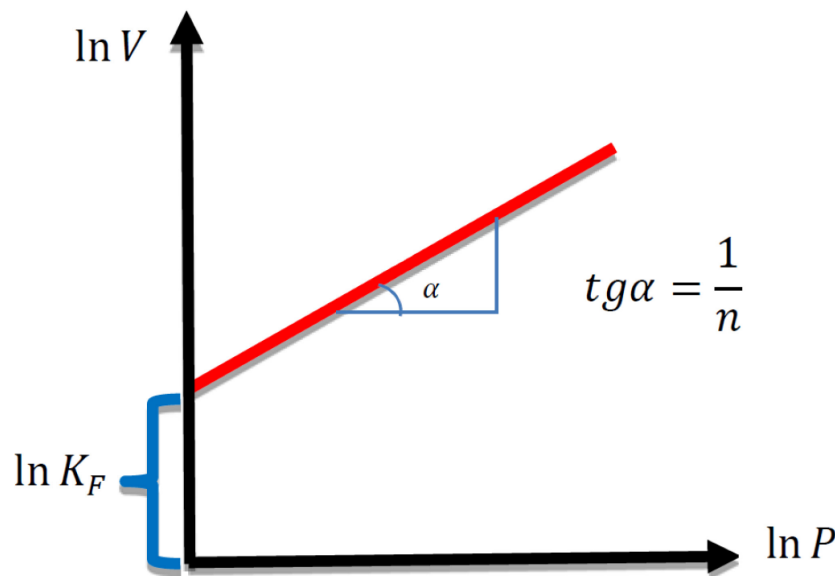
## Chapitre IV : Equilibres de chimisorption des gaz

$$\ln \frac{X}{m} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad \text{Eq. IV. (25)}$$

Ainsi, si l'on porte  $\ln x$  en fonction de  $\ln C$ , on doit obtenir une droite en pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$



**Figure IV. 4 :** Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.



**Figure IV. 5 :** Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich.

**Exercices d'application**

**Exercice N 1 :**

Un volume de 2 mL d'un gaz est adsorbé sur un gramme (1 gr) de catalyseur solide à 200 °C et sous une pression atmosphérique (1 atm). A la même température est une pression de 5 atm, un volume de 4 mL de ce gaz est adsorbé sur le même catalyseur. Si on suppose que cette adsorption suit le modèle de Langmuir, quelle est la pression nécessaire à cette température pour que 1/3 de la surface de 1 gr. de ce catalyseur soit recouverte ????

Si l'aire moléculaire de ce gaz est  $\sigma = 20 \text{ \AA}^2$ , calculer la surface spécifique de ce catalyseur (solide).

**Corrigé :**

$$V = V_m \cdot \frac{bP}{1+bP}$$

**Etat 1**

$$V_1 = 2 = V_m \cdot \frac{bP}{1+bP} \quad P_1 = 1 \text{ atm} \dots \dots \dots (1)$$

**Etat 2**

$$V_2 = 4 = V_m \cdot \frac{5P}{1+5P} \quad P_2 = 5 \text{ atm} \dots \dots \dots (2)$$

On divise  $\frac{1}{2} \Rightarrow \frac{2}{4} = \frac{5b+1}{5b+5}$  d'où  $b = \frac{3}{5} = 0,6$

**Etat 3**

**Le taux de recouvrement**  $\theta = \frac{1}{3} = \frac{V}{V_m}$

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1 + bP}$$

Puisque  $b = 0,6$  et  $\theta = \frac{1}{3} \Rightarrow P = \frac{5}{6} \cong 0,83 \text{ atm}$

$$\theta = \frac{1}{3} = \frac{V_1}{V_m} = \frac{bP_1}{1 + bP_1} = \frac{0,6}{1 + 0,6} = \frac{2}{V_m}$$

$$V_m = \frac{2(1+0,6)}{0,6} = \frac{1,6 \times 2}{0,6} = \frac{3,2}{0,6} \cong 5,33$$

$$S_{BET} = 0,269 \times 20 \times 5,33 \cong 29 \frac{m^2}{g}$$

### Exercice N 2 :

L'acide acétique s'adsorbe sur le charbon dans le milieu aqueux. Si le volume de la solution est constant qui est égale à 200 mL, démontré que les résultats obtenus dans le tableau suivant obéissent à la relation de Freundlich.

Concentration de l'acide au début de l'expérience $C_0$ (mol/l)	0,503	0,252	0,126	0,0628	0,0314	0,0137
Concentration de l'acide à l'équilibre $C_e$	0,434	0,202	0,0899	0,0347	0,0113	0,0033
Masse de charbon (m) dans la solution en g	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00

- Calculer les constants K et n de cette relation.

**Corrigé :**

**1- Relation de Freundlich**

$$\frac{X}{m} = K C_e^n$$

$C_e$  : représente de l'acide a l'équilibre

$X$  : la quantité adsorbé

$M$  : masse de l'adsorbant (solide)

On calcule la valeur de  $X$  :

Sachant que :

$$C_a = \frac{n}{V} \Rightarrow n = \frac{m'}{M} \Rightarrow C_a = \frac{m'}{M \times V}$$

$$X = m' = C_a \times M \times V, \quad M = 60 \text{ gr/mole}$$

$$C_a = C_0 - C_e$$

<b>X</b>	0,828	0,6	0,433	0,337	0,241	0,149
$\frac{X}{m}$	0,209	0,152	0,108	0,081	0,059	0,037
<b>Ln X/m</b>	-1.5650	-1.8838	-2.2256	-2.5133	-2.8302	-3.2968
<b>Ce</b>	0.4340	0.202	0.0899	0.0347	0.0113	0.0033
<b>lnCe</b>	-0.8340	-1.599	-2.4090	-3.3610	-4.4829	-5.7138

$$X = (C_0 - C_e) \times 0,2 \times 60 = (C_0 - C_e) \times 12$$

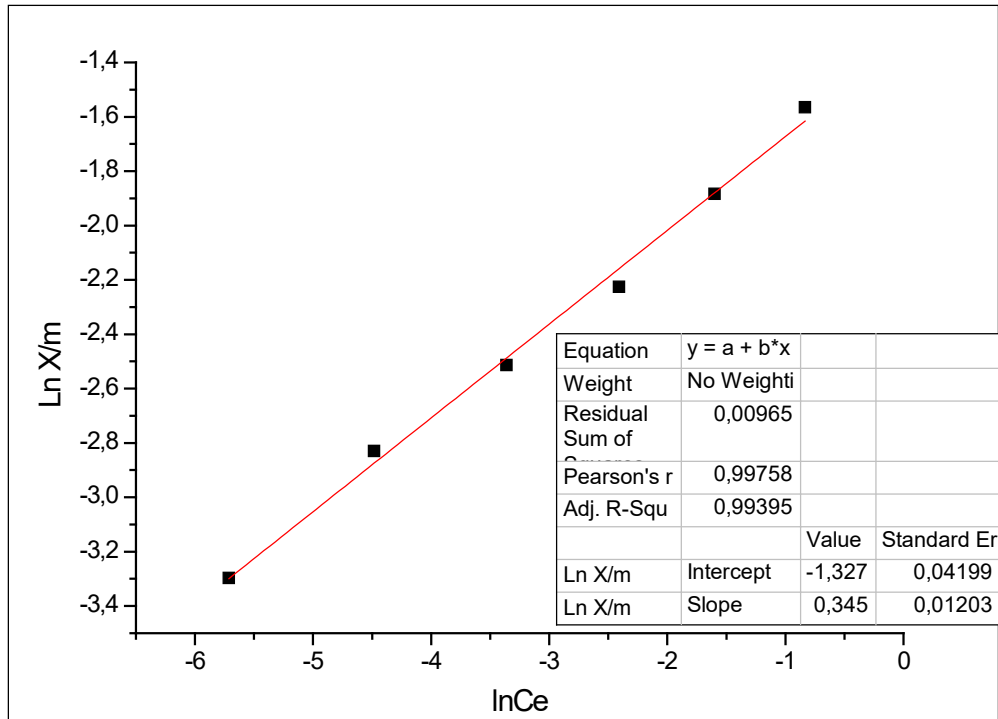
On calcule le rapport  $\frac{X}{m}$  pour chaque cas de Tableau

On trace :  $\ln \frac{X}{m} = \ln k + n \ln C_e$  et on détermine les constants k et n

$$k = 0,31, n = 0,41 \quad ; \quad 0,3 < n < 0,5$$



## Chapitre IV : Equilibres de chimisorption des gaz



**Références:**

- [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.

Chapitre V :  
Cinétique des  
réactions en  
catalyse  
hétérogène

### V.1. Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

La cinétique chimique est l'étude de la cinétique des réactions chimiques. En d'autres termes, elle permet d'étudier l'évolution temporelle des quantités de réactifs au sein d'un système soumis à des transformations chimiques.

Exemple : réaction d'hydrogenation de l'éthène



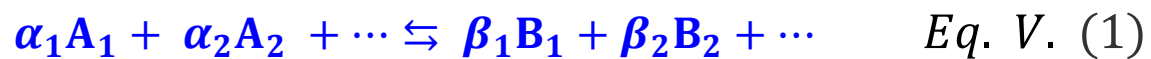
L'étude cinétique de ce système consiste à déterminer l'évolution des quantités de dihydrogène  $\text{H}_2$ , d'éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$  et d'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  au cours du temps.

Dans ce chapitre, nous ferons deux hypothèses simplificatrices :

- ❖ Hypothèse du système fermé : le système en réaction chimique étudié n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.
- ❖ Hypothèse isochore : le volume  $V$  du système est considéré constant.

#### Définitions et concepts

Une équation-bilan permet de décrire la réaction chimique. Elle sera notée par la suite de la façon suivante :



### **Coefficients stœchiométriques**

Dans l'équation ci-dessus, les espèces  $A_i$  sont nommées les réactifs, et les espèces  $B_j$  les produits. Les coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_j$  sont appelés coefficients stœchiométriques. Ils sont tous positifs. Pour former  $\beta_1$  moles de  $B_1$ , il est nécessaire de faire réagir  $\alpha_1$  moles de  $A_1$ ,  $\alpha_2$  moles de  $A_2$ , etc.

On définit également des coefficients stœchiométriques algébriques  $\nu_i$ , qui peuvent être négatifs. Ils dépendent du sens de la réaction chimique. Si on considère la réaction dans le sens direct, c'est-à-dire des réactifs  $A_i$  vers les produits  $B_j$  (sens 1), on a :

$$\nu_i = -\alpha_i \text{ pour les réactifs}$$

$$\nu_j = +\beta_j \text{ pour les produits.}$$

À l'aide de cette notation, on peut réécrire l'équation-bilan de la réaction chimique sous une forme encore plus synthétique :

$$\sum_i \nu_k R_k = 0 \quad \text{Eq. V. (3)}$$

Où les  $\nu_k$  sont des coefficients stœchiométriques algébriques et où  $R_k$  soit un réactif  $A_k$ , soit un produit  $B_k$ .

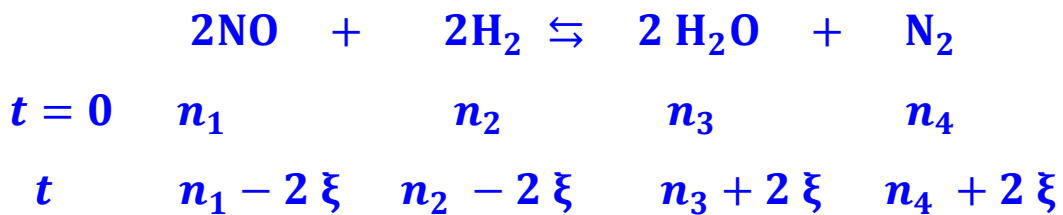
Considérons la réaction suivante entre le monoxyde d'azote et le dihydrogène :



Il faut 2 moles de  $\text{NO}$  et 2 moles de  $\text{H}_2$  pour produire une mole de  $\text{N}_2$  et 2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le coefficient stœchiométrique du monoxyde d'azote est  $\nu_{\text{NO}} = -2$ , celui de l'eau est  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$

### Avancement de la réaction

Dans l'exemple précédent, lorsqu'on consomme 2 moles de monoxyde d'azote **NO** par la réaction chimique, on consomme également 2 moles de dihydrogène **H<sub>2</sub>** et on produit 2 moles d'eau **H<sub>2</sub>O** et 1 moles de diazote **N<sub>2</sub>**. Si on consomme maintenant 2 ξ moles de **NO**, par proportionnalité, on consomme 2 ξ moles de **H<sub>2</sub>** et on produit 2 ξ moles de **H<sub>2</sub>O** et ξ moles de **N<sub>2</sub>**. On obtient le tableau d'avancement suivant :



ξ (t) est appelé avancement de la réaction à l'instant t, et il est défini par :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i^0}{\nu_i} \quad \text{ou} \quad n_i = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$$

L'avancement d'une réaction est indépendant du réactif !

