

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel

Faculté des Sciences exacte et Informatique

Département de Chimie



Phénomènes de surface et catalyse

Cours et exercices

Dr. Ammar Khaled.

Polycopié de cours

1^{ère} année master chimie des matériaux

(2018 / 2019)

Intitulé du Master : Chimie des Matériaux

Semestre : 1

Intitulé de l'UE : UEF2

Intitulé de la matière : Phénomène de surface et catalyse

Crédits : 4

Coefficients : 3

Objectifs de l'enseignement

A pour but de décrire la surface des liquides pur et en cas de l'adsorption des molécules tensions actives. Aussi, décrire la surface des solides de point de vue texturale et déterminer sa surface spécifique (BET)

Connaissances préalables recommandées

Chimie des solutions et structure moléculaire

Contenu de la matière

- Surfaces idéales / réelles.
- Energie de surface (tension superficielle, forces d'interactions, lois de Laplace ...etc).
- Phénomènes d'adsorption : -Physisorption, Chimisorption.
- L'adsorption positive et l'adsorption négative.
- Cinétique de l'adsorption.
- Isothermes d'adsorption.
- Applications.

Mode d'évaluation : *Contrôle continu, examen.*

Références

- **Physico-chimie des surfaces: Les interfaces liquide-liquide et gaz liquide, Volume 1** (Chems Eddine Chitour).
- **Physico-chimie des surfaces: Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Volume 2** (Chems Eddine Chitour).

Préface

Ce cours représente les notions de base de la chimie des surfaces, selon le nouveau programme adapté par la tutelle pour les étudiants de la première année master de chimie des matériaux (page suivante). Le contenu est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre traite les phénomènes de surface où il touche la définition de la tension superficielle et les méthodes de leur détermination ainsi que les principales méthodes de calcul de l'adsorption isotherme.

Le deuxième chapitre porte sur les phénomènes d'adsorption en définissant le travail d'adhésion et le travail de cohésion. Un petit aperçu est donné dans ce chapitre sur l'abaissement de la tension superficielle à cause de l'adsorption des molécules fonctionnalisées.

Le troisième chapitre est centré sur l'interface solide – liquide et solide-gaz où il aborde la définition de la mouillabilité des corps solides par les liquides résultante de déséquilibre entre les forces d'adhésion et les forces de cohésion. Les modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sont aussi discutés dans ce chapitre. Dans la section de l'interface solide – gaz, les deux modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour ce type des interfaces ont été illustrés. L'accent a été mis aussi sur le modèle de BET; un modèle très important dans l'étude des propriétés des surfaces solides particulièrement la détermination des surfaces spécifiques des catalyseurs. Un aperçu sur la catalyse hétérogène est donné à la fin de ce polycopié.

Une série d'exercices couvrant les quatre chapitres est donnée à la fin de ce document.

Sommaire

Préface

Introduction générale

Chapitre I : Phénomènes de surface

I. 1. Surfaces idéales / réelles.	1
I. 2. Origine de la tension superficielle	1
I. 3. Energie de surface	2
I. 3. 1. Notion de tension superficielle	2
I. 3. 2. Loi de Laplace	3
I. 3. 3. Aspect thermodynamique	5
I. 3. 4. Relation entre la tension superficielle et la température	6
I. 3. 4. 1. Relation générale	6
I. 3. 4. 2. Relation de Van Der Waals	7
I. 3. 4. 3. Relation d'Eötvös	7
I. 3. 4. 4. Relation de McLeod	8
I. 3. 5. Ascension capillaire	8
I. 3. 6. Méthodes de mesure de la tension superficielle	10
I. 3. 6. 1. Méthode du tube capillaire	10
I. 3. 6. 2. Méthode de la goutte ou stalagmométrie	10
I. 3. 6. 3. Méthode d'arrachement de l'anneau	10

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

II. 1. Adsorption physique (Physisorption) et adsorption chimique (Chimisorption)	12
II. 2. L'adsorption positive et l'adsorption négative.	13
II. 2. 1. Etablissement de l'isotherme de Gibbs-Duhem	13
II. 4. Vérification expérimentale de l'isotherme de Gibbs-Duhem	15
II. 4. 1. Méthode de Mc Bain	16
II. 4. 2. Méthode de Snavely-Hund-Schmid	16
II. 5. Comportement de la couche adsorbée positivement (pression superficielle)	17
II. 6. Aire d'encombrement ou l'aire occupée par une molécule	17
II. 7. Etalement d'un liquide sur la surface d'un autre	18
II. 8. Effet des groupements fonctionnels sur la couche superficielle	19
II. 9. Abaissement de la tension superficielle	20
II. 9. 1. Règle de TRAUBE	20
II. 9. 2. Règle de Szyskowski	21

Chapitre III : Interface solide-liquide et solide-gaz

III. 1. Notion de mouillage	22
III. 2. Adhésion et cohésion	23
III.3. Adsorption des solutions liquides sur les solides	23
III.3. 1. Isothermes d'adsorption	23
III.3. 2. Adsorption isothermes de Langmuir	24
III.3. 3. Adsorption isotherme de Freundlich	26
III. 4. Interface solide-gaz	27
III. 4. 1. Principaux adsorbants industriels	27
III. 4. 2. Chaleur d'adsorption	28
III. 4. 3. Isothermes d'adsorption	30
III. 4. 3. 3. 1. Modèle de Langmuir	32
III. 4. 3. 3. 2. Modèle de Freundlich	33
III. 4. 3. 3. 3. Modèle de BET	34
III. 4. 4. Mesure de la surface (l'aire) spécifique S_g	35
	37

Chapitre IV : Catalyse

IV. 1. Notion de catalyseur	38
IV. 2. Classification des réactions catalysées	38
IV. 3. Mode d'action d'un catalyseur	39
IV. 4. Catalyse homogène et catalyse hétérogène	39
IV. 4. 1. Catalyse homogène	39
IV. 4. 2. Catalyse hétérogène	39
IV. 5. Analyse du cycle catalytique	41
IV. 5. 1. Diffusion des réactifs et des produits	41
IV. 5. 2. Étapes élémentaires de l'acte chimique	42
IV. 5. 2. 1. Adsorption des réactifs (et désorption des produits)	42
IV. 5. 2. 2. Réaction superficielle (transformation des espèces chimisorbées)	43
IV. 6. Équations cinétiques des réactions de catalyse hétérogène	44
IV. 6. 1. Vitesse des étapes élémentaires	44
IV. 6. 1. 1. Vitesses de chimisorption et de désorption	44
IV. 6. 1. 2. Vitesse de la réaction de surface	45
IV. 6. 1. 3. Équation de la vitesse de la réaction	46
IV. 6. 3. Cas d'une espèce à adsorption dissociative	47
IV. 7. Quelques propriétés et méthodes de caractérisation des catalyseurs	48

IV. 8. Méthodes de caractérisation	49
Exercices d'application	51
Références	55

Introduction générale

Le mot surface désigne la zone entre deux phases en contact, ce qui est souvent appelé l'interface. En conséquence, les propriétés d'une interface seront affectées par les changements physiques ou chimiques dans l'une ou l'autre des deux phases impliquées.

Au point de vue thermodynamique, la condition préalable et générale de la stabilité de l'interface entre deux phases est que l'énergie libre de formation de cette interface soit positive; si elle était négative ou nulle, les fluctuations conduiraient à une dispersion complète d'une phase dans une autre. L'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie sont les grandeurs thermodynamiques qui peuvent être définies pour une interface ou pour une autre partie du système étudié. Pour la couche interfaciale, le paramètre le plus important qui influe sur la variation des grandeurs thermodynamiques est sans doute les potentiels d'interaction entre les molécules de surface. A l'interface des phases condensées (liquide-liquide ou liquide-solide), la nature des interactions moléculaires détermine la force d'adhésion entre les phases en contact. Pour les solides, la structure, la composition et la nature de la surface (acido-basicité) contribuent d'une manière significative dans la force entre les molécules adsorbées (fixées) et la surface. A cet effet l'étude des propriétés de surface des corps joue un rôle important dans différents domaines comme la géologie, la biologie, la pétrochimie et notamment en catalyse hétérogène.

En réalité, seules quelques couches atomiques superficielles jouent un rôle en physico-chimie des surfaces. Cette épaisseur de surface qui nous intéresse ne dépasse pas la vingtaine d'Angstrom, soit 4 à 5 couches mono-moléculaires.

Ce fascicule représente une introduction à la chimie de surface et catalyse en donnant une brève description de l'interface liquide-gaz, liquide-liquide, solide-liquide et solide-gaz. Ces interfaces sont les plus faciles à étudier surtout les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide à cause de leur mobilité. Leur étude permettra de mieux comprendre les phénomènes de surface les plus complexes. Un aperçu sur la catalyse hétérogène est donné à la fin de ce polycopié.

Chapitre I : Interface liquide - gaz

I- Surfaces idéales / réelles.

La surface est la partie extérieure d'un corps ou d'un objet qui circonscrit le volume occupé par celui-ci. Mais en réalité c'est la zone entre deux phases en contact, ce qui est souvent appelé l'interface. En conséquence, les propriétés d'une interface seront affectées par les changements physiques ou chimiques dans l'une ou l'autre des deux phases impliquées.

La définition d'une surface idéale convient, peut-être, lorsqu'on parle de corps solide. C'est quand ce dernier n'est constitué que d'un seul type d'atomes ou de molécules, mais cette interface peut quand même être plus ou moins rugueuse ou poreuse.

Une surface réelle contient une couche plus ou moins épaisse contenant des molécules (ou parfois une structure cristalline) différentes du cœur du matériau : couches d'oxyde, gaz adsorbés, défauts de structure, etc...

Fondamentalement, l'étude des surfaces revêt une importance particulière, car tout corps liquide ou solide, interagit avec le milieu ambiant, à travers la surface qui le délimite. On définit cette surface comme la partie «extérieure» de ce liquide ou solide dans laquelle les atomes présentent une coordinance moins complète que ceux situés au cœur du système. On conçoit donc intuitivement que ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifiques; leur étude jouent un grand rôle dans différents domaines comme la géologie, la biologie, la pétrochimie et notamment dans la catalyse hétérogène.

En réalité, seules quelques couches atomiques superficielles jouent un rôle en physico-chimie des surfaces. Cette épaisseur de surface qui nous intéresse ne dépasse pas la vingtaine d'Angstroms, soit 4 à 5 couches mono-moléculaires.

II. Origine de la tension superficielle

Les phénomènes de surface prennent leur origine dans les interactions moléculaires. Par exemple, à l'intérieur d'un liquide chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes; elle les maintient à distance grâce à l'agitation thermique et au total les actions ont un effet statistique nul dans toutes les directions (figure-1).

Au contraire les molécules en surface sont soumises à une action asymétrique. Elles sont plus attirées vers l'intérieur du liquide que vers l'extérieur. Il en résulte pour la surface du liquide une tendance à se restreindre. Pour cela, les corps liquides ont une tendance à prendre la forme sphérique de plus petite surface.

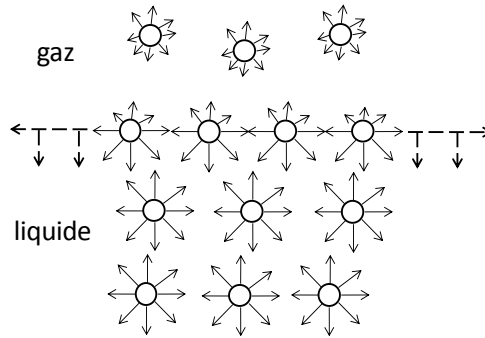


Figure I-1: représentation schématique d'un liquide en équilibre avec sa vapeur. Les molécules du liquide sont en équilibre entre elles. Alors que les molécules de l'interface sont attirées à l'intérieur par des forces plus importantes que celles qui attirent vers le gaz.

III. Notion de la tension superficielle.

Avant de définir la tension superficielle, il est utile d'abord de parler de l'énergie libre superficielle. Elle peut être définie comme la quantité du travail dW qu'il faut dépenser à T et P constantes pour créer une surface dA . Autrement dit, c'est le travail qu'il faut dépenser pour vaincre les forces de cohésion et transporter la molécule de l'intérieur vers la surface.

Il en résulte que les parties superficielles du liquide ont une énergie libre supérieure à celle dans la masse du liquide. Cette énergie libre supplémentaire est définie comme étant la tension superficielle γ . Donc :

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P} \quad (\text{I-1})$$

$$dW = -dG = -\gamma dA \quad (\text{I-2})$$

Du fait que les dimensions qui interviennent dans les phénomènes de surface sont de l'ordre de cm ou cm^2 , l'unité de la tension superficielle est l' erg/cm^2 ($\text{erg} = 10^{-7} \text{ j}$). Les forces et les énergies qui entrent en jeu sont de l'ordre de la dyne ($\text{dyne} = 10^{-5} \text{ Newton}$), d'où l'emploi de la dyne/cm , soit 10^{-3} N/m et l' erg/cm^2 soit 10^{-3} j/m^2 .

La tension superficielle peut aussi être considérée comme une force par unité de longueur. Un exemple sert à illustrer ces points de vue. Considérons un film de savon tendu sur un cadre en fil métallique, dont une extrémité est mobile (figure I-2). Expérimentalement on constate que la force agit sur l'élément mobile dans la direction opposée à celle indiquée par la flèche sur la figure.

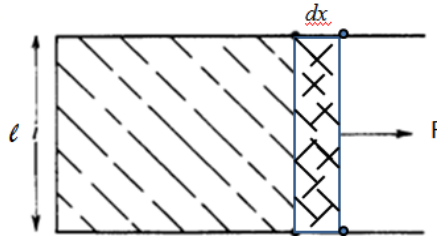


Figure I-2: Un film de savon étiré sur un cadre métallique avec un côté mobile.

Si la valeur de la force par unité de longueur est notée γ , le travail fait dans l'extension de l'élément mobile d'une distance dx est :

$$W = F dx = \gamma dA = \gamma (2 l dx) \quad (I-3)$$

puisque dA , c'est la variation de la surface et il existe deux faces, donc ;

$$F dx = 2\gamma l dx \Rightarrow F = 2\gamma l \quad (I-4)$$

d'où

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (I-5)$$

IV- 2 Loi de Laplace (1749 – 1827) ou surpression dans les gouttes (ou bulles)

Pour une bulle de savon et en l'absence des effets de gravitation ou autres, la bulle a une forme sphérique de rayon R (la forme de plus petite surface pour un volume fermé).

L'énergie libre de surface est :

$$G = \gamma A = 2 \times 4\pi R^2 \gamma \quad (I-6)$$

le facteur 2 puisqu'il ya 2 surfaces (intérieur et extérieur).

si le rayon devait diminuer de dR , alors le changement d'énergie libre de surface serait

$$dG = 2 \times 8\pi R \gamma dR \quad (I-7)$$

Puisque le rétrécissement diminue l'énergie de surface, le système est contrebalancé par une différence de pression ΔP à travers le film. Le travail en fonction de cette différence de pression est juste égal à la diminution de l'énergie libre de surface.

$$dW = \Delta P dV = dG \quad (I-8)$$

$$\Rightarrow \Delta P 4\pi R^2 dR = 2 \times 8\pi R \gamma dR \quad (I-9)$$

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

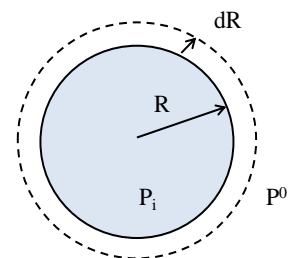


Figure I-3: une bulle de savon en équilibre après la contraction

Remarque : Nous pouvons raisonner d'une autre façon pour aboutir à la même relation précédente; la bulle est formée d'une membrane comportant deux surfaces (interne et externe), supposé de même rayon R , chacune d'elle étant le siège d'une tension superficielle.