### Vitesse de la réaction

#### **Vitesse de formation ou de disparition d'une espèce**

On définit la vitesse de formation  $\nu_f$  d'une espèce comme la variation de sa quantité de matière en un temps donné. Pour une espèce **A**, on a donc :

$$\nu_{f,A} = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{Eq. V. (4)}$$

La vitesse de disparition  $\nu_d$  d'une espèce est l'opposée de sa vitesse de formation :

$$\nu_{d,A} = -\frac{dn_A}{dt} = -\nu_{f,A} \quad \text{Eq. V. (5)}$$

Les vitesses de formation et de disparition d'une espèce s'expriment en  $mol.s^{-1}$ . Leur définition est indépendante des équations-bilan décrivant le système chimique.

### Vitesse d'une réaction

Considérons de nouveau la réaction du monoxyde d'azote sur le dihydrogène :



Les vitesses de formation de l'eau et du diazote sont données par :

$$v_{f,H_2O} = \frac{dn_{H_2O}}{dt} Eq. V. (6) \quad \text{et} \quad v_{f,N_2} = \frac{dn_{N_2}}{dt} Eq. V. (7)$$

Quand on produit 2 moles d'eau, on n'en produit qu'une seule de diazote :

$$dn_{H_2O} = 2 dn_{N_2} Eq. V. (8) \quad \text{d'où} \quad v_{f,H_2O} = v_{f,N_2} Eq. V. (9)$$

La vitesse de formation d'un produit (ou réactif) est ainsi dépendante de la nature de ce produit. Elle n'est donc pas adaptée à la mesure de la vitesse de réaction. En revanche nous avons vu que l'avancement d'une réaction est uniquement dépendant de l'équation-bilan de la réaction.

On définit donc la vitesse de la réaction  $v$  comme la variation de l'avancement en fonction du temps :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad Eq. V. (10)$$

La vitesse de réaction est reliée aux vitesses de formation ou disparition des composés impliqués dans la réaction, du fait de la relation entre l'avancement et les quantités de matières. En effet, puisque

$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$ , on a par dérivation par rapport au temps :

$$\mathcal{V} = \frac{\nu_{f,i}}{\nu_i} \quad \text{Eq. V. (11)}$$

$\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique et est donc négatif pour un réactif et positif pour un produit !

### + Vitesse volumique d'une réaction

La vitesse volumique d'une réaction est définie par :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{en mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{Eq. V. (12)}$$

En définissant l'avancement volumique  $x = \frac{\xi}{V}$ , on a également :

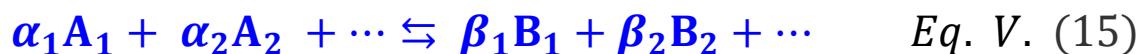
$$\mathbf{v} = \frac{dx}{dt} \quad \text{Eq. V. (13)}$$

Dans le cas d'un système homogène et isochore, on peut écrire les égalités suivantes :

$$\mathbf{v} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad \text{Eq. V. (14)}$$

où  $C_i$  représente la concentration de l'espèce  $R_i$ .

Dans le cas général d'une réaction chimique dont l'équation-bilan est :





on peut écrire :

$$v = \frac{1}{\alpha_1} \frac{d[A_1]}{dt} = - \frac{1}{\alpha_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{1}{\beta_1} \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{1}{\beta_2} \frac{d[B_2]}{dt} \quad Eq. V. (16)$$

## Ordre d'une réaction

### Définition

Souvent, la vitesse volumique d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs. Dans certains cas, il est possible d'écrire :

$$v = k [A_1]^p [A_2]^q \dots \dots \quad Eq. V. (17)$$

On dit alors que la réaction admet un ordre. On définit :

- les ordres partiels : p pour  $A_1$  et q pour  $A_2$ . Ils n'ont a priori rien à voir avec les coefficients stœchiométriques.
- l'ordre global de la réaction, égal à la somme des ordres partiels (p + q).

$k$  est appelée constante de vitesse de la réaction. C'est une grandeur caractéristique de la réaction et elle dépend de la température. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction et peut être obtenue par analyse dimensionnelle. D'une façon générale, si l'ordre global de la réaction est  $\alpha$ , l'unité de  $k$  est  $(L \cdot mol^{-1})^\alpha \cdot s^{-1}$ .

### Exemples :



La réaction admet un ordre global de 3. L'ordre partiel par rapport à NO est 2, et l'ordre partiel par rapport à  $O_2$  est 1.



La réaction admet un ordre global de 3. L'ordre partiel par rapport à NO est 2, et l'ordre partiel par rapport à H<sub>2</sub> est 1.



$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^2}{k'[\text{Br}_2] + k''[\text{HBr}]} \quad \text{Eq. V. (18)}$$

La réaction n'admet pas d'ordre.

### Loi de Van't Hoff

Soit la réaction suivante



Si la réaction admet un ordre et si les ordres partiels relatifs à chacun des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques ( $\forall_i, q_i = \alpha_i$ ), alors on dit que la réaction suit la loi de Van't Hoff.

### Loi d'Arrhénus

Pour la plupart des réactions, une élévation de la température engendre une augmentation de la vitesse de la réaction. On observe ainsi fréquemment que la constante de vitesse d'une réaction qui admet un ordre suit une loi exponentielle, appelée loi empirique d'Arrhénus :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. V. (20)}$$

$\mathcal{A}$  est appelé facteur pré-exponentiel et ne dépend pas de la température.

$\mathcal{E}_a$  est appelée énergie d'activation. Cette énergie correspond à la barrière d'énergie à franchir pour que les réactifs donnent les produits. R est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

On peut également donner une formulation différentielle de la loi d'Arrhénius, qui tient compte du fait que le facteur pré-exponentiel ne dépend pas de la température :

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\varepsilon_a}{RT^2} \quad \text{Eq. V. (21)}$$

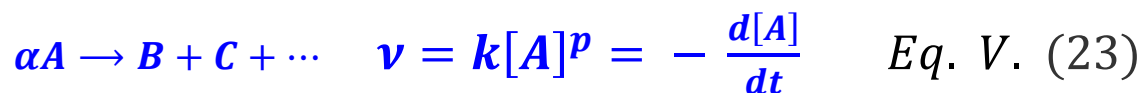
### ✚ Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction  $t_{\frac{1}{2}}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant de la réaction, c'est-à-dire, si **A** est le réactif limitant :

$$A_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{Eq. V. (22)}$$

### ✚ Étude de quelques réactions d'ordre simple

une réaction dans laquelle un seul réactif donne lieu à la formation d'un ou plusieurs produits. Cette réaction admet un ordre partiel par rapport au réactif égal à **p**. Une telle réaction s'écrit schématiquement :



### ✚ Réaction d'ordre 0

Dans le cas où l'ordre partiel **p** est égal à **0**, on a :

$$v = k[A]^0 = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow d[A] = -\alpha k dt \quad \text{Eq. V. (24)}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[A] = -\alpha k t + [A]_0 \quad \text{Eq. V. (25)}$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2\alpha k} \quad \text{Eq. V. (26)}$$

### ✚ Réaction d'ordre 1

Dans le cas où l'ordre partiel p est égal à 1, on a

$$v = k [A] = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt \quad \text{Eq. V. (27)}$$

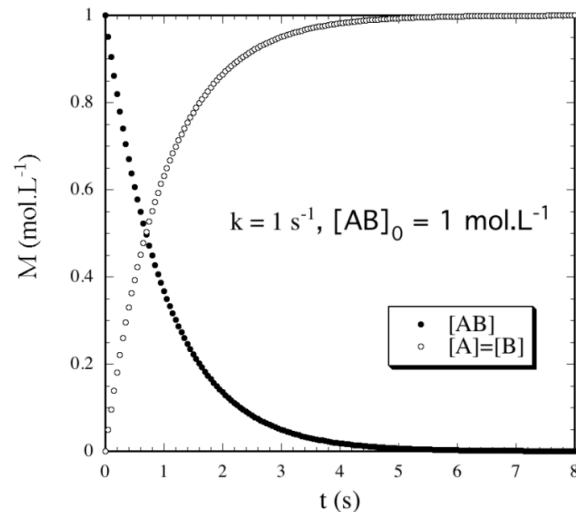
L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$\ln[A] = -\alpha k dt + \ln [A]_0 \text{ ou } [A] = [A]_0 e^{-\alpha k dt} \quad \text{Eq. V. (28)}$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\alpha k} \quad \text{Eq. V. (29)}$$

La figure ci-dessous donne l'allure de la variation de ces différentes molarités, M, avec le temps.



Dans ce cas, la molarité du réactif diminue exponentiellement. On appelle temps de demi-réaction,  $\tau$ , le temps au bout duquel la moitié du réactif a

réagi  $x(\tau) = \frac{1}{2}$ , soit :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k} \quad \text{Eq. V. (30)}$$

## Chapitre V: Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

Ce temps est indépendant de la molarité initiale. Ce résultat est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

Le résultat précédent donne la méthode pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 1: on trace le logarithme de la molarité du réactif en fonction du temps. On doit trouver une droite de pente  $-k$ .

### ✚ Réaction d'ordre 2

Dans le cas où l'ordre partiel  $p$  est égal à 2, on a :

$$v = k A^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt \quad \text{Eq. V. (31)}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

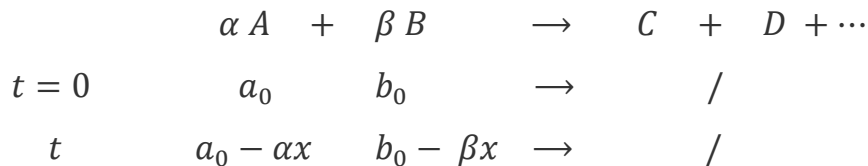
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k dt \quad \text{Eq. V. (32)}$$

Le temps de demi-réaction est donc :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\alpha k[A]_0} \quad \text{Eq. V. (33)}$$

### ✚ Réaction d'ordre 1 par rapport à A et B

On se place maintenant dans le cas d'une réaction chimique avec deux réactifs A et B. L'ordre partiel par rapport à chacun de ces réactifs est égal à 1. Le tableau d'avancement (en concentrations) est le suivant :



$x$  est l'avancement volumique égal à  $\frac{\xi}{V}$ . La vitesse de réaction est donnée par :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k [A][B] \quad \text{Eq. V. (34)}$$

### **Proportions stœchiométriques**

Dans le cas de proportions initiales stœchiométriques, on a :  $\frac{a_0}{b_0} = \frac{\alpha}{\beta}$ .

Dans ce cas, on peut écrire :

$$\frac{a_0}{\alpha} - x = \frac{b_0}{\beta} - x \quad \text{d'où} \quad \frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$$

La vitesse de réaction devient donc :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \left( \frac{\beta[A]}{\alpha} \right) = \frac{k\beta}{\alpha} [A]^2 \quad \text{Eq. V. (35)}$$

On en déduit, pour l'espèce A :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k\beta[A]^2 \quad \text{Eq. V. (36)}$$

Ceci est similaire à une réaction d'ordre 2 avec une constante de vitesse égale à  $\beta k$ . L'évolution de la concentration de l'espèce A est donc donnée par :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \beta k dt \quad \text{Eq. V. (37)}$$

De façon symétrique, on obtient pour B :

$$\frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + \alpha k dt \quad \text{Eq. V. (38)}$$

### **Proportions non stœchiométriques**

Dans le cas général, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{dx}{dt} = k (a_0 - \alpha x)(b_0 - \beta x) \quad \text{Eq. V. (39)}$$

En séparant les variables ( $x$  à gauche et  $t$  à droite) :

$$\frac{dx}{(a_0 - \alpha x)(b_0 - \beta x)} = k dt \quad \text{Eq. V. (41)}$$

L'astuce consiste à rechercher deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  telles que :

$$\frac{1}{(a_0 - \alpha x)(b_0 - \beta x)} = \frac{K_1}{(a_0 - \alpha x)} + \frac{K_2}{(b_0 - \beta x)} \quad \text{Eq. V. (42)}$$

Après développement et identification polynomiale, on obtient :

$$K_1 = \frac{\alpha}{\alpha b_0 - \beta a_0} \quad \text{Eq. V. (43)} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{\beta}{\alpha b_0 - \beta a_0} \quad \text{Eq. V. (44)}$$

L'équation différentielle peut donc s'écrire :

$$\frac{\alpha dx}{(a_0 - \alpha x)} - \frac{\beta dx}{(b_0 - \beta x)} = k (\alpha b_0 - \beta a_0) dt \quad \text{Eq. V. (45)}$$

qui s'intègre en :

$$\ln \left( \frac{b_0 - \beta x}{a_0 - \alpha x} \right) = k (\alpha b_0 - \beta a_0) t + C \quad \text{Eq. V. (46)}$$

$C$  est une constante qui est déterminée grâce aux conditions initiales.

Pour  $t = 0$ , l'avancement de la réaction est nul :

$x = 0$ , et donc  $C = \ln \frac{b_0}{a_0}$ . En remplaçant  $C$  dans l'expression précédente, on obtient

$$\ln \left( \frac{a_0(b_0 - \beta x)}{b_0(a_0 - \alpha x)} \right) = k (\alpha b_0 - \beta a_0) t \quad \text{Eq. V. (47)}$$

En réintroduisant les concentrations de **A** et **B** , on a finalement :

$$\ln \left( \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) = kt (\alpha[B]_0 - \beta[A]_0) \quad \text{Eq. V. (48)}$$

## V.2. Catalyse

### V.2.1. Introduction et généralités sur les catalyseurs :

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction possible, sans intervenir dans le bilan de la réaction. L'action d'un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre du système (les quantités finales de réactifs et produits)! Son unique rôle est d'accélérer la réaction.

Exemple : catalyse enzymatique

Les réactions chimiques qui se déroulent en biologie nécessitent très souvent la présence d'une protéine qui catalyse la réaction, sans quoi la réaction est trop lente.

**Sans catalyseur    S → P    Très lent**

**Avec catalyseur    S + E  $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$  ES  $\xrightarrow{k_2}$  E + P    Rapide**

Le principe de la catalyse est de modifier le chemin réactionnel pour passer des réactifs aux produits en abaissant les barrières d'énergie potentielle, qui limitent la vitesse des réactions. Au lieu de réaliser une réaction lente directe qui mène des réactifs aux produits, le catalyseur va introduire des étapes intermédiaires plus rapides.

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.

Un catalyseur ne modifie ni le sens d'évolution d'une transformation ni la composition du système à l'état final. Tout catalyseur d'une réaction dans le sens direct catalyse aussi la réaction en sens inverse. De ce fait, un catalyseur ne permet pas d'accéder à des réactions impossibles sans lui. Cependant, comme il peut modifier très fortement la vitesse d'une réaction spécifique parmi un grand nombre possible, il permet d'obtenir sélectivement une réaction qui, sans lui, serait trop lente (ou trop rapide), ou encore très minoritaire (ou trop majoritaire).

### V.2.2. Méthodes de préparation et caractérisations des catalyseurs :

De nos jours, la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et faible coût. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Pour cela, différentes méthodes de synthèse des catalyseurs ont fait l'objet de plusieurs publications, ces nombreuses approches témoignent du grand foisonnement que connaît ce domaine.

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal–support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes. On peut citer quelques différentes méthodes de préparations :

- Imprégnation
- Sol-gel
  - La voie inorganique ou colloïdale
  - La voie métallo-organique ou polymérique
- Microémulsion
- Auto-combustion
- Hydrothermale
- Solvothermale

L'étude des propriétés texturales et structurales des catalyseurs est une étape importante et indispensable. Elle permet la compréhension des phénomènes catalytiques qui interviennent dans le procédé réactionnel. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, les solides catalytiques, généralement, sont caractérisés par les différentes techniques physico-chimiques :

- ✚ Analyse structurale par la diffraction des rayons-X (RX),
- ✚ Microscopie électronique à transmission (MET),
- ✚ Microscopie électronique à balayage (MEB),
- ✚ Analyse chimique élémentaire par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA),
- ✚ Analyse texturale par les méthodes BET et BJH,
- ✚ Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD),
- ✚ Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF),
- ✚ Réductibilité des catalyseurs par chromatographie et détermination des profils de réduction à température programmée (RTP).

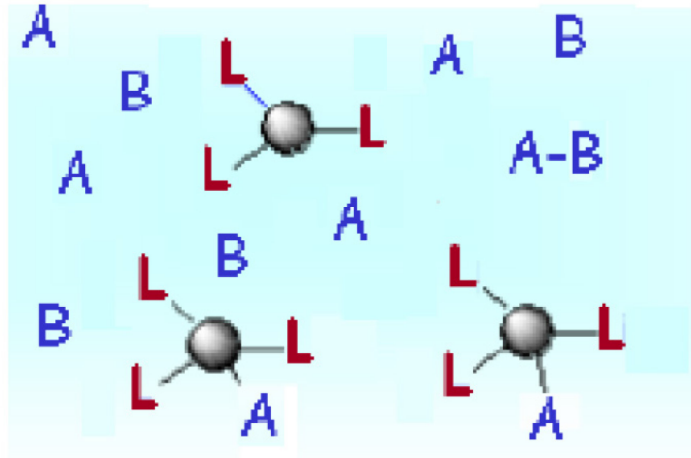
### V.3. Classification :

#### V.3.1. 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 catalysées 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 V. 1:** Catalyse homogène.

### V.3.2. Mécanismes et modèles

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.

Les étapes élémentaires se définissent par trois variables :

$\Delta VE$  : changement du nombre d'électron de valence de l'atome central  
(Généralement un atome métallique)

$\Delta OS$  : changement de l'état d'oxydation de l'atome central

$\Delta CN$  : changement du nombre de coordination

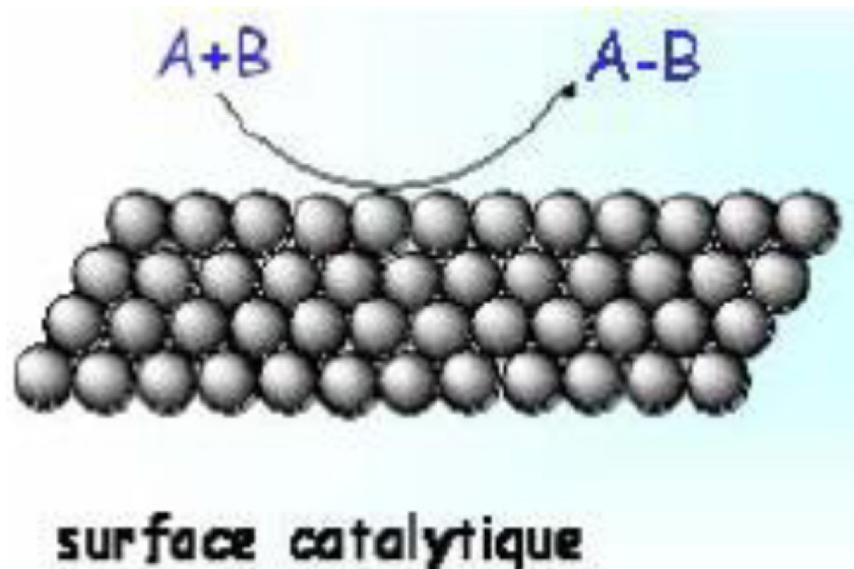
### V.3.3. La catalyse hétérogène :

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 V. 2:** Catalyse hétérogène.

### V.3.4. Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène :

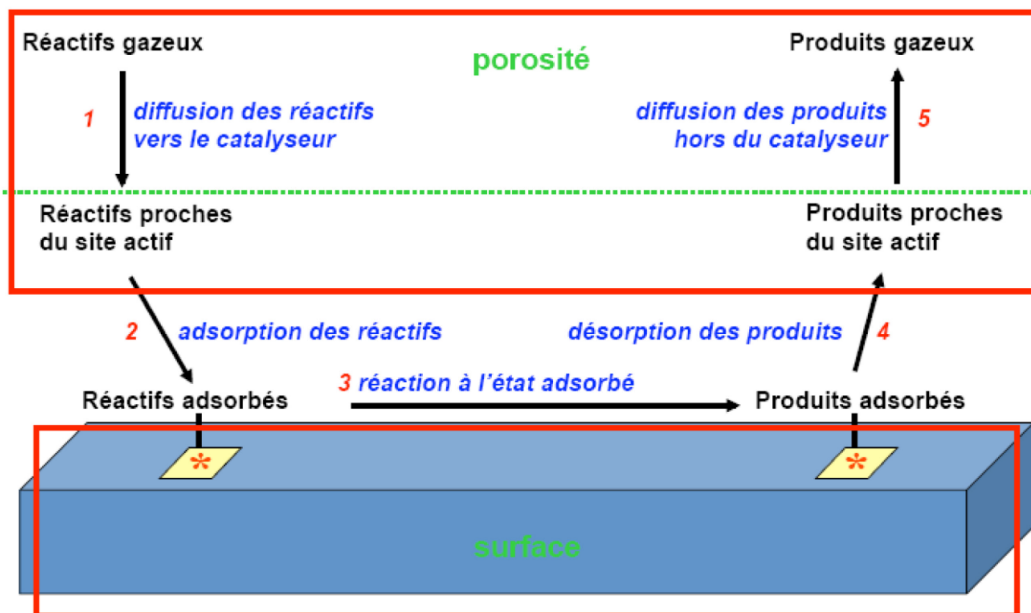
Pour pouvoir comprendre le mode d'action de la catalyse, il est nécessaire d'expliquer le mécanisme élémentaire électronique qui se situe à l'interface gaz- solide.

L'adsorption des réactifs et la désorption des produits constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène.

### V.3.5. 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 3).

1. Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
2. L'orientation des molécules régissantes 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.



**Figure V. 3:** Schéma du mécanisme réactionnel.

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, alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique (Voir Figure V. 3).

## **V. 4. Classement selon le type de réaction activée :**

### **V. 4.1. 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.

### **V.4.2. 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.

### **V.4.3. 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  $Fe^{3+}$ .

### **V.4.4. 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.

## V.5. 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.6. Cinétique de la catalyse hétérogène : Vitesses des étapes élémentaires

### V.6.1. 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 V. 4 :** Adsorption d'un composé gazeux A sur la surface d'un catalyseur.

$$\text{A l'équilibre, } V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}} \Rightarrow \xrightarrow{k} p_A (1 - \theta_A)S = \xleftarrow{k_A} \theta_A S$$

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad \text{Eq. V. (49)}$$



## Chapitre V: Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

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 :

$$\theta_A = b_A P_A$$

$$V_{\text{réaction}} = k \theta_A = - \frac{dP_A}{dt} = k b_A P_A = k p \quad \text{Eq. V. (50)}$$

Selon l'isotherme de LANGMUIR :

$$V_{\text{réaction}} = \frac{k b_A P_A}{1 + k b_A P_A} \text{ Puisque } b_A P_A \ll 1$$

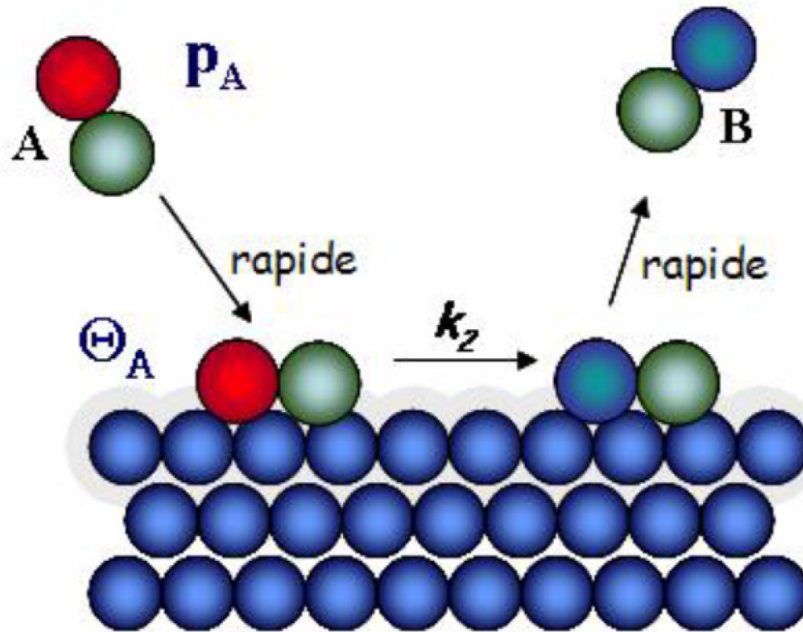
Cette équation se réécrit :

$$- \frac{dP_A}{P_A} = k b_A dt \Rightarrow k = - \frac{1}{t} \ln \frac{P_i}{P_A} \quad \text{Eq. V. (51)}$$

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 2.1.

### V.6.2. Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

Réaction de  $A^*$  uniforme sur la surface produit  $B^*$  faiblement lié, désorbe rapidement.