L'énergie libre totale est :

$$G = 2\gamma A \quad (I-11)$$

$$G = 2\gamma(4\pi R^2) \quad (I-12)$$

Si la surface est contractée, le rayon diminue par dR , l'énergie aussi diminue par :

$$dG = 2\gamma(8\pi R dR) \quad (I-13)$$

La contraction du volume de la bulle conduit à l'augmentation de la pression à l'intérieur de la bulle par ΔP .

La contraction de volume est $dV = 4\pi R^2 dR$, en conséquence, l'énergie libre du gaz à l'intérieur de la bulle s'élève par

$$dG = dW = \Delta P dV = \Delta P \times 4\pi R^2 dR \quad (I-14)$$

A l'équilibre, lorsque le volume et la surface de la bulle seront stables, la somme des transformations en énergie devrait être nulle ;

$$2\gamma(8\pi R dR) = \Delta P \times 4\pi R^2 dR \Rightarrow \Delta P = 2 \times \frac{2\gamma}{R} \quad (I-15)$$

Pour une goutte sphérique de rayon R

Le même raisonnement pour un liquide : les forces de tension superficielle, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression p_i dans la goutte est donc supérieure à celle du milieu extérieur, p_0 . Cette compression est, bien sûr, d'autant plus grande que les forces superficielles sont grandes, donc que la tension superficielle γ est élevée. La loi de Laplace permet de calculer la différence $p_i - p_0 = \Delta p$ en fonction de R et de γ .

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

En conséquence, le travail des forces de pression au cours de cette opération devient :

$$dW_0 = - p_0 4\pi R^2 dR \quad (I-16)$$

$$dW_i = p_i 4\pi R^2 dR \quad (I-17)$$

Le travail total est donc :

$$dW = (p_i - p_0) 4\pi R^2 dR \quad (I-18)$$

Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface :

$$dW = \gamma dS \quad (I-19)$$

La surface d'une sphère vaut : $S = 4\pi R^2$. Sa diminution dS est égale à : $dS = 8\pi R dR$.

Il s'ensuit :

$$(P_i - P_0) 4\pi R^2 dR = \gamma 8\pi R dR \quad (I-20)$$

donc ;

$$\Delta P = P_i - P_0 = \frac{2\gamma}{R} \quad (I-21)$$

Quelques exemples :

L'eau possède une valeur de tension superficielle plus grande (72,8 dyne/cm) que celles des liquides normaux. Le tableau I-1 donne les valeurs de γ pour quelques liquides.

Tableau I-1: Tension superficielle de quelques liquides à 20 °C.

Liquide	H ₂ O	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂	C ₂ H ₅ OH
γ (dyne/cm)	72,8	33,2	28,88	27,1	26,54	22,03

Le tableau I-2 donne la tension superficielle de quelques éléments métalliques dans leur état fondu à hautes températures.

Tableau I-2: Tension superficielle de quelques métaux à l'état fondu

Le métal	Pb	Ag	Pt
La température (°C)	350	790	2000
γ (dyne/cm)	453	800	1619

V. Aspect thermodynamique.

Vue le changement dans la composition de la couche superficielle, cette dernière possède des propriétés thermodynamiques particulières. Les fonctions thermodynamiques de bases sont l'énergie interne U et l'entropie S , les autres fonctions d'état sont l'enthalpie H , l'énergie libre de Gibbs G et l'énergie libre de Helmholtz F .

Pour l'énergie libre de Gibbs, elle dépend de la pression et de la température ; c'est-à-dire :

$$G = f(P, T) \quad (I-22)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (I-23)$$

Pour un système de composition variable, on peut écrire la même relation précédente plus le paramètre du potentiel chimique μ_i :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (I - 24)$$

Le rapport entre la fonction d'état et le nombre de moles i s'appelle le potentiel chimique du constituant i , c'est la contribution de ce constituant dans la détermination de la grandeur thermodynamique. Donc, on peut écrire l'équation en dessus comme suit :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (I-25)$$

Pour les surfaces des systèmes, si on tient compte en plus du travail de compression ($dW = -PdV$) le travail de la tension superficielle γdA , il vient que l'expression de la variation d'énergie libre s'écrit alors:

$$dG = VdP - SdT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (I-26)$$

Les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être écrites de la même façon; on ajoute le facteur du potentiel chimique et le facteur de la tension superficielle.

VI. Relation entre la tension superficielle et la température.

VI-1. Relation générale.

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

$$dG^S = -S^S dT^S + \gamma dA^S \quad (I-27)$$

d'où:

$$\left(\frac{\partial G^S}{\partial T^S}\right)_A = -S^S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G^S}{\partial A}\right)_T = \gamma \quad (I - 28)$$

On montre de même que :

$$-\left(\frac{\partial S^S}{\partial A}\right)_{T^S} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T^S}\right)_A \quad (I - 29)$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut être portée en fonction de la température.

D'après la relation (I-2), $dG = \gamma dA$, pour l'intégralité de la surface, on peut écrire :

$$G = \gamma A \quad (I-30)$$

Et pour une surface A , la différentielle de cette dernière donne :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_A = A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A = -S \quad (I - 31)$$

Donc la pente $\frac{\partial \gamma}{\partial T}$ est bien évidemment négative. Par exemple, pour l'eau à 25 °C, il est trouvé que

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -0,15 \text{ dyne/cm.K à } 25 \text{ °C.}$$

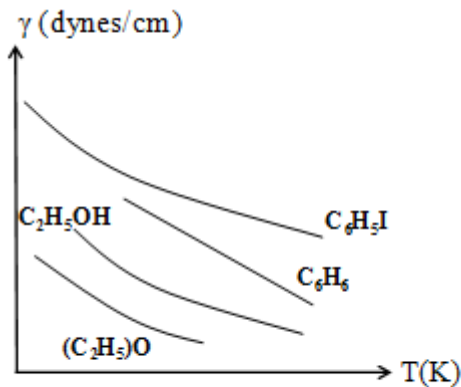


Figure I-4: variation de la tension superficielle avec la température pour quelques liquides organiques

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle des molécules internes et celle des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température (figure I-4).

Ils existent plusieurs relations reliant la tension superficielle à la température et la plus part sont des relations empiriques, on cite parmi elles:

VI-2. Relation de Van Der Waals

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (\text{I} - 32)$$

γ_0 est la tension superficielle à 0 °K et T_c c'est la température critique. Pratiquement n est trouvé égale à 1,2.

VI-3. Relation d'Eötvös

$$\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = K(T_c - T) \quad (\text{I} - 33)$$

où M est la masse moléculaire, d c'est la densité du liquide et K c'est le facteur de température ou la constante d'Eötvös.

Les travaux de **Ramsay** et **Shields** ont montré que la valeur de K est presque la même pour plusieurs liquides, elle est de 2,121 si l'énergie superficielle est exprimée en ergs/cm².

La relation d'Eötvös permet d'obtenir K à deux températures différentes T_1 et T_2 par :

$$K = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{T_2 - T_1} = 2,121 \quad (\text{I} - 34)$$

Cette relation applicable sur les solutions dont les molécules sont indépendantes l'une de l'autre. Pour les solutions où les molécules peuvent former des liaisons hydrogène ou de forces de Van Der Waals entre elles (comme l'eau, l'alcool, l'acide organique,...), le facteur de température K peut prendre des valeurs en fonction de la température comme le montre le tableau I-3 :

Tableau I-3: Valeurs de facteur de température de l'eau en fonction de la température

Température	25	70	100
γ (dyne/cm)	71,97	64,42	58,85
K facteur de température	1,03	1,07	1,18

VI-4. Relation de Mac Leod

Selon les constatations expérimentales, Mac leod (1923) avait reconnu la relation suivante entre la tension superficielle et la masse volumique pour une substance pure:

$$\gamma = C(d - d_0)^4 \quad (I - 35)$$

d_0 c'est la densité de la vapeur du liquide, C est une constante qui est liée à la composition chimique de la substance.

Sur la base de cette relation, **Sugden** a pu donner la conception de la parachore (P) qui exprime le volume molaire du liquide à la température où $\gamma = 1$.

$$P = MC^{\frac{1}{4}} = \frac{M}{d - d_0} \gamma^{\frac{1}{4}} \quad (I - 36)$$

d_0 est très petit devant d donc :

$$P = V_M \gamma^{\frac{1}{4}} \quad (I-37)$$

VII - Ascension capillaire (du latin capillus : cheveu) ou phénomène de capillarité

L'ascension d'un liquide comme l'eau dans un tube capillaire ou sa dépression comme pour le mercure, dépend des valeurs relatives des forces de cohésion entre les molécules du liquide elles-mêmes et les forces d'adhésion entre le liquide et la paroi du tube. Ces forces déterminent l'angle de raccordement que fait le liquide avec la paroi du tube. Si elle est inférieure à 90° on dit que le liquide mouille la paroi et il se forme alors un ménisque concave. Si cet angle supérieur à 90° cela correspond à un ménisque convexe.

Pour un tube étroit ouvert aux deux extrémités partiellement plongé dans un liquide contenu dans un récipient, la dénivellation h obtenue est fonction du diamètre intérieur du tube capillaire ou du rayon r , et de la tension superficielle γ du liquide, ainsi que de la température T.

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).

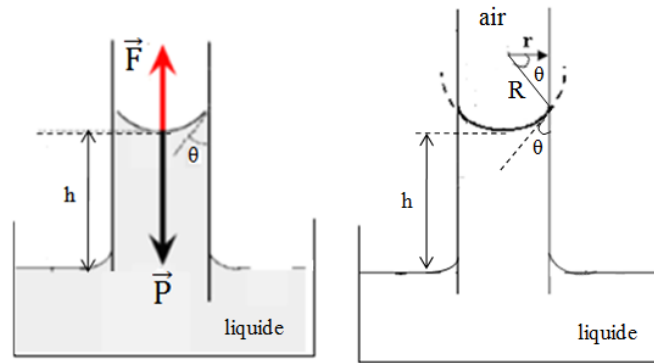


Figure I-5 : L'angle de contact θ et les forces agissant sur un tube capillaire rempli d'un liquide mouillant

Le poids de la colonne de liquide dans le tube

$$P = mg = \pi r^2 h \rho g \quad (\text{I-38})$$

ρ : masse volumique du liquide, g : accélération de la pesanteur, γ : tension superficielle du liquide.

Le poids P est équilibré par la force de tension superficielle F qui désigne aussi la force de suppression F , d'où $F = \Delta P \cdot S$ avec $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$, R c'est le rayon du ménisque, $S = \pi r^2$ et $\cos\theta = \frac{r}{R}$, r : rayon intérieur du tube, θ : angle de raccordement liquide/solide. Donc :

$$F = 2 \pi r \gamma \cos\theta \quad (\text{I-39})$$

Dans le cas du mouillage parfait $\cos\theta = 1$, ce qui veut dire que F s'exerce sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube. A l'équilibre : $P = F$, donc **la loi de Jurin** est:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \quad (\text{I-40})$$

Dans le cas du mercure, h représente l'abaissement à l'intérieur du capillaire par rapport à la surface de l'extérieure. Cette propriété (relation) est également utilisée dans la mesure de la tension superficielle.

VIII. Méthodes de mesure de la tension superficielle

Il existe plusieurs méthodes, les plus importantes (utilisées) sont :

VIII-1. Méthode du tube capillaire

Cette méthode est décrite précédemment,

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \Rightarrow \gamma = \frac{hr\rho g}{2 \cos\theta} \quad (I - 41)$$

D'autre part, si nous utilisons deux liquides (1 et 2), l'un d'eux sa tension superficielle est connue et l'autre inconnue, la connaissance de la dénivellation des deux liquides (dans les mêmes conditions de mesure) en utilisant le même capillaire et le même angle de contact θ , on trouve ;

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{h_1\rho_1}{h_2\rho_2} \quad (I - 42)$$

VIII- 2. Méthode de la goutte ou stalagmométrie

Le procédé consiste à former des gouttes du liquide au bout d'un capillaire de rayon r , en recueillant le liquide dont on mesure le poids ; si l'on connaît le nombre de gouttes, on en déduit le volume ou le poids d'une goutte. Une première approximation consiste à admettre que la goutte se détache aussitôt que son poids n'est plus équilibré par la force de tension superficielle qui s'exerce le long de la périphérie extérieure de l'extrémité de la pipette (Figure I-6).

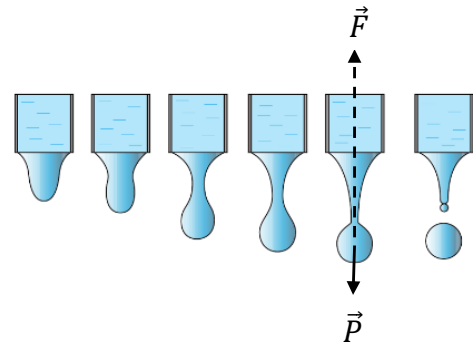


Figure I-6: Méthode des gouttes tombantes ou méthode stalagmométrique

Au moment où la goutte tombe, son poids P est équilibré par la force de tension superficielle F au niveau du collet d'étranglement. On a donc :

$$P = mg = 2 \pi r \gamma \quad \text{ou} \quad \rho v g = 2 \pi r \gamma \quad (I-43)$$

$$\gamma = \frac{mg}{2 \pi r} = \frac{\rho v g}{2 \pi r} \quad (I - 44)$$

VIII-3. Méthode d'arrachement de l'anneau (Tensiomètre de LECOMTE DU NOUY)

Dans cette méthode, un anneau de platine de rayon de 1 à 2 cm est fixé à une balance de torsion, et on mesure la force nécessaire pour séparer l'anneau de la surface. La tension superficielle agit sur toute la circonférence de cet anneau, et la nouvelle surface qui se forme possède deux coté. On remarque pour certaine hauteur de l'anneau, les surfaces des ménisques intérieurs et extérieurs se toucheraient le long d'un cercle dont le diamètre serait égal au diamètre moyen d de l'anneau.

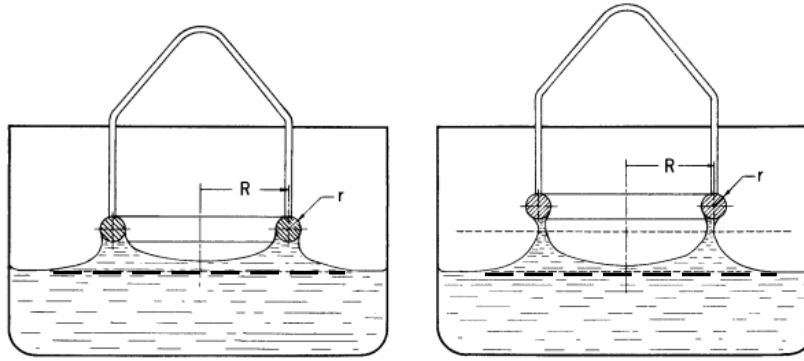


Figure I-7: *Mesure de la tension superficielle per la méthode d'arrachement de l'anneau*

Au moment de la rupture, la force d'arrachement que l'on peut lire dans l'appareil surmonte la force de la tension superficielle agissante sur la circonférence de l'anneau.

$$F = 2 \times 2\pi R\gamma \Rightarrow \gamma = \frac{F}{4\pi r} \quad (I - 45)$$

Cette méthode donne des résultats plus précis.

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur les centres (sites) d'une surface solide (adsorbant) selon divers processus comme les interactions de Van der Waals ou les interactions dipolaires. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

Pour les interfaces liquide-gaz et liquide-liquide, on peut garder la même définition précédente, sauf dans ce cas, l'adsorption est un phénomène de regroupement des molécules de l'adsorbat à l'interface du système concerné. Ce phénomène est soumis à plusieurs facteurs dont le plus important est la température et le type d'effet mutuel entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Dans le cas des systèmes liquide-liquide, on parle alors de l'adsorption positive et adsorption négative. Pour les systèmes dont l'adsorbant est solide, dans ce cas, l'adsorption peut être une adsorption physique ou une adsorption chimique. Cela est dû à la nature des liaisons qui se forment entre l'adsorbant et l'adsorbat.

II. 1. Adsorption physique (Physisorption) et adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée (le brouillard) sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température.

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono-moléculaire. Dans la plus part des cas, ce type d'adsorption est favorisé à hautes températures.

Nous y reviendrons au sujet de l'adsorption plus en détail dans le prochain chapitre qui traite les interfaces liquide-solide et solide-gaz.

II. 2. Adsorption positive et adsorption négative.

II. 2. 1. Etablissement de l'isotherme de Gibbs-Duhem

Une isotherme d'adsorption veut dire le processus de l'adsorption qui se déroule à une température constante.

L'isotherme de Gibbs-Duhem est une isotherme qui étudie la relation entre la tension superficielle, la concentration du soluté et la concentration superficielle Γ . Supposant que la surface A du liquide contient n_1 moles de solvant (eau par exemple) et n_2 moles du soluté (une substance organique).

A température et pression constantes, l'énergie libre peut être écrite à partir de l'équation I-26 comme suit :

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \gamma A \quad (\text{II-1})$$

μ c'est le potentiel chimique, γA c'est l'excès de l'énergie libre.

A l'équilibre dynamique lorsque le nombre de mole n_1 et n_2 devient constant, l'augmentation de surface devient nulle et la variation de l'énergie libre de surface tend vers zéro. On peut alors écrire :

$$dG = 0, dn_1 = 0, dn_2 = 0, dA = 0 \quad (\text{II-2})$$

$$dG = n_1 d\mu_1 + \cancel{\mu_1 dn_1} + n_2 d\mu_2 + \cancel{\mu_2 dn_2} + \cancel{\gamma dA} + A d\gamma$$

$$\Rightarrow n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0$$

$$d\gamma = -\frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2 \quad (\text{II-3})$$

Le terme n_1/A ou n_2/A représente le nombre de moles par unité de surface, c'est la concentration superficielle Γ d'où :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{II-4})$$

Dans le cas de l'adsorption positive, seule le soluté se concentre en surface, si nous ne prenons pas en compte la quantité du solvat ; $n_1 = 0$, on trouve que :

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{II-5})$$

Selon les lois de thermodynamique, le potentiel chimique est :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{II-6})$$

μ^0 c'est le potentiel chimique standard et a c'est l'activité.

$$d\mu = RT \ln a = RT \frac{da}{a} \quad (\text{II} - 7)$$

La relation (II-5) s'écrit comme suit :

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2} \quad (\text{II} - 8)$$

Pour une solution idéal, l'activité égal à la concentration molaire partielle ; $a_2 = X_2$, et pour une solution dilué l'activité a_2 tend vers la concentration C_2 , car, le coefficient d'activité tend vers 1. Donc l'équation précédente devient :

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT \frac{dC_2}{C_2} \quad (\text{II} - 9)$$

$$\Rightarrow \Gamma_2 = \frac{-C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} \quad (\text{II} - 10)$$

c'est la relation de Gibbs-Duhem

Le signe moins montre que, si le soluté abaisse la tension superficielle, $d\gamma/dC$ ayant une petite négativité (figure II-1); il sera adsorbé positivement à la surface (déplacement du soluté de l'intérieur vers la surface). Dans le cas contraire, l'adsorption sera négative (déplacement du soluté de la surface vers l'intérieur). Si on exprime γ en dynes/cm, $R = 8,314 \cdot 10^7$ ergs.mole⁻¹K⁻¹, la concentration superficielle Γ en moles/cm².

Après avoir obtenu la valeur de $d\gamma/dC$, la concentration superficielle (ou l'adsorption) peut être calculée en utilisant la relation de Gibbs-Duhem.

Par exemple, pour une solution de 10% éthanol dans l'eau, il est trouvé que $\Gamma = 5,45 \times 10^{-10}$ moles/cm² soit $2,5 \times 10^{-8}$ g/cm².

Pour les composés organiques de même fonction chimique et de chaînes carboniques différentes, les courbes de $\Gamma_2 = f(C_2)$ ont la même allure (Figure II-2). Tous les composés ont la même valeur de la concentration superficielle maximale Γ_{\max} .

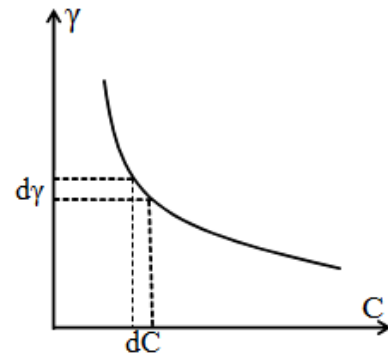


Figure II-1: la tension superficielle en fonction de la concentration et détermination de la pente $d\gamma/dC$

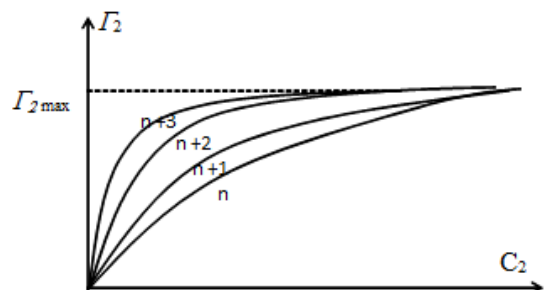


Figure II-2: Variation de la concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté pour plusieurs composés organiques de même fonction chimique

La variation de la concentration superficielle Γ_2 en fonction de la fraction molaire X_2 donne un maximum correspond au Γ_{\max} (Figure II-3). A haute concentration molaire ($X_2 \uparrow$) la variation de $d\gamma/dC_2$ diminue progressivement jusqu'à la valeur zéro correspondante à $X_2 = 1$, à laquelle Γ_2 devient aussi nulle.

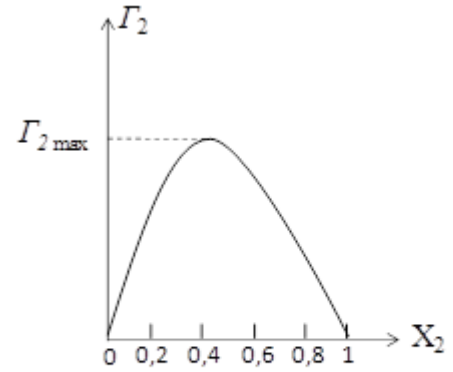


Figure II-3 : Variation de la concentration superficielle en fonction de la fraction molaire du soluté

Remarque : Pour les électrolytes, la relation de Gibbs-Duhem applicable uniquement sur les électrolytes qui s'adsorbent positivement à la surface conduisant à une diminution de la tension superficielle. Les électrolytes qui s'adsorbent négativement à la surface entraînent une augmentation de la tension superficielle, ce qui rend la relation de Gibbs-Duhem difficile à mettre en œuvre.

Donc, pour les électrolytes MA (ou M^+A^-) positivement adsorbés, la relation de Gibbs-Duhem peut être ajusté :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \Rightarrow d\gamma = -\Gamma_{M^+} d\mu_{M^+} - \Gamma_{A^-} d\mu_{A^-} \quad (\text{II-11})$$

donc
$$d\gamma = -\Gamma_{M^+} R T d\ln a_{M^+} - \Gamma_{A^-} R T d\ln a_{A^-} \quad (\text{II-12})$$

Généralement, la couche superficielle est électriquement neutre et ainsi :

$$\Gamma_{M^+} = \Gamma_{A^-} = \Gamma_{MA} \quad (\text{II-13})$$

La relation de $d\gamma$ peut être s'écrit comme :

$$d\gamma = -\Gamma_{MA} R T d\ln(a_{M^+} \cdot a_{A^-}) \quad (\text{II-14})$$

$$d\gamma = -\Gamma_{MA} R T d\ln(a^2) = -2 \Gamma_{MA} R T (da/a) \quad (\text{II-15})$$

a c'est l'activité de l'électrolyte tensio-actif et la relation précédente prend la forme :

$$\Gamma_{MA} = \frac{-a}{2RT} \frac{d\gamma}{da} = \frac{-1}{2RT} \frac{d\gamma}{d\ln a} \quad (\text{II-16})$$

II. 4. Vérification expérimentale de l'isotherme de Gibbs-Duhem

Bien qu'ils existent plusieurs méthodes afin de vérifier expérimentalement la relation de Gibbs-Duhem. Peut-être les plus utilisées sont la méthode de **Mc Bain** et la méthode de **Snively-Hund-Schmid**. Ces deux méthodes reposent sur l'isolement puis dosage de la couche superficielle.

II. 4. 1. Méthode de Mc Bain

Cette méthode consiste à découper une tranche de liquide à la surface, de très faible épaisseur (0,05 mm environ), à l'aide d'un chariot, muni d'une lame très aiguësée (microtome) et auquel est rattachée une réserve cylindrique où est recueillie la tranche de liquide découpée (Figure II-4). La tranche de liquide isolée est par la suite titrée par une méthode analytique précise.

Si l'épaisseur de la tranche est X , la concentration du soluté à la surface C_s et la concentration dans tous le liquide est C_i ; la concentration à la surface Γ est :

$$\Gamma = (C_s - C_i).X \quad (\text{II-18})$$

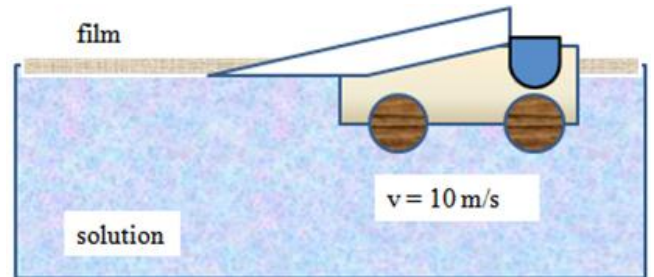


Figure II -4: Séparation de la couche superficielle par le microtome de Mc Bain

II. 4. 2. Méthode de Snavely-Hund-Schmid

Dans cette méthode, un jet de solution sortant sous pression d'un orifice de diamètre bien déterminé, rencontre un couteau torique qui découpe une mince pellicule de liquide (Figure II-5), en mesurant la différence de concentration entre l'intérieur et la surface, comme précédemment on peut vérifier la relation de Gibbs-Duhem.

$$\Gamma = (C_s - C_i).X \quad (\text{I-62})$$

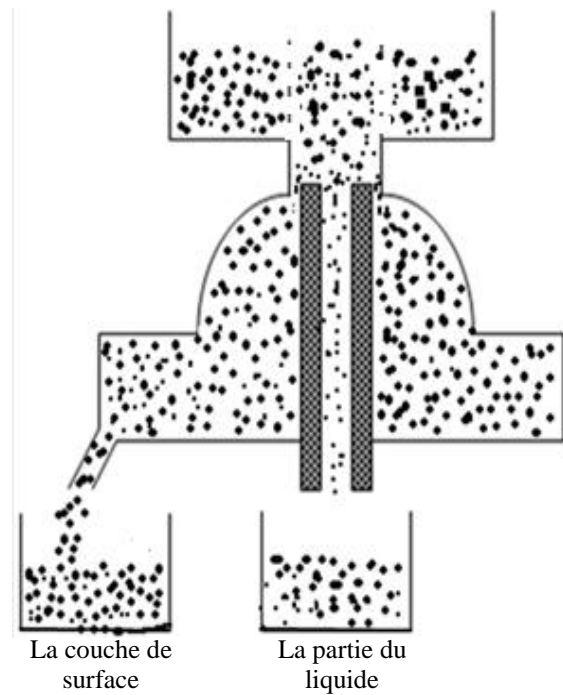


Figure II-5: Dispositif pour la vérification expérimentale de la relation de Gibbs par la méthode de Snavely Hund-Schmid

II. 5. Comportement de la couche adsorbée positivement (pression superficielle)

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

$$\gamma_0 - \gamma = BC \Rightarrow -\frac{d\gamma}{dC} = B \quad (\text{II} - 26)$$

Par substitution dans l'équation de Gibbs-Duhème (I-54), il vient :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = \frac{BC}{RT} \quad (\text{II} - 27)$$

De la courbe de TRAUBE,

$$B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{C} \quad (\text{II} - 28)$$

Donc :

$$\Gamma = \frac{(\gamma_0 - \gamma)C'}{C'RT} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{RT} \quad (\text{II} - 29)$$

D'autre part, $\Gamma = n/A$, n c'est le nombre de moles de soluté adsorbé sur la surface, d'où :

$$\frac{n}{A} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \Rightarrow (\gamma_0 - \gamma)A = nRT \quad (\text{II} - 30)$$

Cette relation est de même type du gaz parfait, par analogie le terme $(\gamma_0 - \gamma)$ est appelé pression superficielle P_s en ergs/cm² ou dynes/cm.

Donc ; $P_s = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{II-31})$

L'équation $(\gamma_0 - \gamma) A = n RT$ est une équation d'état pour l'adsorption positive, ceci suggère que les molécules de soluté adsorbées sur la surface se comportent comme "gaz parfait à deux dimensions".

II. 6. Aire d'encombrement ou l'aire occupée par une molécule

Comme nous avons vu précédemment, pour les composés tensio-actifs, Γ augmente pour atteindre un palier ; Γ_{\max} qui est le même pour la série homologue. Si nous admettons que Γ_{\max} correspond à un état où la surface est complètement recouverte par le soluté, il est alors possible de calculer l'aire occupée par une molécule. Pour une surface d'un cm², l'aire occupée par une molécule est:

$$a_m = \frac{1}{\Gamma_{\max} \mathcal{N}^c} \quad (\text{II} - 32)$$

\mathcal{N}^c c'est le nombre d'Avogadro.

Par exemple, pour les acides gras, il est trouvé à température ambiante que $\Gamma_{\max} = 5,3 \times 10^{-10}$ moles/cm², soit $a_m \approx 31 \text{ \AA}^2$. Des études réalisées sur une série homologue ont montré que l'aire moléculaire est presque le même.

II. 7. Etalement d'un liquide sur la surface d'un autre

Si une goutte d'un liquide A déposé sur la surface d'un autre liquide B, les deux liquides sont immiscibles, selon les conditions, la goutte s'étale sur la surface B ou garde sa forme (figure II-6). Sur le point M (le point de raccordement) agissent trois forces de tension superficielle ;

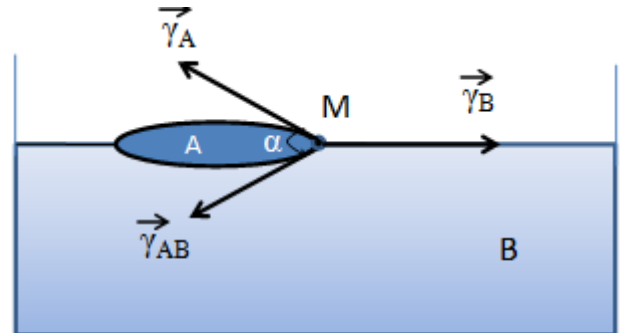


Figure II-6: Etat de deux surfaces liquides immiscibles et les forces agissantes

γ_A : la tension superficielle de liquide A,

γ_B : la tension superficielle de liquide B,

γ_{AB} : la tension superficielle de l'interface AB.