**Figure V. 5** : Mécanisme d'adsorption selon Langmuir-Hinshelwood.

### a/ Étape limitante : réaction de surface

Vitesse de réaction de  $A$  pour une masse  $m$  de catalyseur

$$V_m = - \frac{dP_A}{dt} = k_2 S \theta_A = k_2 S \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} = v_{+2} \quad \text{Eq. V. (52)}$$

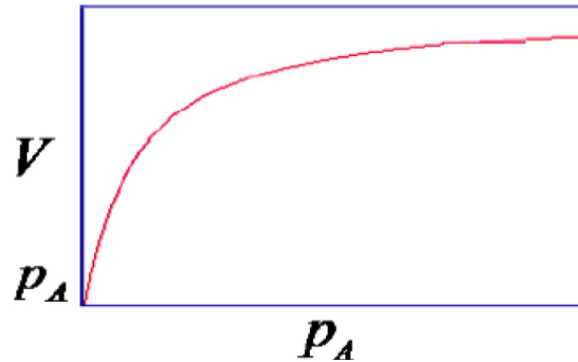
$k_2$  : Constante vitesse de réaction à la surface du catalyseur

$b_A$  : Coefficient d'adsorption du gaz  $A$  à  $T_{réaction}$

$S$  : Surface réelle du catalyseur accessible à  $A$

$S$  : est proportionnelle à la masse  $m$ , donc pour 1 g de catalyseur :

$$V = \frac{V_m}{V_{cat}} = - \frac{dP_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad \text{Eq. V. (53)}$$



**Figure V. 6** : Variation de la vitesse en fonction de la pression.

Cas limites : 
$$V = \frac{V_m}{V_{cat}} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad Eq. V. (54)$$

1<sup>er</sup> cas : gaz faiblement adsorbé :  $P_A \ll P_{0,A}$

$$b_A P_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A P_A$$

$V = k b_A P_A$  réaction **d'ordre 1**

Les décompositions de :

- ❖ L'oxyde nitreux sur l'or :  $N_2O/Au$
- ❖ L'iodure d'hydrogène sur le platine :  $HI/Pt$
- ❖ L'acide formique sur divers catalyseurs :  $HCOOH /SiO_2, Pt, Rh, \dots$
- ❖ La phosphine sur la silice :  $PH_3, /SiO_2, etc \dots$

### 2<sup>ème</sup> cas : gaz fortement adsorbé

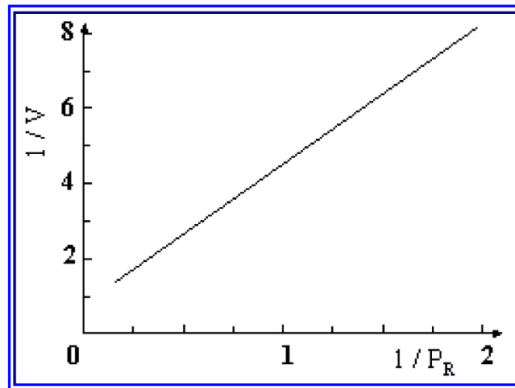
En supposant qu'il n'y a que le réactif, R, qui est fortement adsorbé alors que le produit P ne l'est pas, selon l'isotherme de LANGMUIR, la vitesse de la réaction se résume à

$$V = - \frac{dP_R}{P} = k \frac{b_R P_R}{1 + b_R P_R} \quad Eq. V. (55)$$

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 :

$$-\frac{k}{V} = 1 + \frac{1}{b_R P_R} \quad \text{Eq. V. (56)}$$

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure 7) :



**Figure V. 7 :** Déshydrogénation du cyclohexane catalysée par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dans le cas limite où :  $\theta_A = 1$  la réaction est indépendante de la pression dans le réacteur et

$$-\frac{dP}{dt} = k \quad \text{Eq. V. (57)}$$

L'intégration donne :

$$k = \frac{P_i - P}{t} \quad \text{Eq. V. (58)}$$

## Chapitre V: Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

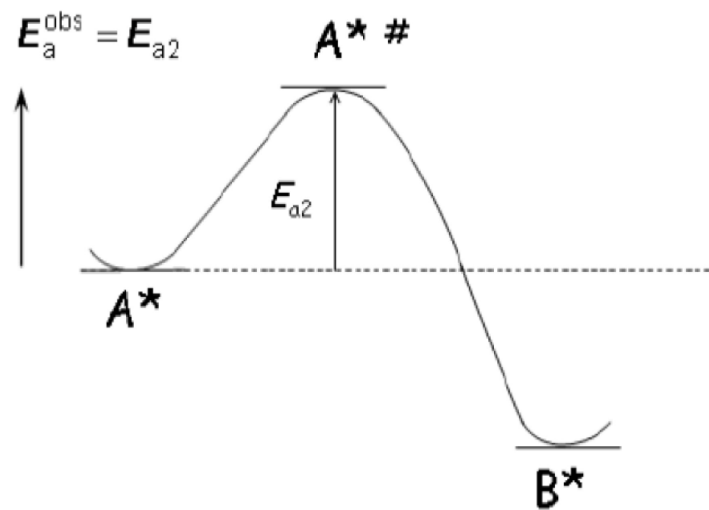
On obtient une réaction d'ordre zéro : la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration du réactif.

Exemples de tels cas, les décompositions de

L'ammoniac sur le tungstène :  $\text{NH}_3/\text{W}$

L'ammoniac sur le molybdène, l'osmium :  $\text{NH}_3/\text{Mo}$ ,  $\text{NH}_3/\text{Os}$ . . . . .

L'iodure d'hydrogène sur l'or :  $\text{HI}/\text{Au}$ , *etc.* . . . . .



**Figure V. 8** : Variation de l'énergie d'activation.

### 3<sup>ème</sup> cas : gaz modérément adsorbé

Dans ce cas intermédiaire entre les deux précédents :

$$V_{\text{réaction}} = - \frac{dP}{dt} = k \frac{bP}{1 + bP} = \frac{kP}{1 + bP} \quad \text{Eq. V. (59)}$$

Cette dernière équation est souvent remplacée par l'isotherme de FREUNDLICH :

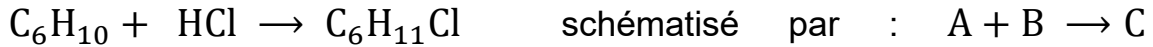
$$- \frac{dP_R}{dt} = kP^n \quad \text{Eq. V. (60)}$$

La réaction est d'ordre n.

**Exercices d'application**

**Exercice N 1 :**

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25 °C, où l'on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[A]_0$  en cyclohexène et  $[B]_0$  en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

expérience	1	2	3	4
$[A]_0 \left(\frac{mol}{L}\right)$	0,470	0,470	0,470	0,313
$[B]_0 \left(\frac{mol}{L}\right)$	0,235	0,328	0,448	0,448
$V_0 \left(\frac{mol}{L \cdot s}\right)$	$15,7 \times 10^{-9}$	$30,6 \times 10^{-9}$	$57,1 \times 10^{-9}$	$38 \times 10^{-9}$

1. On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q.
2. Déterminer p
3. Déterminer q, puis l'ordre global de la réaction.

**Corrigé :**

$$v = k [A]^p [B]^q \text{ d'où } \ln v = \ln k + p \ln [A] + q \ln [B]$$

expériences 1 et 2 :  $[A]_0$  constante

$$\ln v_{0,1} = \ln k + p \ln [A]_0 + q \ln [B]_{0,1}$$

$$\ln v_{0,2} = \ln k + p \ln [A]_0 + q \ln [B]_{0,2}$$

$$\text{d'où } \ln \left( \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \right) = q \times \ln \left( \frac{[B]_{0,1}}{[B]_{0,2}} \right) \text{ d'où } q = 2$$

experiences 3 et 4 :  $[B]_0$  constante

$$\ln v_{0,3} = \ln k + p \ln [B]_0 + q \ln [A]_{0,3}$$

$$\ln v_{0,4} = \ln k + p \ln [B]_0 + q \ln [A]_{0,4}$$

$$\text{d'où } \ln \left( \frac{v_{0,3}}{v_{0,4}} \right) = q \times \ln \left( \frac{[A]_{0,3}}{[A]_{0,4}} \right) \text{ d'où } p = 2$$

L'ordre global  $p + q = 3$

### Exercice N 2 :

A 270 °C, le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  noté. A se dissocie totalement selon l'équation bilan



Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits. Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale  $P$  dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

1. En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle  $P_A$  de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée  $P_0$  de la constante de vitesse  $k$  et du temps  $t$ .

- Montrer que :  $P_A = 2 P_0 - P$
- Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre  $P_0$ .
- Calculer la constante de vitesse  $k$ .
- Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.

2. On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude

$T_1 = 280 \text{ °C}$  ;  $t_{\frac{1}{2}}(1) = 187 \text{ min}$ ;  $T_2 = 330 \text{ °C}$  ;  $t_{\frac{1}{2}}(2) = 4,21 \text{ min}$ . En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

**Corrigé :**

1)

$$v = - d \frac{[SO_2Cl_2]}{dt} = k [SO_2Cl_2]; \quad \text{d'où} \quad - d \frac{[SO_2Cl_2]}{[SO_2Cl_2]} = - k dt \quad \text{puis}$$

intégrer

$$\ln \left( \frac{[SO_2Cl_2]}{[SO_2Cl_2]_0} \right) = -kt; \quad [SO_2Cl_2] = \frac{P_A}{RT} \quad \text{d'où}; \quad [SO_2Cl_2]_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$$\text{d'où} \quad \ln \left( \frac{P_A}{P_0} \right) = -kt$$





$$\begin{aligned}
 t = 0 &= \frac{P_0 V}{(RT) \text{ mol}} \quad 0 \quad 0 \\
 t &= n - y \quad y \quad y \\
 n - y &= \frac{P_A V}{(RT)} \quad (1)
 \end{aligned}$$

Nombre total de mol à l'instant  $t$  :  $n + y = \frac{PV}{(RT)}$  (2)

Additionner (1) et (2) :  $2n = \frac{(P_A + P)V}{RT}$

En tenant compte de (3) :

$$\frac{2 P_0 V}{RT} = \frac{(P_A + P)V}{RT}; 2 P_0 = P_A + P; P_A = 2 P_0 - P$$

On trace  $\ln\left(\frac{2 P_0 - P}{P_0}\right) = f(t)$  ; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut  $-k$

D'où  $k = 1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ; à  $t = t_{1/2}$  alors  $P_A = \frac{1}{2} P_0$  soit  $\frac{P_A}{P_0} = 0,5$

Or  $\ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) = -kt$  d'où  $\ln 0,5 = -\ln 2 = -k t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(k \ln 2)} = \frac{1}{(1,6 \times 10^{-3} \times \ln 2)} = 902 \text{ min}$$

2)  $k = A \exp(-E_a/RT)$  ou  $\ln k = \ln A - E_a/RT$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \quad (4)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2 \quad (5)$$

Soustraire (4) - (5) :  $\ln k_1 - \ln k_2 = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Avec  $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \ln\left(\frac{[t_{1/2}]_2}{[t_{1/2}]_1}\right)$  ;  $E_a = R \frac{\ln\left(\frac{[t_{1/2}]_2}{[t_{1/2}]_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$

$$\ln \left( \frac{[t_{1/2}]_2}{[t_{1/2}]_1} \right) = \ln \left( \frac{4,21}{187} \right) = -3,8 ;$$

$$T_1 = 273 + 280 = 553 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 330 = 603 \text{ K}$$

$$E_a = 2 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

### Exercice N 3 :

L'énergie d'activation d'une des réactions du cycle de Krebs de l'acide citrique est de  $87 \text{ K.J/mol}$ .

Quelle est la variation de la constante de vitesse quand la température passe de  $37 \text{ °C}$  à  $15 \text{ °C}$  ?

### Corrigé :

$$T_1 = 273 + 37 \text{ °C} = 310 \text{ K}$$

$$T' = 273 + 15 \text{ °C} = 288 \text{ K}$$

$$\ln \left( \frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{87 \times 10^3}{8,3145} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{288} \right) ;$$

$$\ln \left( \frac{k'}{k} \right) = -2,5784$$

$$k' = k \times e^{-2,5784} \text{ donc } k' = 0,0759$$

### Références:

- [1] Angenault Jacques ; La Chimie, dictionnaire encyclopédique, Dunod (1995).
- [2] Otmani Salima ; Valorisation des charges lourdes Compounds 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.

A yellow sticky note with a white border and a drop shadow, containing blue text. The text is arranged in four lines, following the curve of the note. A vertical red line is visible on the left side of the page.