Afin que la goutte reste en équilibre, la somme des forces de tension superficielle doit être nulle.

$$\vec{\gamma}_A + \vec{\gamma}_B + \vec{\gamma}_{AB} = \vec{0} \quad (\text{II-19})$$

Si l'angle α est très petit (une grande affinité entre les deux liquides), il devient alors:

$$\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB} \quad (\text{II-20})$$

Dans ce cas, la goutte A coule sur la surface B et par conséquent :

$$W_a \geq W_c \quad (\text{II-21})$$

W_a : le travail d'adhésion (ou énergie d'adhésion) ; c'est le travail à fournir, par unité de surface créée, afin de vaincre les forces d'adhésion des deux phases en contact.

W_c : le travail de cohésion (ou énergie de cohésion) ; c'est le travail qu'il faut fournir pour séparer en deux la section d'un liquide de 1cm².

Dans le cas précédent, l'écoulement se produit lorsque les liaisons entre A et B sont plus fortes que celles à l'intérieur de liquide A.

Le coefficient d'écoulement (ou d'étalement), S exprime la différence entre l'énergie d'adhésion et l'énergie de cohésion.

$$S = W_a - W_c \quad (\text{II-22})$$

C'est l'énergie par cm² donnée au cours de l'écoulement. Donc ;

$$S = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (\text{II-23})$$

Le tableau II-1 donne quelques valeurs de coefficient d'écoulement pour des liquides sur l'eau à 20 °C.

Tableau II-1 : les valeurs initiales de S (en dynes/cm) pour quelques composés sur l'eau à 20 °C.

Le composé	C ₃ H ₇ OH	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	CS ₂	CHBr ₃
S (initial)	+ 49,1	+8,9	+3,41	+0,2	- 6,24	-9,58

Les données du tableau II-1 montrent que la goutte du propanol coule sur la surface de l'eau avant sa dissolution parce qu'elle a une grande vitesse d'écoulement ($S \gg$). Les composés comme l'hexane et l'octane coulent sur la surface de l'eau bien qu'ils ne possèdent pas de groupements hydrophiles, parce que les forces d'adhésion sont supérieures par rapport aux forces de cohésion.

D'autre part, le sulfure de carbone et le bromoforme possèdent tous les deux des groupements polaires, mais, ne coulent pas sur l'eau parce les forces de cohésion sont plus importantes que les forces d'adhésion. Dans ce cas, les composés forment des gouttes sous forme de lentille sur la surface ou dans la profondeur (selon la densité).

Les valeurs de S dans tableau correspondent à l'état initial du contact de deux liquides, elles peuvent prendre d'autres valeurs après le contact. Par exemple, le système benzène-eau à 20 °C les valeurs de γ sont :

- état initial : $\gamma_A = 28,9$; $\gamma_B = 72,8$; $\gamma_{AB} = 35,0$ dynes/cm $\Rightarrow S_i = 8,9$ dynes/cm

- état finale : $\gamma'_A = 28,8$; $\gamma'_B = 62,2$; $\gamma'_{AB} = 35,0$ dynes/cm $\Rightarrow S_f = -1,6$ dynes/cm

La valeur négative de S_f signifie que la couche superficielle formée initialement se contracte pour former des gouttes (lentilles) sur la surface de l'eau, tandis que l'autre partie de la surface reste recouverte par une couche mono-moléculaire.

II. 8. Effet des groupements fonctionnels sur la couche superficielle

Les groupements fonctionnels influent beaucoup plus sur les forces de cohésion mais leur influence est limitée sur les forces d'adhésion. Donc, la stabilité de la couche superficielle repose sur la nature des groupements fonctionnels actifs des composés en contact. Le tableau II-2 donne une classification de quelques groupements fonctionnels actifs sur la surface de l'eau.

Tableau II-2 : classification de quelques fonctions chimiques tension actives.

Le groupement fonctionnel	Wa	Wc	S	Remarques
Les hydrocarbonés (pas de fonction)	faible	faible	< 0	Pas de formation de couches superficielles
-CH ₂ Cl, -NO ₂	moyenne	grande	< 0	Pas de formation de couches superficielles
-CH ₂ OCH ₃ , -COOCH ₃ , -C ₆ H ₄ OCH ₃	moyenne	moyenne ou faible	> 0	Formation d'une couche instable
-CH ₂ OH, -C ₆ H ₄ OH, -COOH, -CN, -CONH ₂ , -CH ₂ NH ₂ , -NH-CONH ₂	grande	grande ou moyenne	> 0	Formation de couches stables

II. 9. Abaissement de la tension superficielle

II. 9. 1. Règle de TRAUBE

Pour les faibles concentrations des composés adsorbés positivement à la surface, il est remarqué expérimentalement que la pente de la courbe $\gamma = f(C)$ est une droite. L'abaissement est donc proportionnel à la concentration du soluté. TRAUBE a donné une relation empirique comme :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad (\text{II-24})$$

γ_0 : la tension superficielle de l'eau pure,

γ : la tension superficielle de la solution,

B : Constante qui représente la pente de la droite, caractéristique de la solution.

Il est constaté que l'augmentation de la pente (négative) de la courbe $\gamma = f(C)$ est due à la faible solubilité des composés homologues quand la longueur de la chaîne carbonique (n) augmente (figure II-7).

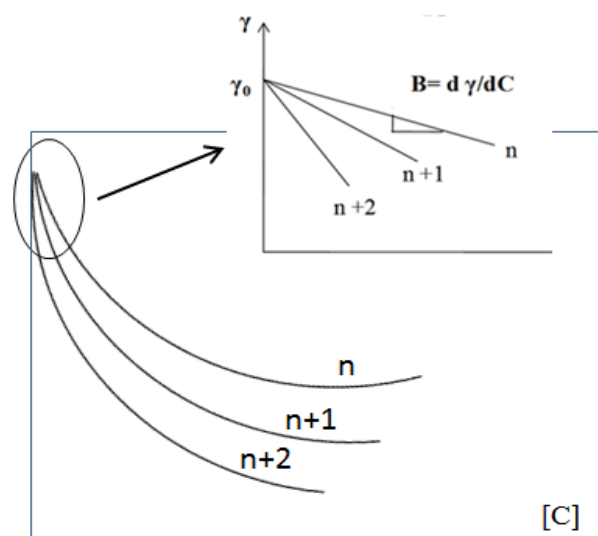


Figure II-7: Variation de la tension superficielle avec la concentration volumique pour les acides organiques de même fonction acide en milieux aqueux

II. 7. 2. Règle de Szyskowski

C'est une relation empirique (1908) et a été utilisée au début pour décrire la diminution de la tension superficielle des solutions aqueuses organiques comme les acides carboxyliques, les alcools et les esters à différentes concentrations.

$$\gamma_0 - \gamma = a \ln (1 + bC) \quad (\text{II} - 25)$$

a et b sont des constantes caractéristiques du soluté.

Chapitre III- Interface solide-liquide et solide-gaz

Les surfaces solides possèdent une très grande énergie superficielle en comparaison avec les surfaces liquides. Puisque la fragmentation du solide nécessite une énergie pour la rupture des liaisons à l'intérieur du solide, qui forment les forces de cohésion. Donc, les notions d'énergie libre interfaciale et de tension superficielle perdent leur signification ordinaire, dès qu'une des phases est en contact avec un solide. On parle d'adhésion. C'est en effet l'adhésion qui provoque l'élévation du liquide dans le tube capillaire. Malgré ces remarques, on garde toujours la même définition de l'énergie superficielle et de tension superficielle.

III. 1. Notion de mouillage

L'interface solide – liquide est intimement liée à ce qu'on appelle le pouvoir mouillant. Si l'on examine comment se comporte une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement plane et propre on peut observer au moins trois ou quatre cas d'espèce. La goutte de liquide peut s'étendre sur la surface du solide jusqu'à former une monocouche. C'est ce qui arrive lorsqu'on dépose une goutte d'eau sur un verre très propre. Le pouvoir mouillant est maximum.

À l'opposé, le mercure a l'apparence d'une sphère presque parfaite lorsqu'elle est déposée sur la même surface. Le mercure, dans ces cas est non mouillant.

Entre ces deux extrêmes, la goutte d'eau sur une surface quelconque peut prendre la forme d'un ménisque plan convexe (figure III-1a) définissons, ainsi, l'angle de contact du liquide avec la surface plane par sa valeur θ .

L'angle de contact a été observé par YOUNG qui a établi la loi qui le gouverne (figure III-1b). Définissons les tensions de surface des trois zones interfaciales solide – gaz γ_s , solide – liquide γ_{SL} et liquide – gaz γ_L , l'équilibre s'obtient lorsque la relation suivante est satisfaite :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (\text{III-1})$$

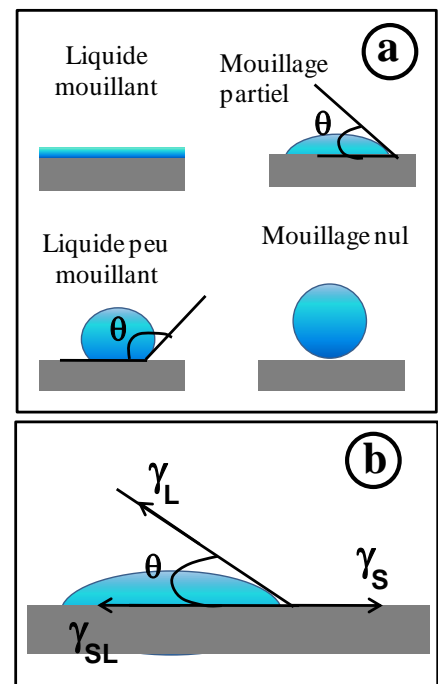


Figure III-1: Différentes formes d'une goutte sur une surface solide

III. 2. Adhésion et cohésion

Considérons deux surfaces en contact intime dans une surface unitaire (1cm^2). Pour séparer ces deux surfaces, il faudra fournir un travail. La séparation d'une interface solide-liquide donne deux nouvelles surfaces ; S-V de γ_S et L-V de γ_L (figure III-2a). La création de ces deux surfaces nécessite un travail égal à $\gamma_S + \gamma_L$ tandis que la suppression de l'interface S-L produit un travail égal à γ_{SL} , donc, le travail d'adhésion s'écrit :

$$W_{\text{adhes(S-L)}} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{III-2})$$

Le travail de cohésion est déjà défini dans la section II-5, c'est le travail qu'il faut fournir pour rompre une colonne liquide (ou solide) de section de 1 cm^2 en deux (figure III-2b). Cette rupture fait apparaître deux nouvelles surfaces de 1 cm^2 pour chacune. Dans ce cas, le travail de cohésion $W_{\text{cohésion}}$ est égal à $2\gamma_L$.

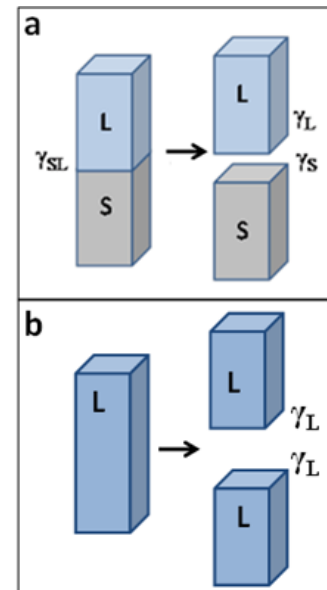


Figure III-2: (a) Séparation de deux phases solide et liquide, (b) rupture d'une seule phase pour vaincre les forces de cohésion.

III.3. Adsorption des solutions liquides sur les solides

Dans une solution, avec l'ajout du solide, il se produit une compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour occuper les centres actifs. Cette compétition est contrôlée par :

- * la structure chimique des molécules;
- * la nature de la surface du solide et la qualité des centres actifs.

La condition principale de l'adsorption d'un soluté est que son affinité soit plus grande que celle du solvant. Par ce que la mouillabilité de la surface du solide par le solvant empêche (entrave, gêne) l'adsorption. Pour cela, les solides apolaires hydrophobes comme le charbon actif sont des meilleurs adsorbants pour les composés dissous dans l'eau. Mais les solides polaires hydrophiles comme Al_2O_3 adsorbent les composés dissous dans les solvants organiques apolaires.

Comme il est mentionné précédemment, l'adsorption (physique) des solutés sur les surfaces solides est caractérisé par :

- ✓ réversible; la dilution de la solution fait déplacer les molécules adsorbées de la surface du solide vers la solution,
- ✓ dépend de la température; elle diminue avec l'élévation de la température.

III.3. 1- Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption veut dire l'étude cinétique d'un processus d'adsorption à une température constante. Les isothermes d'adsorption ce sont des modèles qui lient l'approche théorique aux résultats

expérimentaux et peuvent dans certains cas être des modèles purement expérimentaux. Dans cette partie nous allons aborder deux modèles, l'un des deux relie entre l'aspect théorique et les résultats expérimentaux c'est le modèle de Langmuir et l'autre c'est un modèle purement expérimental c'est le modèle de Freundlich.

III.3. 2. Adsorption isotherme de Langmuir

Le premier, le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses :

- l'adsorption se fait par une couche mono-moléculaire,
- l'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre espèces libres et adsorbées,
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents (de point de vue énergétique),
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins,
- La surface du solide est uniforme ; c'est à dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

Donc, pour une surface donnée, si N est le nombre total des centres actifs et n est le nombre des centres occupés, $\theta = \frac{n}{N}$ représente la fraction des centres actifs occupés par le soluté.

La vitesse d'adsorption (V_a) est fonction de la concentration du soluté C d'une part et d'autre part elle est fonction de la disponibilité des centres actifs (de fixation), $N - n$. Donc :

$$v_a = k_a C (N - n) \quad (\text{III-3})$$

La vitesse de désorption (V_d) est fonction des molécules adsorbées ou les centres actifs occupés, n .

$$v_d = k_d \times n \quad (\text{III-4})$$

À l'équilibre, la vitesse d'adsorption doit être égale à la vitesse de désorption, cela veut dire que $V_a = V_d$.

$$k_a C_e (N - n) = k_d \times n \quad (\text{III-5})$$

C_e c'est la concentration à l'équilibre. En divisant les deux côtés sur N , on trouve :

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow \theta = \frac{k_a C_e}{k_a C_e + k_d} \quad (\text{III - 6})$$

$k = k_a/k_d$ c'est la constante d'équilibre, donc :

$$\theta = \frac{k C_e}{k C_e + 1} \quad (\text{III} - 7)$$

D'autre part, n peut représenter le nombre de molécules adsorbés sur la surface et N peut représenter (dans le cas de recouvrement totale de la surface) le maximum de molécules qui pourraient s'adsorber sur la surface du solide; $\theta = \frac{n}{N} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$. Donc :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{k C_e}{k C_e + 1} \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k C_e}{k C_e + 1} \quad (\text{III} - 8)$$

C'est l'équation d'adsorption de Langmuir. Ils existent deux cas limites :

- **aux faibles concentrations** (de l'adsorbat) et à l'équilibre, C_e très petit ($C_e \ll 1$) ou bien $k C_e \ll 1$, ce qui veut dire que le terme $k C_e$ négligeable devant 1. L'adsorption devient : $\Gamma = \Gamma_{\max} k C_e$, c'est une équation linéaire de forme $\Gamma = A x$ (figure III-3).