Exercices  
d'application  
avec solution

## Chapitre I: Exercices d'application avec solution

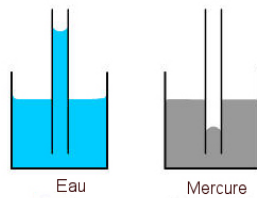
### Exercice 1

Etablir la relation de la hauteur  $h$  (cm) de montée d'un liquide dans un tube capillaire, connaissant la tension superficielle ( $\gamma_{LV}$ ) du liquide, la masse volumique du liquide ( $\rho_L$ ), le rayon interne du tube ( $r$ ) et l'angle de mouillage ( $\theta$ ) de la paroi du tube par le liquide.

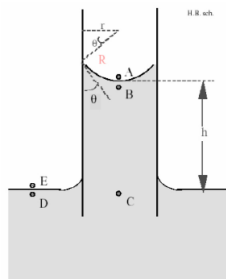
#### Application :

Le liquide est l'eau  $\gamma_{\text{eau}} = 72 \text{ mN/m}$ , masse molaire  $M = 18.02 \text{ g/mole}$ ,  $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$ , l'angle de mouillage  $\theta = 20^\circ$ , et le rayon du capillaire  $r = 0,10 \text{ mm}$ .

#### Corrigé :



L'eau "monte" dans un tube capillaire (le ménisque est convexe)  
 Le mercure "descend" dans un tube capillaire (le ménisque est concave et forme l'angle  $\theta > 90^\circ$  avec la paroi du tube)



L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante  $F$  de ces forces équilibre le poids  $P$  du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi. (Loi de Laplace).

Le poids  $\mathbf{P}$  de la colonne de liquide dans le tube est équilibré par la force de tension superficielle  $\mathbf{F}$  s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

$$P = mg = m \times \rho \times V = \pi R^2 h \rho g$$

$$F = \gamma \times L = 2\pi R \gamma \cos\theta$$

Lorsqu'un tube capillaire plonge dans un liquide, on observe une dénivellation dans le tube. Cette dénivellation est donnée par la relation que l'on appelle **Loi de Jurin** :

$$h = \frac{2\gamma}{\rho \cdot g \cdot r} \cos\theta$$

$r$  : rayon intérieur du tube  
 $\rho$  : masse volumique du liquide  
 $\gamma$  : tension superficielle

**AN:**

$$h = 13,9 \text{ cm}$$

### Exercice 2

La tension superficielle de l'eau à  $\theta = 20^\circ$  est  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ , à la même température, la tension superficielle est égale à  $33.24 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  pour l'éthanol sachant que la masse spécifique de la solution est  $d = 0.9614 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ . Quelle sera la différence entre les hauteurs atteintes dans le tube capillaire par l'eau et cette solution d'éthanol.

Corrigé:

La différence entre les hauteurs atteintes dans le tube capillaire par l'eau et la solution d'éthanol :

## Exercices d'application avec solution

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{ethanol} &= \frac{r \rho_1 g h_1}{2} \\ \gamma_{eau} &= \frac{r \rho_2 g h_2}{2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} h_{ethanol} &= \frac{\gamma_{ethanol} \times 2}{\rho_1 \times g \times r} \\ h_{eau} &= \frac{\gamma_{eau} \times 2}{\rho_2 \times g \times r} \end{aligned}$$

$$\frac{h_{ethanol}}{h_{eau}} = \frac{\gamma_1 \times \frac{2}{\rho_1}}{\gamma_2 \times \frac{2}{\rho_2}}$$

$$\frac{h_{ethanol}}{h_{eau}} = \frac{\gamma_1 \times \rho_{eau}}{\gamma_2 \times \rho_1}$$

$$\frac{h_{ethanol}}{h_{eau}} = \frac{33,24 \times 10^{-3} \times 0,9982}{72,75 \times 10^{-3} \times 0,9614} = 0,474$$

$$\frac{h_{ethanol}}{h_{eau}} = 47,4 \%$$

$$\rho_{eau} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{ethanol} = 0,9614 \text{ g/cm}^3$$

### Exercice 3

La variation de la masse volumique et de la tension superficielle en fonction de la température  $\rho = f(T)$  sont données respectivement par les relations suivantes :

$\rho = f(T)$  : **BEINSTEIN**       $\rho = \rho_0 (1 - 118,082 \cdot 10^{-4} T)$  où T est la température exprimée en °C, et  $\rho$  et  $\rho_0$  sont les masses volumiques en ( $\text{g/cm}^3$ ) du liquide respectivement à T et  $T_0 = 0$ .

$\gamma = f(T)$  : **EÖTVÖS**       $\rightarrow d(\gamma V_L)^{2/3} = -K_e dT$

Dans le cas de benzène pur :

$$\gamma_{(C_6H_6)} = 28,88 \text{ dyne/cm à } 293 \text{ K } (20^\circ).$$

$$\rho_{(C_6H_6)} = 0,881 \frac{g}{cm^3} \text{ à } 293 \text{ K}.$$

$$K_E \text{ (constant de température)} = 2,22$$

- Qu'elle serait la tension superficielle du benzène à 310 K (37 °C).

Corrigé :

$$\rho = f(T) \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho_0 (1 - 118,082 \cdot 10^{-4} T)$$

$$\gamma = f(T) \quad \Rightarrow \quad d(\gamma V_L)^{2/3} = -K_e dT$$

$$\int d(\gamma)^{2/3} = \int -K_e dT$$

$$(\gamma_2 V_{L_2})^{2/3} - (\gamma_1 V_{L_1})^{2/3} = -K_e (T_2 - T_1)$$

$$(\gamma_2 V_{L_2})^{2/3} = -K_e (T_2 - T_1) + -(\gamma_1 V_{L_1})^{2/3} \dots \dots \dots (1)$$

$$\begin{cases} T_1 = 37^\circ C \\ T_2 = 20^\circ C \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \rho(20^\circ C) = 0,881 \frac{g}{cm^3} \\ \gamma(20^\circ C) = 28,88 \frac{dyne}{cm} \end{cases}$$

Calcul  $\rho_0$  :

$$\rho(20^\circ C) = 0,881 = \rho_0 (1 - 0,0118082 \times 20) \Rightarrow \rho_0 = 1,153 \frac{g}{cm^3}$$

Calcul  $\rho(37^\circ C)$ :

$$\rho(37^\circ C) = 1,153 \times (1 - 0,0118082 \times 37) \Rightarrow \rho(37^\circ C) = 0,649 \frac{g}{cm^3}$$

Calcul  $V_{L_1}$  et  $V_{L_2}$ :

$$V_{L_1}, V_{L_2} \text{ ???}$$

$$\rho = \frac{M_{molaire}}{V_{L_{molaire}}} \Rightarrow V_L = \frac{M_{C_6H_6}}{\rho_{C_6H_6}}$$



## Exercices d'application avec solution

$$V_{L_1}(20\text{ °C}) = \frac{78}{0,881} = 88,53 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

$$V_{L_2}(37\text{ °C}) = \frac{78}{0,649} = 120,185 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

$$(1) \Rightarrow (\gamma_2 V_{L_2})^{2/3} = -2,22(37 - 20) + (28,88 \times 88,53)^{2/3}$$

$$(\gamma_2 \times 120,185)^{2/3} = 149,23 \Rightarrow \gamma_2 = 15,16 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1(20\text{ °C}) = 28,88 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} \\ \gamma_2(37\text{ °C}) = 15,16 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} \end{array} \right\} \Rightarrow T \nearrow \Rightarrow \gamma \searrow$$

### Exercice 4

Eötvös a démontré expérimentalement la relation de la tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la température T suivante :

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

où  $T_C$  est la température critique, et T est exprimée en °C.

Vérifier la validité de l'équation d'Eötvös en calculant le coefficient  $\beta = \frac{1}{T_C}$

à partir du tableau ci-dessous.

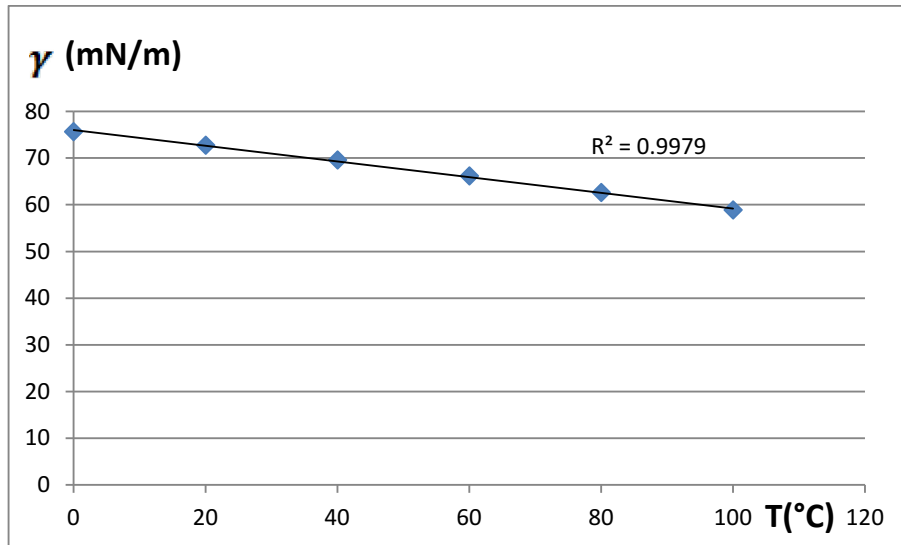
Corrigé :

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

$$\gamma(T) = \gamma_0 - \frac{\gamma_0}{T_C} \times T \quad \{y = ax + b\}$$

$$Y = b - a \times x$$

On trace le graphe :  $\gamma = f(T)$



Le coefficient  $\beta = \frac{1}{T_C}$

$\gamma = f(T)$  est une droite sous forme  $Y = b + a \times x$

$$\gamma(T) = \gamma_0 - \frac{\gamma_0}{T_C} \times T$$

$\gamma = y$ ,  $\frac{-\gamma_0}{T_C} = a$  (la pente),  $T = x$ ,  $\gamma_0 = b$ ,

$$\text{La pente } a = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{T_2 - T_1} = \frac{62,61 - 66,18}{80 - 60} = -0,178 = \frac{-\gamma_0}{T_C}$$

$$T_C = 424,94 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\beta = \frac{1}{T_C} = 0,00235$$

## Chapitre II: Exercices d'application avec solution

### Exercice 1

La méthode de B.E.T. est donnée par la relation :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Où}$$

$V_m$  : est le volume de la monocouche aux conditions normales de température et de pression (TPN).

$C$  : est la constante de BET.

Un travail de recherche scientifique réalisé au laboratoire concerne l'étude de l'adsorption d'un gaz sur un catalyseur de masse 1.88 g à 273 K qui est déterminée dans les conditions TPN. Selon les résultats obtenus, l'équation de BET est donnée par la relation suivante :

$$Y = 0,04.X + 1,9.10^{-3}$$

1. Calculer les constantes de l'équation de BET en précisant leurs unités.
2. Calculer la surface spécifique de ce catalyseur.

On donne :  $S_{BET} = 0,269 \times \sigma \times V_m$ ,  $\sigma$  : laire moleculaire,  $\sigma = 44,6 \text{ \AA}^2$

Corrigé :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

$$Y = 0,04.X + 1,9.10^{-3}$$

Sous forme une droite

Sous forme :  $y = b + ax$        $Y = \frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$ ,  $a = \frac{C-1}{C V_m}$ ,  $x = \frac{P}{P_0}$ ,

On trace :  $Y = f(x)$

$$0,04 = \frac{C - 1}{C V_m}$$

$$x = \frac{P}{P_0}$$

$$1,9 \times 10^{-3} = \frac{1}{C V_m}$$

**Calcul de C et  $V_m$**

$$\begin{cases} 0,04 = \frac{C - 1}{C V_m} \dots\dots\dots (1) \\ 1,9 \times 10^{-3} = \frac{1}{C V_m} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$

$$(1): C - 1 = 0,04 C V_m$$

$$(2): 1 = C V_m \times 1,9 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{1}{C \times 1,9 \times 10^{-3}}$$

$$(1): C - 1 = 0,04 \times C \times \frac{1}{C \times 1,9 \times 10^{-3}}$$

$$(1): C = \frac{0,04}{1,9 \times 10^{-3}} + 1 = 22,05$$

$$C = 22,05$$

$$(2): 1 = C V_m \times 1,9 \times 10^{-3}$$

$$V_m = \frac{1}{C \times 1,9 \times 10^{-3}} = \frac{1}{22,04 \times 1,9 \times 10^{-3}}$$

$$V_m = 23,87 \text{ cm}^3$$

### Calcul de S

$$S = 0,269 \times \sigma \times V_m$$

$$S = 0,269 \times 44,6 \times 23,87$$

$$S = 286,37 \text{ m}^2$$

### Calcul de $S_{BET}$

$$S_{BET} = \frac{S}{m} = \frac{286,37}{1,88} = 152,32 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

### Exercice 2

Langmuir a étudié l'adsorption du méthane sur gramme (1g) de solide a 90 °C. Si  $V$  est la quantité du méthane absorbée en  $\text{cm}^3$  et  $P$  est à pression du même gaz en bar, il a trouvé la relation suivante :

$$\frac{P}{V} = 0,0437 + 81,3 \times 10^{-4} \times P$$

- Déduire les constantes de la relation de languir ( $V_m$  et  $b$ )
- Calculer la surface spécifique du solide

On donne : l'aire moléculaire du méthane  $\sigma = 20 \text{ \AA}^2$

### Corrigé :

#### Relation de langmuir :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1 + bP} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1 + bP}{V_m bP}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m bP} + \frac{1}{V_m b} \times \frac{1}{P} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \times P + \frac{1}{V_m b}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{V} = f(P)$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \times P + \frac{1}{V_m b}$$

Sous forme:  $y = a x + b$

$$Y = \frac{P}{V}, \quad a = \frac{1}{V_m}, \quad X = P, \quad B = \frac{1}{V_m b}$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \times P + \frac{1}{V_m b} = 0,0437 + 81,3 \times 10^{-4} \times P$$

Par identification :

$$\frac{1}{V_m} = 81,3 \times 10^{-4} \Rightarrow V_m = 123 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{1}{V_m b} = 0,0437 \Rightarrow b = \frac{1}{123 \times 0,0437} = 0,186$$

La surface spécifique :

$$S = 0,269 \times \sigma \times V_m$$

$$S = 0,269 \times 20 \times 123$$

$$S = 662 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

### Exercice 3

Sur la surface d'un solide à 20 °C, on mesure la quantité ramenée aux conditions standards TPN de divers gaz. Sachant que la surface du solide est de 1,966 dm<sup>2</sup>, et en supposant que chaque molécule occupe une surface égale au carré de son diamètre.

## Exercices d'application avec solution

1-Calculer dans chacun des cas apparaissant dans le tableau qui suit, le nombre de monocouche de molécules.

Molécules	Volumes (cm <sup>3</sup> )	Diamètre moléculaire (nm)
H <sub>2</sub> O	0.354	0,220
CO <sub>2</sub>	0.064	0,418
N <sub>2</sub>	0.049	0,375

2- L'isotherme d'adsorption en multicouche, selon la théorie de B.E.T l'adsorption des vapeurs de méthane sur un catalyseur (solide), à 273 K est donné par la relation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

- Déterminer la surface spécifique de se catalyseur.

On donne :

l'aire moléculaire du méthane  $\sigma = 20 \text{ \AA}^2$

masse d'échantillon = 2,5 g

$$0,025 = \frac{C-1}{C V_m} \quad , \quad 1,9 \times 10^{-3} = \frac{1}{C V_m}$$

**Corrigé :**

La surface du gaz absorbé

$$S = \frac{\mathcal{N} \times \sigma \times V_m}{22400} \quad \text{Ou} \quad S = 0.269 \times \sigma (20 \text{ \AA}^2) \times V_m(\text{cm}^3)$$

$\mathcal{N}$  : Nombre Avogadro

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule

1-

Dans le cas de H<sub>2</sub>O

$$S = \frac{(0,354 \text{ cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (0,220 \times 10^{-7})^2 \times \text{cm}^2)}{22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{S = 4606,94 \text{ cm}^2}$$

Puisque la surface du solide est de 1966 cm<sup>2</sup>:

$$\mathbf{S = \frac{4606,94}{1966} = 2,34} \text{ couche de molécules d'eau.}$$

Dans le cas de CO<sub>2</sub>:

$$S = \frac{(0,064 \text{ cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (0,418 \times 10^{-7})^2 \times \text{cm}^2)}{22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{S = 3006,75 \text{ cm}^2}$$

Puisque la surface du solide est de 1966 cm<sup>2</sup>:

$$\mathbf{S = \frac{3006,75}{1966} = 1,52} \text{ couche de molécules de gaz carbonique.}$$

Dans le cas de N<sub>2</sub>:

$$S = \frac{(0,049 \text{ cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (0,375 \times 10^{-7})^2 \times \text{cm}^2)}{22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{S = 1852,77 \text{ cm}^2}$$

Puisque la surface du solide est de 1966 cm<sup>2</sup>:

$$\mathbf{S = \frac{1852,77}{1966} = 0,94} \text{ couche de molécules d'azote.}$$

**2- Calcule de C et V<sub>m</sub>**

$$\begin{cases} 0,025 = \frac{C - 1}{C V_m} \dots\dots\dots (1) \\ 2,3 \times 10^{-3} = \frac{1}{C V_m} \dots\dots\dots (2) \end{cases}$$



## Exercices d'application avec solution

$$(1): C - 1 = 0.025 C V_m$$

$$(2): 1 = C V_m \times 2,3 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{1}{C \times 2,3 \times 10^{-3}}$$

$$(1): C - 1 = 0,025 \times C \times \frac{1}{C \times 2,3 \times 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow C = 11,86 \text{ cm}^{-3}$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{1}{C \times 2,3 \times 10^{-3}}$$

$$(1): C - 1 = 0,04 \times C \times \frac{1}{C \times 1,9 \times 10^{-3}}$$

$$(2): 1 = C V_m \times 1,9 \times 10^{-3}$$

$$V_m = \frac{1}{11,86 \times 2,3 \times 10^{-3}}$$

$$V_m = 36,63 \text{ cm}^3$$

### Calcul de S

$$S = 0,269 \times \sigma \times V_m$$

$$S = 0,269 \times 44,6 \times 36,63$$

$$S = 439,46 \text{ m}^2$$

### Calcul de $S_{BET}$

$$S_{BET} = \frac{S}{m} = \frac{439,46}{2,50} = 175,786 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Chapitre III: Exercices d'application avec solutionExercice 1

Quelle est la masse de charbon nécessaire pour adsorber une quantité d'azote correspondant à une pression de 10 mm de Hg dans un volume  $V = 988 \text{ cm}^3$  et à température de  $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Section d'encombrement de l'azote  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

Surface spécifique de charbon  $S = 1585 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Corrigé :

$$P = 10 \text{ mmHg} \quad V = 988 \text{ cm}^3 \quad T = 26 \text{ }^\circ\text{C} \quad \sigma_{\text{N}_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$$

$$S = 1585 \text{ m}^2/\text{g} \quad \text{la masse de charbon nécessaire?????}$$

C'est la surface qu'occupe l'azote par gramme de charbon

$$P_1 = 10 \text{ mmHg} \quad P_0 = 10 \text{ mmHg}$$

$$V_1 = 988 \text{ cm}^3 \quad V_0 = \text{????}$$

$$T_1 = 299 \text{ K} \quad T_0 = 273 \text{ K}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \Rightarrow V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{T_1 P_0} = \frac{10 \times 988 \times 273}{299 \times 760} = 11,87 \text{ cm}^3$$

On revient aux conditions normales d'ou  $V_0 = 11,87 \text{ cm}^3$

$$\mathcal{N} \rightarrow 22,4 \times 10^3 \text{ ml}$$

$$x \text{ molecules} \rightarrow 11,87 \text{ ml}$$

$$x = \frac{11,87 \times 6,023 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^3} = 3,19 \times 10^{20} \text{ molécules}$$

1 molécule de  $\text{N}_2$  a une surface d'encombrement de  $16,2 \text{ \AA}^2$  Surface occupée par la totalité de l'azote est égale à :

## Exercices d'application avec solution

$$16,2 \times 10^{-20} \times 3,19 \times 10^{20} = 51,67 \text{ m}^2$$

$$1585 \text{ m}^2 \rightarrow 1 \text{ g de charbon}$$

$$51,67 \text{ m}^2 \rightarrow n_{\text{charbon}}$$

$$n_{\text{charbon}} = \frac{51,67 \times 1}{1585} = 32,6 \text{ mg}$$

$m = 32,6 \text{ mg}$  de charbon est la masse nécessaire pour adsorber l'azote.

### Exercice 2

On mesure la masse volumique d'un morceau de charbone.

1) En employant du Toluène  $\Rightarrow \rho = 1,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

2) En employant de l'Helium  $\Rightarrow \rho = 1,82 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Sachant que la surface de l'échantillon est de  $S = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ . Déterminer le rayon des pores de la substance en considérant que les pores sont cylindrique.

**Remarque :** Le toluène s'adsorbe à la surface uniquement tandis que l'Helium s'adsorbe aussi dans les pores.

### Corrigé :

$$\rho_T = 1,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \rho_{\text{He}} = 1,82 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad S = 60 \text{ m}^2/\text{g} \quad N_p = \text{????}$$

On suppose que l'on a des pores cylindrique, le toluène se cause de l'encombrement stérique s'adsorbe à la surface uniquement tandis que l'Helium s'adsorbe aussi dans les pores , ce qui donne:

$V_{\text{pores}} = V_{\text{apparent}} - V_{\text{reel}} ; V_{\text{apparent}} \gg V_{\text{reel}}$  car Helium occupe les pores dans un volume plus petit.

$$V_{\text{pores}} = n \left[ \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right] = \pi \times r^2 \times h \times n$$

$n$ : nombre de pores

$$\rho_1 = \frac{m_{\text{charbon}}}{V_{\text{app}}} \quad \rho_2 = \frac{m_{\text{charbon}}}{V_{\text{reel}}}$$

L'adsorption se fait sur la paroi S

$$S = 2 \times \pi \times r \times h \times n = 60 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\frac{V_{\text{pores}}}{S} = \frac{\left[\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right]}{2 \times \pi \times r \times h} \Rightarrow \frac{V_{\text{pores}}}{S} = \frac{r}{2}$$

Donc pour 1 gr on a:

$$r = \frac{2 \times V_{\text{pores}}}{S} = \frac{2 \times \left[\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right]}{60} = \frac{2 \times \left[\frac{1}{1,75} - \frac{1}{1,82}\right]}{60}$$

$$r = 7,3 \text{ \AA}$$

### Exercice 3

Calculer la section d'encombrement de l'azote sachant que l'aire un meme adsorbant de surface uniforme les quantités adsorbées.

Pour avoir une minicouche soit:

$$V_{\text{N}_2} = 9,85 \frac{\text{ml (TPN)}}{\text{g}}, \quad V_{\text{Kr}} = 11,60 \frac{\text{ml (TPN)}}{\text{g}}, \quad \text{Kr} = \text{Krypton}$$

Section d'encombrement d'une molecule de Krypton =  $14 \text{ \AA}^2$

Corrigé:

Section d'encombrement d'une molecule de  $\text{N}_2$

$$\left. \begin{array}{l} V_{\text{N}_2} = 9,85 \text{ ml} \frac{\text{T.P.N}}{\text{g}} \\ V_{\text{Kr}} = 11,6 \text{ ml} \frac{\text{(T.P.N)}}{\text{g}} \end{array} \right\} \text{ Pour un même adsorbant}$$

Aux conditions limites:

$$\eta_{\text{N}_2} \times A_{\text{N}_2} = \eta_{\text{Kr}} \times A_{\text{Kr}} \quad \text{car même adsorbant}$$

$$A_{\text{N}_2} = \frac{\eta_{\text{Kr}} \times A_{\text{Kr}}}{\eta_{\text{N}_2}} = \frac{V_{\text{Kr}} \times A_{\text{Kr}}}{V_{\text{N}_2}} = \frac{11,6 \times 14}{9,85} = 16,50 \text{ \AA}^2, \quad \sigma_{\text{Kr}} = 16,50 \text{ \AA}^2$$

Exercice 4

Calculer le rayon d'un pore d'un catalyseur sur lequel on fait une adsorption d'azote, la condensation se produit dans le capillaire d'un seul

coup à  $\frac{P}{P_0} = 0,75$

On donne :

$$\Rightarrow \rho_{N_2(g)} = 1,2507 \frac{g}{l} \quad , \quad \Rightarrow \rho_{N_2(l)} = 0,799 \frac{g}{cm^3}$$

$$\delta = 8,4 \frac{dyne}{cm}; \quad T = 78 K, \quad R = 8,314 \times 10^7 \text{ CGS}$$

On suppose que tous les pores sont cylindrique et de rayon r.