- **aux fortes concentrations** (de l'adsorbat) et à l'équilibre, le terme $k C_e$ devient très important, $k C_e \gg 1$, le 1 sera négligé devant le terme $k C_e$ ce qui veut dire que $\Gamma = \Gamma_{\max} = \text{constante}$, c'est le cas de saturation de toute la surface par les molécules du soluté.

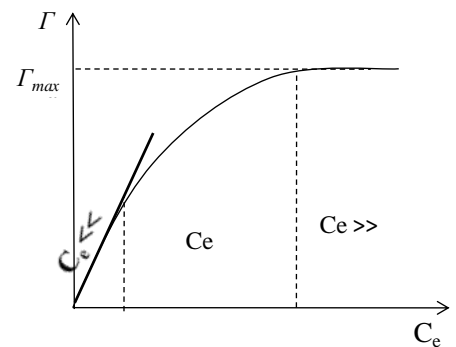


Figure III-3: Domaines d'application de l'équation de Langmuir

En pratique, la relation de Langmuir peut s'écrire sous la forme linéaire:

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} C_e + \frac{1}{\Gamma_{\max} k} \quad (\text{III} - 9)$$

Si l'isotherme d'adsorption obéit au modèle de Langmuir, le tracé de la variation de $\frac{C_e}{\Gamma} = f(C_e)$ donne, normalement, une droite dont la pente représente l'inverse de Γ_{\max} et l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de $\Gamma_{\max} \times k$ (figure III-4).

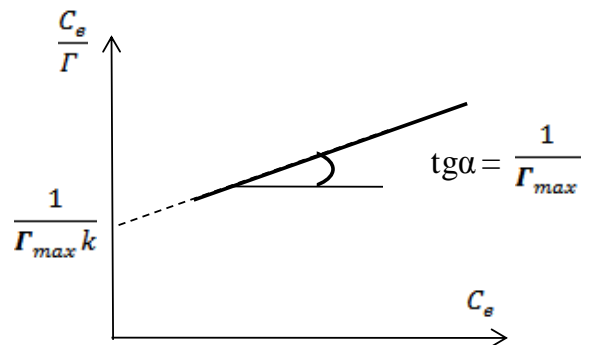


Figure III-4: Représentation linéaire de l'équation de Langmuir

Une autre forme linéaire est envisageable :

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{C_e \Gamma_{\max} k} \quad (\text{III} - 10)$$

Dans ce cas le tracé de la variation de $\frac{1}{f} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ donne, normalement, une droite dont la pente représente l'inverse de $C_e \Gamma_{max} k$ et l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de Γ_{max} .

III.3. 3. Adsorption isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une relation empirique de la forme :

$$\frac{X}{m} = KC_e^n \quad (\text{III} - 11)$$

X c'est la quantité adsorbée,

M c'est la masse du solide (l'adsorbant),

C_e c'est la concentration du soluté à l'équilibre,

K et n sont les constantes de l'équation de Freundlich.

En pratique, l'équation de Freundlich peut aussi prendre une forme linéaire de la façon suivante :

$$\ln \frac{X}{m} = \ln K + n \ln C_e \quad (\text{III-12})$$

Si l'isotherme de l'adsorption est en accord avec le model de Freundlich, l'étude de la variation de $\ln \frac{X}{m}$ en fonction de $\ln C_e$ donne normalement une droite (figure III-5) dont n représente la pente et $\ln K$ représente l'ordonné à l'origine. Dans la plupart des cas, $0 < n < 1$.

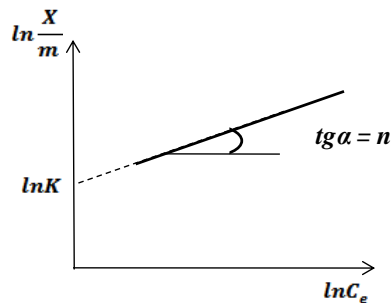


Figure III-5: Représentation linéaire de l'équation de Freundlich

Remarque :

Au point de vue mathématique, la relation de Freundlich est essentiellement différente de celle de Langmuir, parce que le terme $\frac{X}{m}$ tend vers l'infini lorsque les concentrations tend vers l'infini aussi. Mais elles prennent presque les mêmes valeurs à de faibles concentrations (figure III-6)

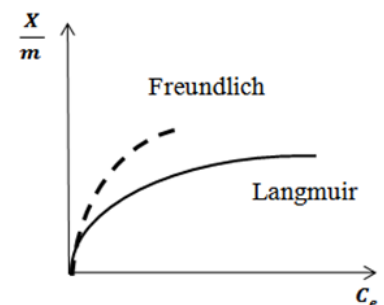


Figure III-6: Relation entre le model de Langmuir et Freundlich

III. 4. Interface solide-gaz

Tout solide est capable d'adsorber une certaine quantité de gaz. Cette adsorption réduit la dissymétrie des forces d'attraction qui existent à la surface. A l'équilibre, son importance dépend de la température, de la pression du gaz et de l'aire spécifique (surface spécifique) du solide. Les adsorbants les plus efficaces sont des solides hautement poreux (charbon actif, gel de silice) ou des poudres finement divisées.

La différence majeure entre les surfaces liquide et solide provient de l'hétérogénéité de cette dernière. Les forces intervenant dans l'adsorption des gaz sur un solide sont non spécifiques (forces de Van der Waals) ou plus spécifiques, identiques à celles opérant dans la formation d'une liaison chimique. Le premier cas est défini comme la physisorption et le second c'est la chimisorption.

III. 4. 1. Principaux adsorbants industriels

Dans l'industrie, même au laboratoire, les adsorbants sont utilisés essentiellement dans la purification (ou séparation) des gaz et des liquides. Les adsorbants, surtout les adsorbants industriels, doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures.
- les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite (une roche caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3) par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.
- les silices (silica gel : $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.
- les tamis moléculaires, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur

structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques comme :

- porosité - masse volumique - surface spécifique des pores σ - rayon moyen des pores r .

La capacité théorique d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté (adsorbat) qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-1: Caractéristiques de quelques solides adsorbants.

Matériau	Masse volumique	Porosité (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Charbon actif	0,16 – 0,48	55 - 75	600 - 1400
Silica gel	0,4	70	320
Magnésie	0,4	75	200
Alumine activé	0,72 – 0,88	30 - 40	200 - 300
Tamis moléculaire	0,65 – 0,70	45 - 55	100 - 800

III. 4. 2. Chaleur d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation des molécules sur les surfaces solides au cours duquel les molécules de gaz perdent un degré de liberté (espace à deux dimensions). Le phénomène conduit alors à une diminution de l'entropie du système. En outre, la spontanéité de l'adsorption est accompagnée d'une diminution de l'énergie de Gibbs donnée par la relation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S \quad (\text{III - 13})$$

Cette relation montre que ΔH_{ads} est toujours négative, c'est-à-dire que le phénomène est toujours exothermique. L'équation de Clausius-Clapeyron permet de relier les températures et pressions auxquelles se produit l'adsorption :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbé}})T} \quad (\text{III - 14})$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbé}})T} = \frac{-Q_a}{(T\Delta V)} \quad (\text{III - 15})$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{TV_{\text{gaz}}} \quad (\text{III} - 16)$$

Si on admet que le gaz se comporte comme un gaz parfait et pour une mole de ce gaz, le volume est donné par :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{RT}{P} \quad (\text{III} - 17)$$

Cette relation permet de modifier la relation (III-16) de la façon suivante :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (\text{III} - 18)$$

Ou encore :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (\text{III} - 19)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln P = \frac{-Q_a}{RT} + C \quad (\text{III} - 20)$$

La valeur de Q_a peut être déterminée à partir du tracé de la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ (voir figure III-7). La chaleur différentielle d'adsorption Q_a représente, en outre, la quantité de chaleur par mole dégagée lors du changement du degré de recouvrement (de θ à $\theta+d\theta$) de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

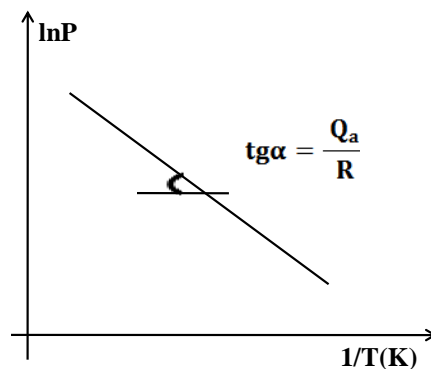


Figure III-7: Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

Le degré de recouvrement θ est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules adsorbées}}{\text{nombre maximale de molécules pouvant être adsorbées}}$$

La chaleur d'adsorption différentielle dépend donc du degré de recouvrement de la surface du solide selon la figure III-8.

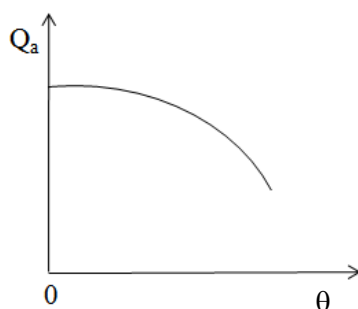


Figure III-8: Variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction de degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

Comme nous l'avons mentionné au début, la **physisorption** met en jeu des forces de liaison faibles, du type Van der Waals, similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produit à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ mol⁻¹), caractéristique du fait que la répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu différente de ce qu'elle est normalement, et que le gaz adsorbé a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres. Elle est habituellement réversible et elle peut se faire de façon mono ou plurimoléculaire. Par contre, la chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle 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 dans les liaisons chimiques. Elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande, en général supérieure à 80 kJ mol⁻¹, et elle se fait parfois avec une énergie d'activation. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et elle se fait en une couche monomoléculaire.

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.

III. 4. 3. Isothermes d'adsorption

A température constante, la relation qui lie la quantité de gaz adsorbé à sa pression est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption. De nombreux travaux ont été consacrés au développement

d'expressions mathématiques qui caractérisent les isothermes de physisorption. Les fréquemment utilisées sont les équations de Langmuir, Freundlich ou de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Avant de décrire ces isothermes, quelques lois simples, concernant l'adsorption physique, peuvent être dégagées:

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat)
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température
- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat

Dans l'adsorption physique, trois phénomènes peuvent être impliqués : adsorption en monocouche, adsorption en multicouche et condensation dans les pores (ou condensation capillaire). Dans certains cas, il y a chevauchement de ces phénomènes et l'interprétation des études d'adsorption peut être compliquée.

En 1940, les chercheurs Stephen Brunauer, Paul H. Emmett et Edward Teller ont fait une étude théorique sur tous les résultats des isothermes de l'époque et ils ont pu classer tous les isothermes en 6 types généraux (figure III-9). Pour faciliter l'étude des isothermes, la quantité adsorbée est tracé en fonction de pression relative (P/P_0), où P c'est la pression du gaz alors que P_0 est la pression de vapeur de saturation. La nature de ces isothermes est liée à la porosité des solides qui peuvent être classés selon leur largeur comme suit:

Les micropores < 2 nm

Les mésopores de 2 nm à 50 nm

Les macropores > 50nm

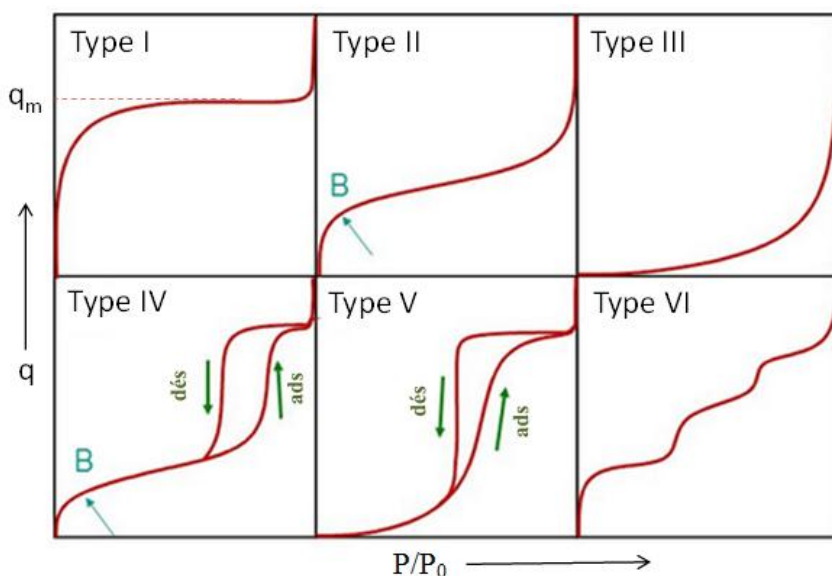


Figure III-9: Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC

Type I : montre une augmentation assez rapide de la quantité d'adsorption avec la pression jusqu'à une valeur limite constante. Il caractérise les isothermes de Langmuir et sont obtenus lorsque l'adsorption est limitée à une monocouche (c'est une adsorption monocouche seulement). Ces isothermes décrivent l'adsorption physique sur des solides de faible porosité ou microporeux comme celle de l'azote sur du carbone microporeux à 77 °K.

Type II : C'est le modèle de plus rencontrés et représente une adsorption physique multicouches sur des solides de faible porosité ou macroporeux (par exemple l'azote sur gel de silice à 77 °K). Ils caractérisent les isothermes de BET. Au point B, une monocouche recouvre toute la surface. Ce type d'isotherme peut aussi se retrouver pour les solides microporeux dont le point B représente à la fois l'adsorption monocouche sur la surface dans son ensemble et la condensation dans les pores fins. Le reste de la courbe représente une adsorption multicouche comme pour les solides non poreux.

Type III : Ce type caractérise l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, contenant des sites capables d'accumuler les molécules de l'adsorbat sans former la couche mono-moléculaire. Donc, ce sont des couches multimoléculaires infinies qui peuvent se former à la surface de l'adsorbant.

Les trois isothermes précédentes sont réversibles; la désorption suit le même trajet de l'adsorption.

Type IV : La première partie de ce type est identique à l'isotherme de type II mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur fixe pour $P/P_0 = 1$ contrairement au type II. Avant d'arriver à $P/P_0 = 1$, l'augmentation brusque de l'adsorption traduit par l'introduction de l'adsorbat dans les capillaires. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités. Après la condensation capillaire, le palier traduit la formation d'une couche multimoléculaire.

Type V : La première partie de type ressemble à l'isotherme de type III; La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Après la condensation capillaire, on constate la formation d'une couche multimoléculaire infinie qui se forme à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

Les deux types IV et V, ne sont pas obligatoirement réversibles, la désorption peut prendre un autre chemin différent de celui de l'adsorption.

Type VI : est un isotherme à marches, il indique la formation successive de couches adsorbées sur la surface d'un adsorbant poreux avec des pores larges. À basse pression de gaz, une monocouche s'adsorbe de manière similaire à l'adsorption de Langmuir; des couches multiples se forment alors à des pressions modérées et les pores sont remplis. Enfin, la saturation est observée à des pressions de

gaz élevées en raison de la réduction de la surface effective après que les pores ont été remplis par l'adsorbat

III. 4. 3. 3. 1. Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur les mêmes hypothèses que nous avons vu dans le cas de l'adsorption des liquides sur les solides.

L'adsorption est fonction de la pression d'équilibre P et les sites accessibles $1-\theta$, θ est le taux de recouvrement de la surface et la désorption est fonction des taux de recouvrement. A l'équilibre, on obtient :

$$\theta = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad (\text{III} - 21)$$

λ peut être regardé comme une constante d'équilibre, $\theta = q/q_m$, q c'est la quantité adsorbée et q_m est la quantité maximale adsorbée qui correspond à la saturation. Donc :

$$q = q_m \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad (\text{III} - 22)$$

En pratique, cette dernière relation peut se transformer à la forme linéaire de façon :

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_m} P + \frac{1}{\lambda q_m} \quad (\text{III} - 23)$$

ou encore :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{\lambda q_m} \times \frac{1}{P} \quad (\text{III} - 24)$$

On porte donc : $1/q = f(1/P)$, si on obtient une bonne droite, le modèle est suivi. Il suffit d'utiliser la pente $1/\lambda q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/q_m$ pour trouver λ et q_m .