Corrigé:

$$\rho_{N_2(g)} = 1,2507 \frac{g}{l} \quad , \quad \rho_{N_2(l)} = 0,799 \frac{g}{cm^3}$$

$$\delta = 8,4 \frac{dyne}{cm} \quad , \quad T = 78 K, \quad R = 8,314 \times 10^7 \text{ CGS}$$

On suppose que tous les pores sont cylindrique et de rayon r. Equation de Kelvin

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \frac{2V\delta}{RT r} \cos \theta ; \text{ on a } \theta \cong 0$$

$$\rho_1 \times V_1 = \rho_2 \times V_2$$

**Gaz      Liq**

$$V_2 = \frac{\rho_1 \times V_1}{\rho_2} = \frac{1,2507 \times 22,4}{0,799 \times 10^3}$$

$$V_2 = 35 \text{ cm}^3$$

$$r = \frac{2 \times 35 \times 8,4}{78 \times 8,314 \times 10^7 (0,29)}$$

$$r = 31,5 \text{ \AA}$$

**Chapitre IV: Exercices d'application avec solution****Exercice 1**

Calculer la chaleur de l'adsorption de l'azote sur du charbon de bois. La pression a été mesurée sur 0,195 ml d'azote.

$T$ (K)	195	244	273
$P$ (atm)	1,5	3,75	5,6

**Corrigé:**

Calculer la chaleur de l'adsorption de  $N_2$  sur du charbon.

Equation de Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H_V}{RT^2}, \quad (\Delta H_V = \text{chaleur de vaporisation})$$

Chaleur d'adsorption = chaleur de desorption en valeur absolue

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

$$\int_{P_0}^P d \ln P = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \times dT \Rightarrow \ln P \Big|_{P_0}^P = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \Big|_{T_0}^T$$

$$\Rightarrow \ln P - \ln P_0 = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T_0}$$

$$\Rightarrow \ln P = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T_0} + \ln P_0$$

**$K$**

$$\ln P = \frac{\Delta H}{TR} + K, \quad \ln P = \frac{\Delta H}{T} \times \frac{1}{R} + K$$

$T$ (K)	195	244	273
$P$ (atm)	1,5	3,75	5,6
$\frac{1}{T}$ ( $K^{-1} \times 10^3$ )	5,12	4,09	3,66
$\ln P$	0,40	1,32	1,72

Traçons le graphe  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{3 - 0,4}{(5 - 3) \times 10^{-3}}$$

$$\frac{\Delta H}{R} = -892,66$$

$$\Rightarrow \Delta H = -892,66 \times R \Rightarrow \Delta H = -892,66 \times 0,082$$

$$\Delta H = -73,2 \text{ l. atm} \quad , \quad R = 8,32 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta H = 73,2 \times 10^{-3} \times 10^5 = 72,3 \times 10^2 \frac{\text{J}}{\text{mole}}$$

$$\Delta H = \frac{72,3 \times 10^2}{4,18} = 1751 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$$

## Exercice 2

On veut déterminer la surface spécifique d'un catalyseur solide. A cet effet, on réalise l'expérience suivante :

Un volume (V) de **2 mL** d'un gaz est adsorbé sur un catalyseur solide à 200 °C et sous une atmosphère de pression (P). A la même température et sous une pression de **5 atm**, un volume de **4 mL** de ce gaz est adsorbé sur le même catalyseur. Si on suppose que l'adsorption suit le modèle de Langmuir :

a- quelle est la pression nécessaire à cette température pour que le taux de recouvrement  $\theta = 0,333$  de la surface de ce catalyseur soit recouverte ?

b- complétez le tableau suivant :

V (mL)	2	4	?
P (atm)	1	5	?
$\theta$	?	?	?

Corrigé :

a. La pression P

A partir de l'équation de l'isotherme de Langmuir :  $V = V_m \frac{bP}{1+bP}$

Etat 1: ( $P_1 = 1 \text{ atm}$ ) :  $V_1 = 2 = V_m \times \frac{b}{(1+b)}$  ..... (1)

Etat 2: ( $P_2 = 5 \text{ atm}$ ) :  $V_1 = 2 = V_m \times \frac{5b}{(1+5b)}$  ..... (2)

D'où  $b = \frac{3}{5} = 0,6$  et le volume de la monocouche  $V_m = 5,33 \text{ mL}$

Le taux de recouvrement  $\theta = \frac{1}{3} = \frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}$

Puisque  $b = \frac{3}{5} = 0,6$  et  $\theta = \frac{1}{3} \Rightarrow P = \frac{5}{6} = 0,83 \text{ atm}$

b. Tableau:

$V_m = 5,33 \text{ mL}$  ,  $\theta = \frac{V}{V_m}$  ,  $V = V_m \times \theta$

V (mL)	2	4	1,758
P (atm)	1	5	$\frac{5}{6}$
$\theta$	37,52 %	75,04 %	33,3 %



Exercice 3

L'adsorption de l'oxyde carbone sur 2,964 g de charbon activé est étudiée à 0 °C . On mesure la quantité  $x$  ramenée aux conditions TPN de gaz adsorbé sous différentes pressions  $P$ . Les résultats apparaissent dans le tableau qui suit :

<b>P (mmHg)</b>	<b>73</b>	<b>180</b>	<b>309</b>	<b>540</b>	<b>882</b>
<b>x (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>7,5</b>	<b>16,5</b>	<b>25,1</b>	<b>38,1</b>	<b>52,3</b>

Montrez graphiquement que les résultats se satisfont de l'isotherme de FREUNDLICH. Calculez les constantes de cette équation.

Montrez aussi que ce système suit l'isotherme de LANGMUIR et calculez les coefficients  $a$  et  $b$  de cet isotherme.

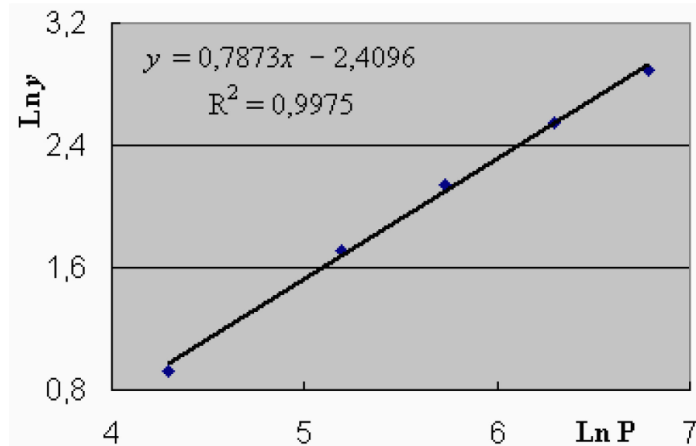
À partir de ces résultats, calculez le volume d'oxyde de carbone adsorbé par 1 g de charbon activé en équilibre avec une pression de 400 mmHg de CO.

Corrigé :

1- L'isotherme de FREUNDLICH est de la forme :

$$\ln y = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln P$$

La variable  $y$  représente la quantité exprimée dans les conditions TPN de gaz adsorbé sur le charbon actif à la pression expérimentale  $P$ . Le traitement des données numériques par un outil comme Excel donne les résultats observables dans la figure qui suit (en n'oubliant pas de ramener les quantités adsorbées par gramme de sorbant) :

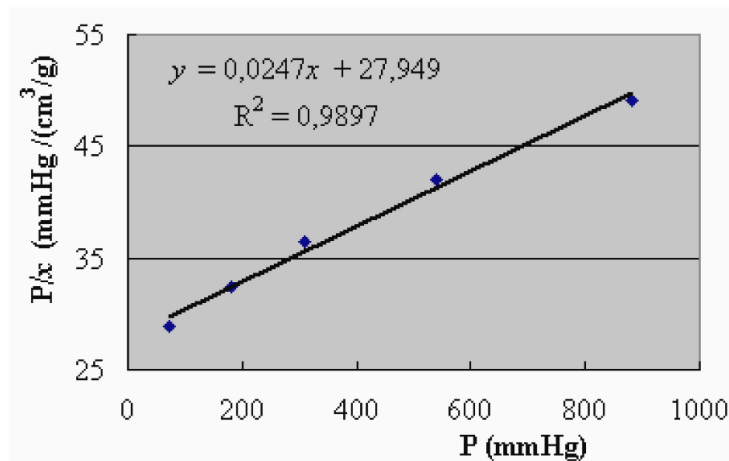


Le coefficient de corrélation de la droite  $\text{Ln } y = f(\text{Ln } P)$  est voisin de l'unité. Par conséquent ce système est bien représenté par l'isotherme de FREUNDLICH. De plus, la régression linéaire indique que l'ordonnée à l'origine est égale à  $\text{Ln } K = -2,4096$  et la pente à la droite est égale à  $\frac{1}{n} = 0,7873$ . Par conséquent,  $K = 0,0899$  et  $n = 1,27$

2- L'isotherme de LANGMUIR s'écrit :

$$\frac{P}{x} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a}$$

À nouveau le traitement des données par Excel donne les résultats qui apparaissent sur la figure qui suit :



## Exercices d'application avec solution

La relation  $\frac{P}{x} = f(P)$  est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de LANGMUIR. De l'ordonnée à l'origine on obtient la valeur  $a$  et de :

$$\frac{1}{a} = 27,949 \text{ et } a = 3,58 \times 10^{-2} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)/\text{mmHg}$$

$$\text{Et } \frac{b}{a} = 0,0247; \text{ Donc } b = 0,0247 \times 3,58 \times 10^{-2} (\text{mmHg})^{-1}$$

$$b = 0,884 \times 10^{-4} (\text{mmHg})^{-1}$$

3- Pour connaître la quantité de CO adsorbé sous la pression de 400 mmHg, il suffit d'effectuer les applications numériques appropriées. Dans le cas de l'isotherme de FREUNDLICH, on obtient :

$$\ln y = 0,7873 \ln P - 2,4096 = 0,7873 \times \ln 400 - 2,4096$$

$$\ln y = 4,717 - 2,4096$$

$$\ln y = 2,307 \text{ et } y = 10,05 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Dans le cas de l'isotherme de LANGMUIR, le calcul donne :

$$\frac{400}{x} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a} = 27,949 + 0,0249 \times 400 = 37,829$$

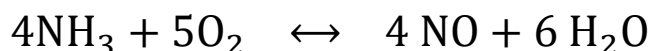
$$x = \frac{400}{37,829} = 10,57$$

$$x = 10,57 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Il est intéressant de voir que les deux méthodes ne donnent pas le même résultat. L'écart est cependant limité à quelque 5 %.

Chapitre V: Exercices d'application avec solutionExercice 1**Oxydation de l'ammoniac**

L'ammoniac peut s'oxyder ; l'équation stœchiométrique de la réaction peut s'écrire :



Si à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse de  $0,2 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,

- à quelle vitesse le dioxygène disparaît-il ?
- à quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?
- quelle est, à ce moment-là, la vitesse de réaction

Corrigé :

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -4V \text{ avec } 4V = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\Rightarrow V = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -5V \Rightarrow \text{la vitesse de disparition du dioxygène est de}$$

$$0,25 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 6V \Rightarrow \text{la vitesse de formation de l'eau est de}$$

$$0,30 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

La vitesse de la réaction est à ce moment-là :  $V = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}\text{s}^{-1}$

Exercice 2

Le tableau 1 ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée, à 273 °C, pour la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :



, dans cinq expériences où on fait varier la concentration initiale des réactifs. Quels sont les ordres partiels (initiaux) par rapport à NO et Br<sub>2</sub>?

Quelle est la valeur de la constante de vitesse ?

N° de l'expérience	1	2	3	4	5
[NO] <sub>t=0</sub> / mol. L <sup>-1</sup>	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
[Br <sub>2</sub> ] <sub>t=0</sub> / mol. L <sup>-1</sup>	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
Vitesse initiale (mol. L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	12	24	36	48	108

**Corrigé :** La loi de vitesse est donnée par :

$$v = k [\text{NO}]^a [\text{Br}_2]^b$$

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de Br<sub>2</sub>, la vitesse initiale est également multipliée par 2. De même, si on multiplie par 3 la quantité de Br<sub>2</sub>, la vitesse initiale est également multipliée par 3. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à Br<sub>2</sub> est égale à 1 : b = 1

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de NO, la vitesse initiale est multipliée par 4. De même, si on multiplie par 3 la quantité de NO, la vitesse initiale est multipliée par 9. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à NO est égale à 2 : a = 2

On peut calculer *k* à partir des conditions de l'une des 5 expériences :

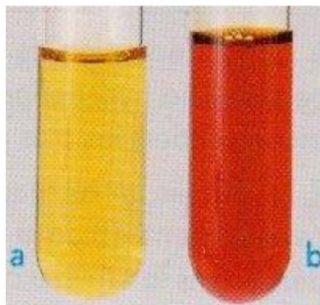
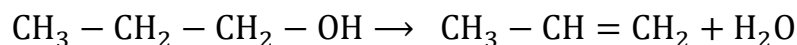
$$\text{Expérience 1 : } k = \frac{v}{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]} = \frac{0,12}{[0,1]^2[0,1]} = 12000 \text{ mol}^{-2}\text{L}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Expérience 5 : } k = \frac{v}{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]} = \frac{108}{[0,3]^2[0,1]} = 12000 \text{ mol}^{-2}\text{L}^{-2}\text{s}^{-1}$$

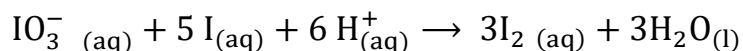
On doit trouver le même résultat quelle que soit l'expérience choisie.

Exercice 3

Chauffé en présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , le propan-1-ol se déshydrate pour donner le propène et de l'eau, selon la réaction d'équation :



• En ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à une solution d'iodate de potassium, le mélange obtenu jaunit très faiblement (a) par formation de diiode, selon la réaction d'équation :



En présence d'ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$ , cette coloration devient rapidement très intense (b).

1. Pourquoi peut-on affirmer que les ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$  ne jouent pas le même rôle dans ces deux réactions ?
2. Préciser leur rôle dans chaque cas

Corrigé :

1. et 2. Dans le cas de la déshydratation du propan-1-ol :

- Les ions  $H^+$  n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction, donc les ions  $H^+$  sont catalyseurs de cette réaction.

Dans le cas de l'oxydation des ions iodure :

- les ions  $H^+$  apparaissent dans le premier membre de l'équation

Donc les ions  $H^+$  sont un des réactifs.

- Sans rajout d'ions  $H^+$  la réaction serait très lente.

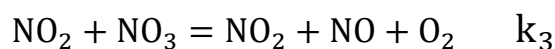
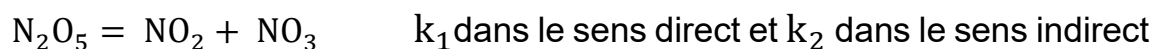
### Exercice 4

Le pentaoxyde de diazote  $N_2O_5$  gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote  $NO_2$  et dioxygène  $O_2$ .

1. Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de  $N_2O_5$  en fonction du temps à  $45^\circ C$  sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en  $N_2O_5$ . Calculer numériquement la constante de vitesse  $k$ .

$t$ (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
$p$ (mm Hg)	348	247	185	105	58	33	18	10

2. Le mécanisme de cette réaction semble correspondre aux étapes suivantes :



Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale et proposer une relation liante  $k$  à  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ . On admet que les espèces  $NO$  et  $NO_3$  sont des intermédiaires réactionnels auxquels on peut appliquer l'AEQS.

### Corrigé :

Cinétique d'ordre 1 ( $N_2O_5$  est noté A) :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$- \frac{d[A]}{[A]} = - k dt \text{ puis intégrer}$$

$$\ln \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k dt; [A] = \frac{P_A}{RT}; [A]_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$$\text{D'où } \ln \left( \frac{P_A}{P_0} \right) = -k t$$

On trace  $\ln \left( \frac{P_A}{P_0} \right) = f(t)$ ; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale

à 1 et la pente vaut  $-k$ .

Les intermédiaires réactionnels restent en quantité pratiquement constante et très faible.

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -V_1 + V_2 - V_4 \quad (1)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = V_3 - V_4$$

$$= k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][N_2O_5] \quad k_3[NO_2][NO_3] \text{ d'où } V_3 = V_4$$

$$\text{d'où } k_3[NO_2][NO_3] = k_4[NO][N_2O_5]$$

$$\text{d'où } [NO] = \frac{k_3[NO_2][NO_3]}{k_4[NO][N_2O_5]} \quad (2)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = V_1 - V_2 - V_3, V_1 = V_2 + V_3 = V_2 + V_4 \text{ et } V_2 = V_1 - V_4 \quad (5)$$

$$k_1[N_2O_5] = (k_2 + k_3)[NO_2][NO_3] \quad (3)$$

$$\text{d'où } [NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_2 + k_3)[NO_2]}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -V_1 + V_2 - V_4 \quad (1)$$

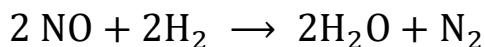
$$= -2V_4 = -2V_3 = -2k_3[NO_2][NO_3]$$

$$\text{d'où } \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -2k_3[NO_2] \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_2 + k_3)[NO_2]} = \frac{-2k_1k_3}{(k_2 + k_3)} [N_2O_5]$$



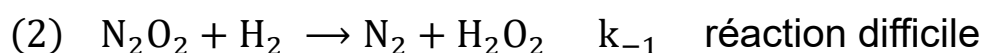
### Exercice 5

On considère la réaction d'équation chimique :



1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.

2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction des concentrations  $[\text{NO}]$  et  $[\text{H}_2]$ . Comme souvent après étudié un mécanisme, on le confronte aux résultats expérimentaux...

3) La réaction est étudiée en mesurant la vitesse initiale de la diminution de pression dans des mélanges connus de gaz.

À  $700^\circ\text{C}$ , on obtient les résultats consignés dans le tableau ci-après. En déduire l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs, ainsi que la constante de vitesse. Ces résultats sont-ils compatibles avec la loi de vitesse tirée du mécanisme de la question précédente ?

Expériences	Pressions initiales (atm)		Vitesse initiale de diminution de pression (atm. mn <sup>-1</sup> )
	$P_{\text{NO},0}$	$P_{\text{H}_2,0}$	
1	0,5	0,2	$4,8 \times 10^{-3}$
2	0,5	0,1	$2,4 \times 10^{-3}$
3	0,25	0,2	$1,2 \times 10^{-3}$

On supposera que la quantité de  $N_2O_5$  est négligeable devant des quatre gaz au bout de l'intervalle de temps utilisé pour mesurer la vitesse initiale de diminution de pression.

**Corrigé :**

1) Si l'équation chimique écrite était un acte élémentaire, les nombres stœchiométriques 2 et 2 exprimeraient que 4 entités doivent se heurter simultanément ; or **une telle molécularité de 4 est hautement improbable**. On peut également noter que les structures des réactifs et des produits sont très différentes, il paraît inconcevable qu'autant de liaisons soient rompues et formées au cours d'un unique choc.

2) On cherche la vitesse de formation de  $H_2O$ , c'est-à-dire par **définition** :

$$v_f(H_2O) = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

On exprime alors  $\frac{d[H_2O]}{dt}$  à partir du mécanisme :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +2v_3$$

Pour exprimer  $v_3$ , on utilise le fait que (3) est un acte élémentaire

( $v_3 = k_3[H_2O][H_2]$ ), ce qui fait apparaître ; la concentration d'un intermédiaire réactionnel,  $H_2O_2$ .

$H_2O_2$  est un intermédiaire réactionnel **formé difficilement** (étape (2)) et **détruit facilement** (étape (3)) : on peut donc lui appliquer **l'approximation de l'état quasi stationnaire** : sa concentration doit rester très faible dans le milieu, par rapport aux réactifs et produits, et sa vitesse de formation peut être considérée comme sensiblement égale à sa vitesse de disparition :  $v_2 \approx v_3$

L'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme.

Donc :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2 v_2 = 2 v_3$$

Pour exprimer  $v_2$ , on utilise le fait que (2) est un acte élémentaire :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2 v_2 = 2 v_3 = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

On voit donc apparaître la concentration d'un nouvel intermédiaire,  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

Mais attention,  $\text{N}_2\text{O}_2$  est formé par une étape très facile (1) : **on ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS** ; sa concentration peut augmenter très rapidement par dimérisation de NO dès le début du mécanisme.

En revanche, on est dans la situation d'un **pré-équilibre rapide** : c'est-à-dire que les étapes (1) et (-1) sont toutes deux très faciles, alors que (2) qui suit est difficile ; les vitesses  $v_1$  et  $v_{-1}$  peuvent donc devenir très grandes par rapport à  $v_2$ . Comme il s'agit de réactions réversibles très rapides, on peut considérer qu'après une durée très courte, l'équilibre

$$\frac{(1)}{(-1)} \text{ est atteint, d'où l'approximation : } v_1 = v_{-1}$$

Ceci permet de trouver la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_2$  :

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\text{Donc } [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

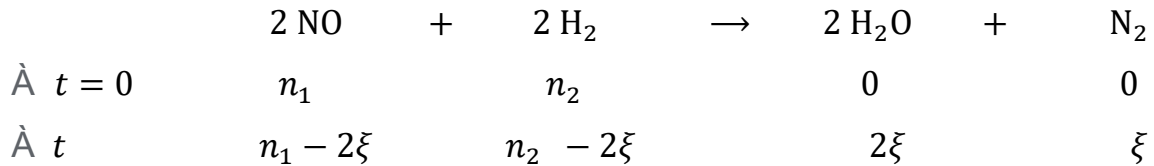
**Finalement:**

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2 v_2 = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = 2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

**Conclusion :**

La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à  $\text{H}_2$  donc d'ordre global 3.

3) On commence par un tableau d'avancement :



**Remarque :** ce bilan de matière n'est valable que si la concentration des intermédiaires réactionnels est négligeable devant  $\xi$ . Ceci nécessite deux conditions :

- Il ne faut pas être trop proche de l'origine des temps  $t = 0$ , ce qui était également une condition pour appliquer l'AEQS et l'hypothèse du pré-équilibre rapide à la question précédente : ces hypothèses sont valables à partir du **temps d'induction**. On considèrera que ce temps d'induction est suffisamment court, y compris devant la durée nécessaire à la mesure de la « vitesse initiale de diminution de pression ».
- Il faut que les intermédiaires ne s'accumulent pas dans le milieu.  $\text{H}_2\text{O}$  ne pose pas de problème, mais on a dit à la question 2) que  $\text{N}_2\text{O}_2$  n'était pas nécessairement une espèce très réactive...on va donc utiliser l'hypothèse, suggérée par l'énoncé, que  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  reste assez faible.

On exprime la pression dans l'enceinte grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P = (n_1 + n_2 - \xi) \frac{RT}{V}$$

La vitesse de diminution de pression est donc :

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = RT\nu$$

.....Où  $\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  est la vitesse de la réaction telle qu'on la définit

habituellement.

Puisqu'il s'agit de vitesse initiale :

$$\nu = - \left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RT\nu_0$$

Si la réaction a un ordre, alors :

$$\nu_0 = k [NO]_0^\alpha [H_2]_0^\beta$$

En convertissant en pression :

$$\begin{aligned} - \left. \frac{dP}{dt} \right|_0 &= RT\nu_0 = RTk \left( \frac{P_{NO,0}}{RT} \right)^\alpha \left( \frac{P_{H_2,0}}{RT} \right)^\beta \\ &= k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times P_{NO,0}^\alpha \times P_{H_2,0}^\beta \end{aligned}$$

La méthode des vitesses initiales consiste à travailler par séries en maintenant l'une des concentrations initiales constante.

Mais ici chaque série se réduit à deux mesures...il est donc inutile de linéariser et de tracer deux graphes...qui n'auraient que deux points !!

On écrit alors l'équation précédente avec les valeurs du tableau fourni :

Pour les expériences 1 et 3

$$4,8 \times 10^{-3} \text{ atm. mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$1,2 \times 10^{-3} \text{ atm. mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,25 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

Donc en divisant membre a membre :

$$4 = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha = 2^\alpha$$

On en déduit :

$$\alpha = 2$$

Pour les expériences 1 et 3

$$4,8 \times 10^{-3} \text{ atm. mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$1,2 \times 10^{-3} \text{ atm. mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,1 \text{ atm})^\beta$$

...et en divisant membre a membre :

$$2 = 2^\beta = 1$$

D'où

$$\beta = 1$$

### **Conclusion :**

La loi de vitesse est :

$$\mathbf{v = k [NO]^2 [H_2]}$$

...ce qui confirme la loi prévue par la résolution du mécanisme réactionnel : ordre 2 par rapport a NO et 1 par rapport à H<sub>2</sub>.

Constante de vitesse : on applique numériquement la relation :

$$-\left.\frac{dP_1}{dt}\right|_0 = \frac{k}{(RT)^2} \times P_{\text{NO},0}^2 \times P_{\text{H}_2,0}^1$$

À chaque expérience. Pour obtenir k en unités S.I, on convertit les atmosphères en pascals par :

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

Les trois expériences donnent le même résultat :

$$k = 6,1 \times 10^{-4} \times \text{m}^6 \times \text{mol}^{-2} \times \text{mn}^{-1}$$