III. 4. 3. 3. 2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a une origine purement empirique dont la relation est :

$$q = bP^{\frac{1}{n}}, \text{ avec } n > 1. \quad (\text{III} - 26)$$

En pratique cette relation se transforme à la forme linéaire de la façon :

$$\ln q = \ln b + \frac{1}{n} \ln P \quad (\text{III} - 27)$$

Si l'étude de la variation de $\ln q$ avec $\ln P$ donne une droite, le modèle est suivi et les constantes de la relation b et n peuvent être déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente $1/n$.

III. 4. 3. 3. Modèle (isotherme) de BET

Brunaur, Emmett et Teller ont pu décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leur nom (BET). L'isotherme de type II ressemble à l'isotherme de Langmuir aux faibles pressions puis, au lieu d'une évolution vers l'adsorption limitée, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'au moment où la pression relative rapproche à 1 et l'on atteint la condensation. Ceci conduit à la formation de multicouches. Donc, le modèle de BET est le modèle de Langmuir généralisé pour permettre son application dans le cas de l'adsorption multicouches.

Soient $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ les fractions de surface recouvertes respectivement par 0, 1, 2, ... i couches de molécule de gaz, θ_0 représente la surface nue (libre) et $\sum \theta_i = 1$.

Comme nous l'avons vu avec le modèle de Langmuir, l'équilibre entre adsorption et désorption est constamment atteint mais les fractions θ_i restent constantes.

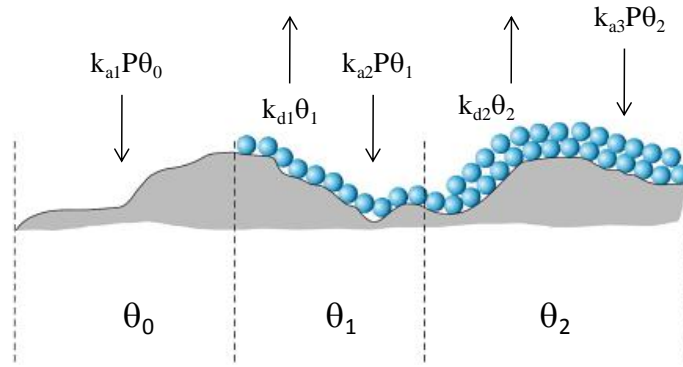


Figure III-10: Les couches adsorbées dans le modèle de BET.

$$\text{Pour la couche d'ordre 0, } K_{a1} P \theta_0 = K_{d1} \theta_1 \Rightarrow \theta_1 = \frac{K_{a1}}{K_{d1}} P \theta_0 \quad (III - 28)$$

$$\text{Pour la couche d'ordre 1, } K_{a2} P \theta_1 = K_{d2} \theta_2 \Rightarrow \theta_2 = \frac{K_{a2}}{K_{d2}} P \theta_1 \quad (III - 29)$$

$$\text{Pour la couche d'ordre 2, } K_{a3} P \theta_2 = K_{d3} \theta_3 \Rightarrow \theta_3 = \frac{K_{a3}}{K_{d3}} P \theta_2 \quad (III - 30)$$

⋮

$$\text{Pour la couche d'ordre n, } K_{an} P \theta_{n-1} = K_{dn} \theta_n \Rightarrow \theta_n = \frac{K_{an}}{K_{dn}} P \theta_{n-1} \quad (III - 31)$$

Dans ce modèle, il est considéré que, l'adsorption sur la première couche et les couches qui ont suivi est identique à la condensation et réversiblement que la désorption est identique à l'évaporation. Si ce phénomène est caractérisé par la constante d'équilibre b , on peut écrire:

$$\frac{K_{a2}}{K_{d2}} = \frac{K_{a3}}{K_{d3}} = \dots = \frac{K_{an}}{K_{dn}} = b \quad (III - 32)$$

et

$$\frac{K_{a1}}{K_{d1}} = b_1 \quad (III - 33)$$

avec b et b_1 sont des coefficients d'adsorption respectivement pour les couches ≥ 1 et la couche d'ordre 0. On peut donc écrire :

$$\theta_1 = b_1 P \theta_0; \quad \theta_2 = b P \theta_1; \quad \theta_3 = b P \theta_2 \dots \dots \dots \theta_n = b P \theta_{n-1} \quad (III-34)$$

Nous posons $b P = x$ et $b_1 P = C x$, on obtient :

$$\theta_1 = C x \theta_0 \quad (III-35)$$

$$\theta_2 = x \theta_1 = C x^2 \theta_0 \quad (III-36)$$

$$\theta_3 = x \theta_2 = C x^3 \theta_0 \quad (III-37)$$

⋮

$$\theta_n = x \theta_{n-1} = C x^n \theta_0 \quad (III-38)$$

Si V est le volume totale adsorbé et V_m le volume adsorbé nécessaire pour former une monocouche sur toute la surface du solide.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{(0\theta_0 + 1\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) \times h}{(\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots) \times h} \quad (III - 39)$$

$$= \frac{(Cx\theta_0 + 2Cx^2\theta_0 + 3Cx^3\theta_0 + \dots)}{(\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots)} \quad (III - 40)$$

$$= \frac{(Cx\theta_0 + 2Cx^2\theta_0 + 3Cx^3\theta_0 + \dots)}{(\theta_0 + Cx\theta_0 + 2Cx^2\theta_0 + 3Cx^3\theta_0 + \dots)} \quad (III - 41)$$

Après simplification on obtient :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots)}{1 + Cx(1 + x + x^2 + \dots)} \quad (III - 42)$$

Le développement limité de $1 + x + x^2 + x^3 + \dots$ est égale à $1/(1-x)$ et le dérivé de $1/(1-x)$ vaut $1/(1-x)^2$.

La dernière équation prend la forme :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\frac{Cx}{(1-x)^2}}{1 + \frac{Cx}{(1-x)}} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} = \frac{Cx}{(1-x) \left[1 + \frac{Cx}{(1-x)} \right]} \quad (III - 43)$$

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

$$x = bP_0 = \frac{K_{a2}}{K_{d2}} P_0 = \frac{K_{a3}}{K_{d3}} P_0 = \dots = \frac{K_{ai}}{K_{di}} P_0 = 1 \quad (III - 44)$$

Donc

$$\frac{\frac{K_{ai} P}{K_{di}}}{\frac{K_{ai} P_0}{K_{di}}} = \frac{x}{1} \Rightarrow \frac{P}{P_0} = x \quad (III - 45)$$

La relation (III-43) après réarrangement, peut prendre la forme linéaire suivante :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{CV_m} \times x + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{III} - 46)$$

x exprime la pression relative ; $x = P/P_0$, la dernière relation devient :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{III} - 47)$$

La constante C est normalement supérieur à l'unité et il peut s'écrire :

$$C = \frac{b_1}{b_L} = \frac{\frac{k_{a1}}{k_{d1}}}{\frac{k_{ai}}{k_d}} = \frac{k_d}{k_{d1}} \quad (\text{III} - 48)$$

D'autre part ; $k_d = A e^{-L/RT}$ et $k_{d1} = A_1 e^{-E/RT}$, d'où L est la chaleur latente de vaporisation et E est l'énergie d'activation de désorption à partir de la surface.

Comme : $A \sim A_1 \Rightarrow C \simeq \exp \frac{(E-L)}{RT} \quad (\text{III} - 49)$

Le phénomène de physisorption est lié à la constante d'adsorption b_1 qui est supérieure à la constante de condensation b_L , ce qui conduit à l'adsorption à des pressions largement inférieure à la pression de vapeur saturante, P_0 .

La relation du BET (III-47) représente généralement de façon satisfaisante l'isotherme classique de type II, du moins pour des pressions relatives P/P_0 de l'ordre de 0,05 à 0,35. En dessous de 0,05 l'hétérogénéité de la surface intervient et en dessus de 0,35 on risque d'avoir des phénomènes de condensation capillaire.

De la valeur de C dépend la forme de l'isotherme, le "coude" étant d'autant plus marqué que C est grand.

Remarque : si C est très grand, l'adsorption prend place à des pressions largement inférieures à P_0 ; la condensation est donc négligeable et l'isotherme s'apparente alors au modèle de Langmuir.

III. 4. 4. Mesure de la surface (l'aire) spécifique S_g

La surface spécifique des solides est déterminée à partir d'isothermes de physisorption : V adsorbé à l'équilibre en fonction de la pression P d'adsorbat, plus généralement en fonction de P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. De ces isothermes, on tire la valeur de V_m le volume adsorbé nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur toute la surface. S_g , la surface par gramme de solide est lié à V_m par l'équation suivante :

$$S_g = \frac{N V_m a_m}{m V_M} \quad (\text{III - 50})$$

avec N le nombre d'Avogadro,

a_m la surface occupée par une molécule adsorbée,

V_M le volume d'une mole d'adsorbat mesuré dans les mêmes conditions que le volume adsorbé,

m la masse de solide catalyseur utilisé pour l'adsorption.

Si les volumes adsorbés sont mesurés dans les conditions normales de T et P (CNTP), la relation de l'aire spécifique devient :

$$S_g = \frac{V_m N a_m}{22400 m} \quad (\text{III - 51})$$

L'adsorbat utilisé est généralement l'azote, la température d'adsorption étant 77 K c'est-à-dire sa température d'ébullition sous pression atmosphérique (P^0), et a_m est égal à $0,162 \text{ nm}^2$.

Pour d'autres gaz les aires moléculaires sont :

Ar	à 77 K	$a_m = 13,8 \times 10^{-20}$	$\text{m}^2/\text{molécules}$
Kr	à 77 K	$a_m = 20,2 \times 10^{-20}$	$\text{m}^2/\text{molécules}$
Ethylène	à 77 K	$a_m = 22,6 \times 10^{-20}$	$\text{m}^2/\text{molécules}$
Ethane	à 77 K	$a_m = 22,7 \times 10^{-20}$	$\text{m}^2/\text{molécules}$
n-butane	à 273 K	$a_m = 44,4 \times 10^{-20}$	$\text{m}^2/\text{molécules}$

Chapitre IV : Catalyse

IV. 1- Notion de catalyseur

Un catalyseur est une substance qui, ajoutée en petites quantités dans le milieu réactionnel, accélère une réaction ou, parfois même, la rend cinétiquement possible à condition qu'elle le soit du point de vue thermodynamique. Théoriquement, le catalyseur est **régénéré** en fin de réaction et se trouve donc globalement **inchangé**.

Donc, le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être transformé définitif. Il se peut se transformer de façon transitoire dans le processus réactionnel puis totalement régénérer à la fin de la réaction. La présence du catalyseur dans le milieu réactionnel *ne modifie en rien l'enthalpie libre de la réaction considérée* et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de la réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse.

Remarque: Certaines substances ajoutées en très faibles quantités, peuvent avoir un effet d'*inhibition*, appelé parfois *catalyse négative*,

IV. 2- Classification des réactions catalysées

Une distinction classique est faite entre catalyse homogène, qui correspond au cas où le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse) et catalyseur hétérogène, qui correspond au cas où le processus catalytique a lieu à l'interface entre catalyseur (généralement solide) et la (ou les) phases contenant les réactifs et les produits.

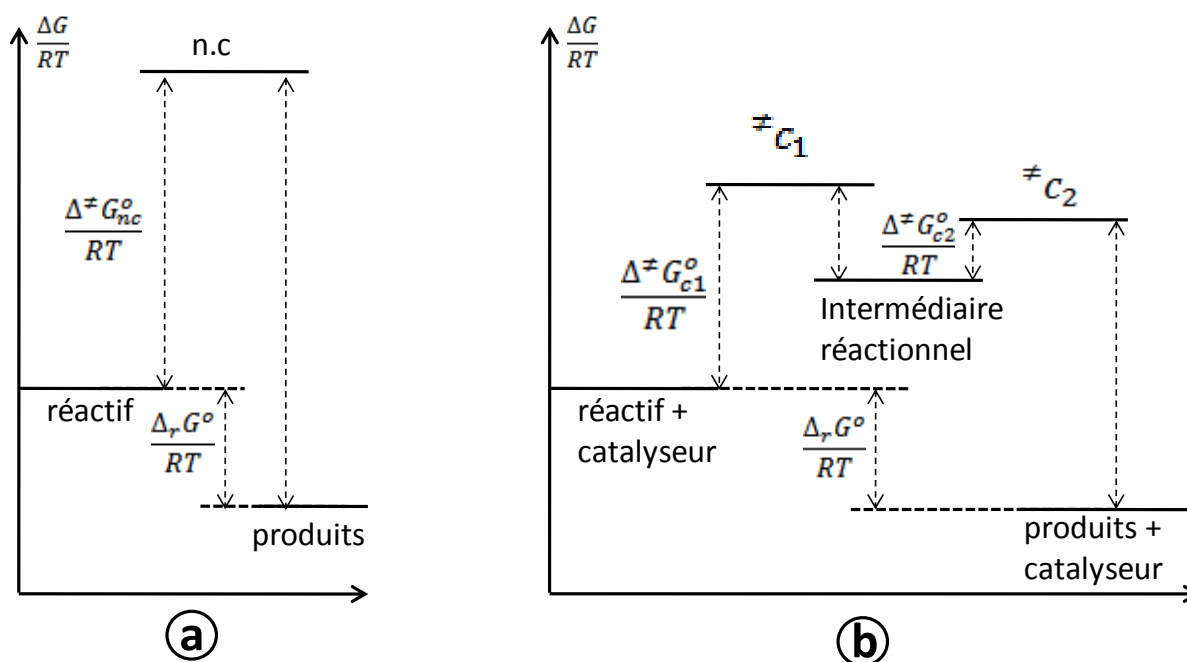


Fig. 1 : diagramme de comparaison des enthalpies libres dans une réaction monomoléculaire non catalysée (a) et dans la même réaction catalysée (b)

IV. 3- Mode d'action d'un catalyseur

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins *un réactif un intermédiaire* correspond à une voie *différente et plus rapide* que la réaction non catalysée. Cette intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et régénérer le catalyseur. Il s'agit donc d'une réaction en séquence *fermée*.

L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs *étapes difficiles* dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes *plus faciles*. Ceci se traduit généralement par *une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée*. De façon générale, l'effet catalytique est lié à une enthalpie libre d'activation du processus limitant plus faible que celle du processus limitant dans la réaction spontanée (fig.1).

IV. 4- Catalyse homogène et catalyse hétérogène

IV. 4-1 Catalyse homogène : en catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse). Le cycle catalytique (séquence fermée) fait intervenir des intermédiaires réactionnels, formés à partir du catalyseur et un réactif (au moins) et qui sont de nature différente selon le type de catalyse homogène envisagé. Ainsi :

- en catalyse acido-basique, il s'agit de carbocations ou de carbanions,
- en catalyse d'oxydoréduction d'ions intermédiaires très réactifs (généralement des ions-radicaux),
- en catalyse enzymatique de complexes résultant de l'interaction d'un réactif avec un site actif du catalyseur,
- en catalyse de réaction en chaîne (radicalaires) de radicaux libres très réactifs (catalyse "positive") ou peu réactifs (catalyse "négative"),
- enfin en catalyse de coordination de complexes de métaux de transition solubles.

Dans cette partie, nous allons aborder la catalyse hétérogène puisqu'elle dépend d'une manière étroite de la partie de surface étudiée précédemment. Dans la partie de surface, nous avons parlé surtout de l'adsorption physique, sur les solides, des liquides et des gaz.

IV. 4-2 Catalyse hétérogène : Dans cette catégorie, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit sur la surface du solide. C'est pourquoi les étapes chimiques du cycle catalytique prennent des dénominations spécifiques :

— **chimisorption** ou adsorption chimique pour la combinaison réactif(s) catalyseur (étape 1, figure 2)
;

- **réaction superficielle** pour la transformation des espèces chimisorbées (étape 2, figure 2) ;
- **désorption** du produit avec régénération du catalyseur (étape 3, figure 2).

En termes d'enthalpie, le processus catalytique en phase hétérogène, peut généralement être soumis aux étapes indiquées dans Figure 2.

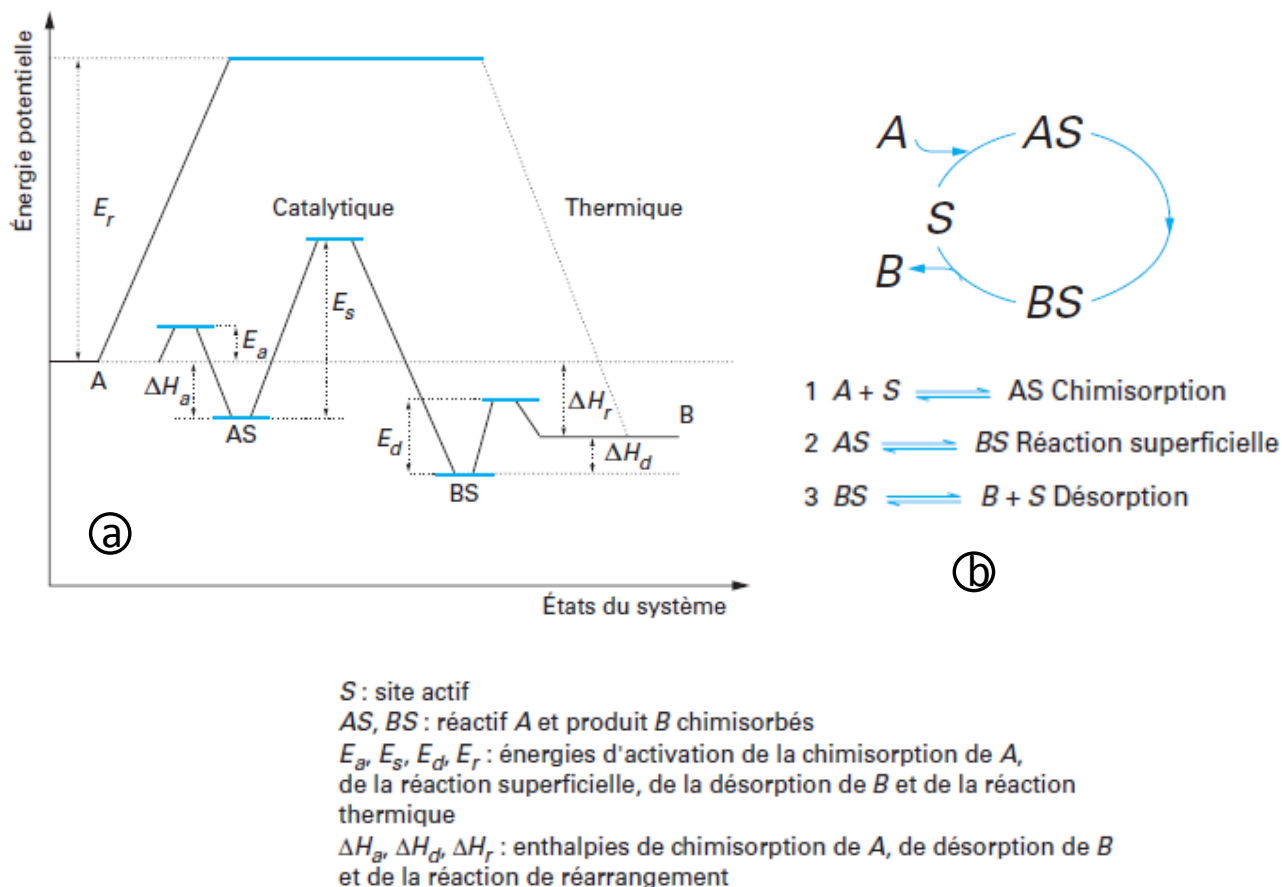


Fig. 2: Évolution de l'énergie potentielle du système réactionnel (a) et le cycle catalytique (b).

La chimisorption étant une véritable réaction chimique, seules certaines espèces présentes à la surface du solide catalyseur pourront, de façon adéquate, chimisorber les molécules de réactif ; ces espèces sont appelées **sites actifs**.

La vitesse de la réaction (ou l'activité du catalyseur) qui s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps (exemple : $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ au laboratoire ou $\text{t} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ dans l'industrie) sera donc d'autant plus grande que la surface du catalyseur et la densité des sites actifs sur cette surface seront grandes. Cela explique pourquoi les catalyseurs solides ont des surfaces spécifiques souvent très élevées allant de 50 à 1 000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Des surfaces aussi élevées ne peuvent être obtenues que par la création de **pores** au cours de la préparation, la surface externe des

particules les plus petites pouvant être utilisées sans s'agglomérer étant inférieure à une dizaine de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La plupart des catalyseurs sont donc des solides **poreux**.

IV. 5. Analyse du cycle catalytique

Soit la réaction de réarrangement $A \rightleftharpoons B$ en phase gazeuse catalysée par un solide **poreux**. Le cycle catalytique comporte les sept étapes consécutives schématisées dans la figure 3.

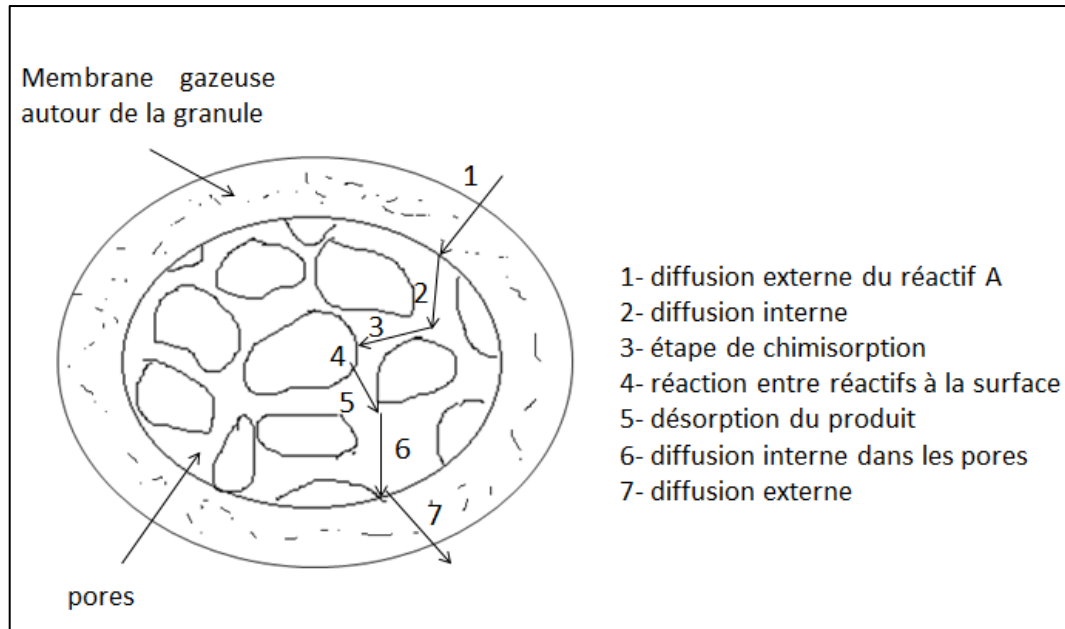


Fig. 3 : Étapes physiques (transport) et étapes chimiques du réarrangement de A en B sur un grain de catalyseur poreux

En régime permanent, les vitesses de toutes ces étapes élémentaires sont égales ; cette égalité peut être utilisée pour obtenir l'équation de vitesse globale en terme de température et de concentration dans la phase fluide

IV. 5. 1. Diffusion des réactifs et des produits

La diffusion tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Les molécules de réactif étant transformées à la surface du catalyseur, c'est sur cette surface que leur concentration sera la plus faible, et inversement pour les molécules de produit. Un courant de diffusion des molécules de réactif de la phase fluide vers la surface, et des molécules de produit de la surface vers la phase fluide, va donc s'établir. Généralement, la plupart des sites actifs sont localisés sur les parois des pores et la diffusion des molécules de réactif (et de produit) s'opère en deux étapes :

- **diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain :** En régime permanent, un gradient de concentration existe au voisinage du grain, l'épaisseur de la couche dans laquelle existent ces gradients dépendant des conditions hydrodynamiques. Selon la loi de Fick, le flux de réactif au travers de cette couche est proportionnel à la différence des concentrations C_b en phase fluide homogène et C_{ext} à la surface externe du catalyseur ;

- **diffusion interne dans les pores du catalyseur** : dans ce cas, le transport des molécules n'est plus seulement régi par les chocs entre molécules (diffusion moléculaire ou de Fick) comme dans le transport externe mais aussi par les chocs des molécules avec les parois des pores (diffusion de Knudsen). L'importance relative de ces mécanismes de diffusion dépend notamment de la taille des pores et de la pression de réactif. La résistance à la diffusion des molécules de réactif dans les pores et leur consommation sur les sites actifs de la surface de ces pores peuvent créer une différence entre les concentrations externe C_{ext} et interne C_{int} .

La diminution de concentration du réactif de la phase fluide vers le centre du grain dépend des valeurs relatives des constantes de vitesse de diffusion et de réaction.

- Si les constantes de vitesse de diffusion sont grandes devant la constante de vitesse de la réaction, il n'y aura aucun gradient de concentration. La transformation catalytique est limitée par l'acte chimique (**régime chimique**), les caractéristiques cinétiques (ordre de réaction, énergie d'activation) étant celles de celui-ci.
- Si au contraire, la constante de vitesse de la réaction est grande devant l'une ou l'autre des constantes de vitesse de diffusion, la transformation catalytique est limitée par la diffusion interne ou externe (**régime diffusionnel**).

IV. 5. 2. Étapes élémentaires de l'acte chimique

Les réactions autres que les réarrangements font souvent intervenir plus d'un réactif et/ou plus d'un produit. Ainsi, les réactions de condensations font intervenir des molécules de deux réactifs, les réactions inverses un seul type de molécules ($A + B \rightleftharpoons C$), les réactions de substitution deux types de molécules pour les étapes directe et inverse ($A + B \rightleftharpoons C + D$). Le cycle catalytique sera donc plus compliqué que celui montré en figure 2 b ; il pourra notamment comporter plusieurs étapes de chimisorption et de désorption.

IV. 5. 2. 1. Adsorption des réactifs (et désorption des produits)

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide, des molécules sont retenues par la surface du solide et le phénomène est appelé adsorption. On distingue deux modes d'adsorption.

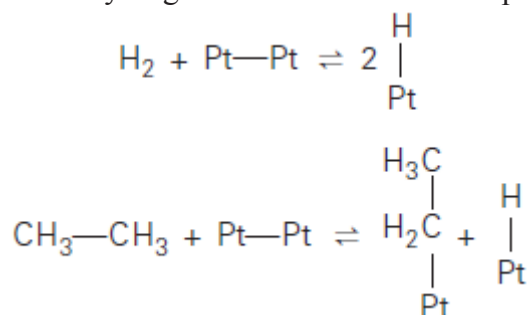
- **Adsorption physique ou physisorption** : il est décrit précédemment, elle correspond à un simple changement d'état : énergie de liaison molécules-surface de type Van der Waals ; chaleur d'adsorption faible, voisine pour les gaz de leur chaleur de liquéfaction ; absence de spécificité, formation possible de couches moléculaires superposées. Ce mode d'adsorption dans lequel les molécules adsorbées conservent leur identité chimique ne joue souvent qu'un rôle négligeable dans les réactions catalytiques.

- **Adsorption chimique ou chimisorption** : Il s'agit d'une véritable réaction chimique : il y a formation entre les molécules et les sites actifs de surface, de liaisons identiques à celles des liaisons chimiques dans les molécules. Ses caractéristiques sont donc identiques à celles des réactions : grande spécificité, chaleur d'adsorption et énergie d'activation élevées. La chimisorption est une étape essentielle de la réaction catalytique : l'adsorption chimique d'au moins l'un des réactifs est une condition nécessaire de l'activité catalytique.

Schématiquement, on distingue deux types de chimisorption selon que les molécules à adsorber sont saturées ou insaturées.

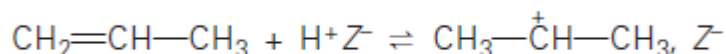
- Dans le premier cas, la chimisorption est **dissociative**, c'est-à-dire qu'elle se fait avec dissociation de la molécule, les fragments formant des liaisons avec les sites actifs de la surface.

Par exemple : la chimisorption de l'hydrogène ou des alcanes sur le platine :



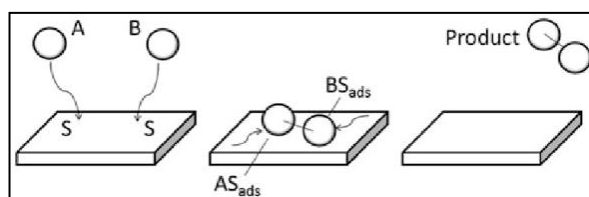
- Dans le deuxième cas, lorsque les molécules d'adsorbats sont insaturées, l'adsorption est **associative**.

Par exemple : adsorption du propène sur les sites protoniques d'une zéolithe acide Z^-H^+ :



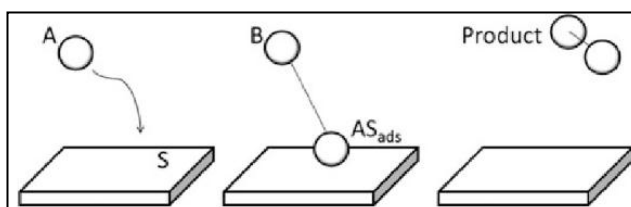
IV. 5. 2. 2. Réaction superficielle (transformation des espèces chimisorbées)

Le cas simple des réactions superficielles, monomoléculaires, est celui du réarrangement de l'espèce chimisorbée ($\text{AS} \rightleftharpoons \text{BS}$, figure 2 b). Pour les réactions bimoléculaires $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, la situation devient plus complexe et la réaction superficielle pourra faire intervenir :



— premier cas, les molécules de A et B chimisorbées, exemple : $\text{AS} + \text{BS} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{S}$ (équation de type Langmuir-Hinshelwood) ;

— ou deuxième cas, l'attaque d'une molécule chimisorbée (A ou B) par l'autre venant de la



phase fluide, exemple : $AS + B \rightleftharpoons CS$ (équation de type Eley Rideal).

Dans le premier cas, les molécules de A et B pourront être chimisorbées sur des sites différents (exemple sites acides et basiques dans le cas des réactions acido-basiques) ou sur des sites identiques (exemple sites métalliques en hydrogénation des alcènes).

La compréhension du mécanisme de la réaction superficielle nécessite l'identification précise des intermédiaires chimisorbés. Ces espèces étant très réactives, leur durée de vie est très brève et leur identification directe, par des méthodes analytiques, très difficile. Il faut d'ailleurs souligner que la mise en évidence d'espèces superficielles ne signifie pas nécessairement leur participation dans la réaction catalytique. Certaines d'entre elles sont de simples spectateurs.

IV. 6. Équations cinétiques des réactions de catalyse hétérogène

L'équation cinétique de la réaction $r = f(P_i)$ peut être établie sur la base d'un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire de la succession des étapes élémentaires du cycle catalytique comportant l'étape limitante.

IV. 6. 1. Vitesse des étapes élémentaires

IV. 6. 1. 1. Vitesses de chimisorption et de désorption

Soit la chimisorption **associative** de A pur, étudiée en absence de réaction :



La vitesse de l'étape directe (adsorption) est proportionnelle à la pression de A (P) et à la fraction de surface libre ($1 - \theta$), la vitesse de l'étape inverse (désorption) à la fraction de surface occupée par A ($\theta = \theta_A$) et la vitesse nette d'adsorption s'écrit :

$$r_a = k_a P(1 - \theta) - k_d \theta \quad (IV-2)$$

ou
$$k_a = k_{a0} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{et} \quad k_d = k_{d0} e^{\frac{-E_d}{RT}} \quad (IV-3)$$

avec E_a et E_d les énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption, k_{a0} et k_{d0} proportionnels à la concentration des sites actifs.

Pour une surface énergétiquement homogène (sites identiques), les énergies d'activation et l'enthalpie d'adsorption $-\Delta H_a = E_d - E_a$ sont indépendantes de la couverture de surface θ . À l'équilibre d'adsorption, r_a est nulle, ce qui conduit à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$\theta_{eq} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (IV-4)$$

avec K la constante de l'équilibre d'adsorption de A (ou constante d'adsorption)

$$K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{k_{a0}}{k_{d0}} e^{\frac{-\Delta H_a}{RT}} \quad (IV-5)$$

S'il y a adsorption compétitive de deux composés, A et B occupant respectivement une fraction de surface θ_A et θ_B , la fraction de surface couverte par A peut être déduit, à l'équilibre, comme suit :

$$r_{aA} = k_{aA} P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = r_{dA} = k_{dA} \theta_A \quad (\text{IV} - 6)$$

Il vient :

$$\theta_A = K_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B), \quad \text{avec} \quad K_A = k_{aA} / k_{dA} \quad (\text{IV} - 7)$$

$$\theta_A + \theta_B = (K_A P_A + K_B P_B) (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (\text{IV} - 8)$$

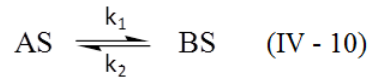
Après réarrangement on trouve :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} v \quad (\text{IV} - 9)$$

La surface est souvent **hétérogène** (sites énergétiquement différents) et E_a , E_d et $-\Delta H_a$ varient donc avec la couverture de surface. Les sites les plus actifs sont les premiers occupés et l'énergie d'activation correspondante est la plus faible : E_a augmente donc avec la couverture de surface θ et $-\Delta H_a$ diminue. Des hypothèses simples ont été faites sur l'évolution de ΔH_a avec θ donc sur la distribution énergétique de sites : ainsi l'isotherme de **Temkin** assume une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption ($-\Delta H_a$) avec θ , l'isotherme de **Freundlich** une diminution logarithmique.

IV. 6. 1. 2. Vitesse de la réaction de surface

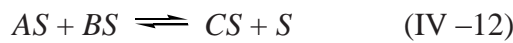
Pour une réaction monomoléculaire $A \rightleftharpoons B$, la réaction s'écrit :



sa vitesse étant égale à :

$$r_s = k_s \theta_A - k_s' \theta_B \quad (\text{IV} - 11)$$

Pour une réaction **bimoléculaire** telle que , la réaction superficielle peut faire intervenir les deux espèces chimisorbées (**mécanisme de Langmuir Hinshelwood**). Ces deux espèces peuvent être chimisorbées sur des sites identiques :



avec :

$$r_s = k_s \theta_A \theta_B - k_s' \theta_C (1 - \Sigma \theta_i) \quad (\text{IV} - 13)$$

Les deux espèces peuvent aussi être chimisorbées sur des sites différents 1 et 2 :



avec :

$$r_s = k_s \theta_{A1} \theta_{B2} - k_s' \theta_{C1} (1 - \Sigma \theta_{i2}) \quad (\text{IV} - 15)$$

Remarquons que dans les deux cas, la réaction superficielle ne peut se produire que si les sites d'adsorption sont adjacents ; les constantes de vitesse contiennent donc non plus la concentration totale en sites, mais la concentration en paires de sites adjacents.

La réaction superficielle peut aussi ne faire intervenir qu'une des espèces A ou B chimisorbées, l'autre venant de la phase gaz :



avec

$$r_s = k_s \theta_A P_B - k'_s \theta_C \quad (IV-17)$$

IV. 6. 1. 3. Équation de la vitesse de la réaction

À l'état stationnaire, la vitesse de la réaction r est égale à la vitesse de chacune des étapes élémentaires. Par exemple pour la réaction :



$$r = r_a = r_s = r_d \quad (IV-19)$$

Les fractions de surface couverte par les diverses espèces θ peuvent être exprimées en fonction des pressions partielles d'actifs P_i à partir de cette égalité. L'équation de vitesse résultante $r = f(P_i)$ est complexe, faisant intervenir toutes les constantes de vitesse et d'équilibre.

Le problème se simplifie si, comme c'est fréquemment le cas, la vitesse de réaction est contrôlée par une des étapes élémentaires (**étape cinétiquement limitante**). Cela signifie que les constantes de vitesse de cette étape réversible sont beaucoup plus petites que celles des autres étapes, la conséquence étant que les autres étapes peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées.

Exemple 1. Réaction monomoléculaire $A \rightleftharpoons B$

Réaction de surface cinétiquement limitante

$$r = r_a = r_s = r_d = k_s \theta_A - k'_s \theta_B \quad (IV-20)$$

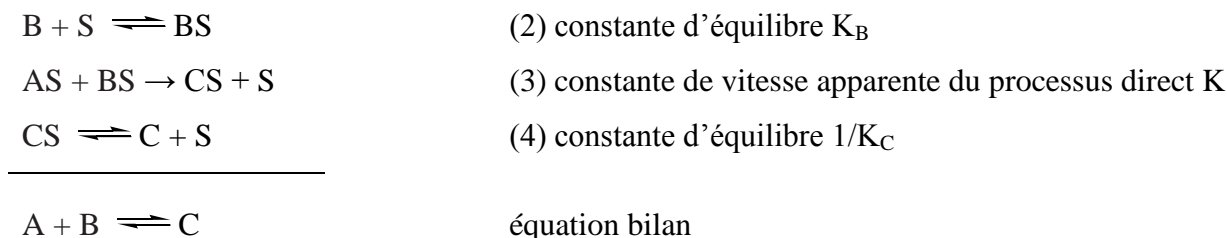
Les étapes d'adsorption et désorption étant pratiquement équilibrées, les fractions de surface occupées par A et par B ainsi que la vitesse de la réaction s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \\ \theta_B &= \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \end{aligned} \right\} \Rightarrow r = \frac{k_s K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} - \frac{k'_s K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (IV-21)$$

Exemple 2. Réaction bimoléculaire $A + B \rightleftharpoons C$

Considérant cette réaction en accord avec le model de Langmuir Hinshelwood, la transformation chimique a lieu entre les espèces adsorbées. Le mécanisme s'écrit:





On remarquera l'apparition d'un site libre dans le processus direct de l'étape de surface (3). En effet, dans le model d'adsorption de Langmuir, chaque espèce adsorbée n'occupe qu'un seul site. Ce site libre est nécessaire pour vérifier un bilan global nul sur la quantité de sites libres, comme le vérifie l'équation bilan.

Dans ce cas simple de mécanisme où la réaction inverse est négligeable, la vitesse de réaction est alors celle du processus direct de l'étape 3 ; r_3 .

$$r_3 = K \theta_A \theta_B \quad (\text{IV -22})$$

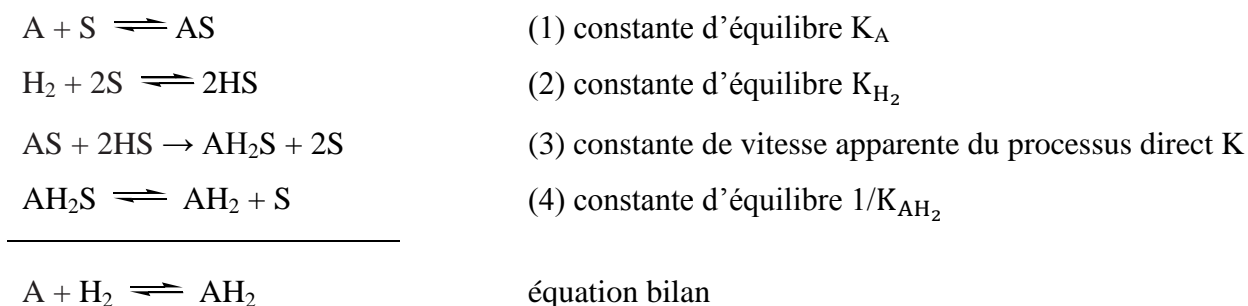
En explicitant, selon le model d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement en fonction des pressions partielles en réactifs et produits dans l'expression précédente, la vitesse s'écrit formellement en fonction des pressions partielles :

$$\theta_A = 1 - \theta_B - \theta_C \quad \text{et} \quad \theta_B = 1 - \theta_A - \theta_C \quad (\text{IV -23})$$

$$r = \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (\text{IV - 24})$$

IV. 6. 3. Cas d'une espèce à adsorption dissociative

C'est le cas par exemple des réactions d'hydrogénation où un réactif A (un hydrocarbure insaturé) s'adsorbe moléculairement alors que le dihydrogène donne lieu à une adsorption dissociative. Le mécanisme suivant peut être proposé :



La vitesse s'écrit alors (processus issu d'un triple site occupé par une espèce A et deux espèces H) :

$$r = k \theta_A \theta_H^2 \quad (\text{IV -25})$$

Les constantes d'équilibre d'adsorption de A et H_2 vérifient :

$$K_A = \frac{\theta_A}{\theta_* P_A} \quad \text{et} \quad K_{H_2} = \frac{\theta_H^2}{\theta_*^2 P_{H_2}}, \quad \theta_* \text{ représente ici des sites vacants accessibles}$$

En négligeant l'adsorption faible de AH_2 ($\theta_{AH_2} = 0$), le bilan des taux de recouvrement s'écrit :

$$\theta_A + \theta_H + \theta_* = 1 \quad (\text{IV -26})$$

de ces trois dernières relations, on tire l'expression des taux de recouvrement θ_A et θ_H , d'où celle de la vitesse :

$$r = k \frac{K_A P_A K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_A P_A + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^3} \quad (\text{IV - 27})$$

Remarque : Ce mécanisme est cohérent avec l'observation expérimentale courante d'un ordre 1 par rapport à l'hydrogène. Le processus trimoléculaire de l'équation (3) est cependant douteux et d'autres mécanismes peuvent être invoqués, ne faisant intervenir que des processus bimoléculaires (AS avec HS pour donner AHS puis AHS avec HS pour donner AH_2S).

IV. 7. Quelques propriétés et méthodes de caractérisation des catalyseurs

Classification des catalyseurs

Pour examiner les propriétés des catalyseurs, il est commode de classer les phases actives en grandes classes, chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées, on trouve ainsi :

- les métaux ;
- les semiconducteurs, oxydes, sulfures ou autres ions supportés ;
- les oxydes isolants, acides ou basiques.

Les métaux et semi-conducteurs sont actifs dans les réactions **d'oxydoréduction**. Leur action catalytique peut être liée à un rôle de réservoir d'électrons qu'ils peuvent fournir ou retirer aux réactifs. Les **isolants** qui catalysent des réactions généralement attribuables aux acides ou aux bases en catalyse homogène : isomérisation, déshydratation, craquage, etc. L'action catalytique est liée aux **propriétés acido-basiques** de leur surface.

Cette classification est trop générale pour guider le choix de catalyseurs optimaux pour une réaction donnée, les activités dépendant beaucoup du catalyseur choisi en raison notamment des stabilités très différentes des intermédiaires chimisorbés sur les catalyseurs d'une même catégorie. Par ailleurs, la qualité des catalyseurs ne se résume pas à leur activité ; leur sélectivité, leur stabilité doivent également être considérées. Enfin, les deux catégories de solides (conducteurs et isolants) sont très fréquemment associées dans les catalyseurs industriels : ainsi des composés très coûteux tels que les métaux nobles sont généralement dispersés sur des solides isolants, le caractère **bifonctionnel** du

catalyseur obtenu pouvant être essentiel à la catalyse de la réaction considérée (exemple : hydro-isomérisation, hydrocraquage d'hydrocarbures).

IV. 8. Méthodes de caractérisation

Il est nécessaire, surtout, de connaître la **texture des catalyseurs** (surface spécifique, porosité).

(a) - Mesure de la surface spécifique :

La surface spécifique est le rapport surface/masse du catalyseur ; elle est exprimée en m^2/g . Pour les catalyseurs industriels, elle varie de quelques mètres carrés par gramme à quelques centaines de mètres carrés par gramme. La méthode (B.E.T) est décrite précédemment.

(b) Détermination du volume poreux

La surface interne d'un grain de catalyseur poreux est très supérieure à sa surface externe. Les grandeurs fondamentales sont :

— **le volume poreux total** (en cm^3/g) :

Le volume poreux peut également être tiré des isothermes d'adsorption ;

$$V_p = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} = \frac{\varepsilon}{\rho_a} \quad (\text{IV} - 28)$$

avec ε fraction vide du grain,

ρ_s masse volumique du solide massif,

ρ_a sa masse volumique apparente ;

(ρ_s et ρ_a sont déterminées par pycnométrie à l'hélium et au mercure respectivement) ;

— **la répartition poreuse :**

Elle est obtenue par traitement des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote, et par la porosimétrie à mercure pour les solides macroporeux.

$$\frac{dV}{dr} = f(r) \quad (\text{IV} - 29)$$

avec r rayon de pore supposé cylindrique.

On fait la distinction entre solides *microporeux* ($r < 1 \text{ nm}$), *mésoporeux* ($1 \text{ nm} < r < 25 \text{ nm}$), et *macroporeux* ($r > 25 \text{ nm}$). Lorsqu'un solide présente des micropores et des macropores, on dit qu'il a une répartition poreuse *bimodale*.

Exercices d'application

Ex. 01. L'eau pure monte de 8,87 cm dans un tube capillaire pour atteindre l'équilibre. Dans les mêmes conditions et en utilisant le même capillaire, le mercure (Hg) descend de 3,67 cm. Calculer la tension superficielle de Hg et le rayon du tube capillaire, sachant que, la masse volumique de l'eau est de 1 g/cm^3 , celle de Hg est de $13,6 \text{ g/cm}^3$. La tension superficielle de l'eau est de 72,25 dyne/cm et l'angle de contact est considérée nul dans les deux cas.

Ex. 02. L'acétone s'étale sur le verre. Calculer sa tension superficielle sachant qu'il monte de 2,52 cm dans un tube capillaire de 0,47 mm de diamètre. A 20 °C, la masse volumique de l'acétone est de $0,7899 \text{ g cm}^{-3}$.

Ex. 03. On considère deux liquides L_1 (γ_1 , d_1) et L_2 (γ_2 , d_2) où γ et d représentent la tension superficielle et la masse volumique respectivement. Les deux liquides montent à des hauteurs h_1 et h_2 et forment des angles θ_1 et θ_2 respectivement avec la paroi d'un tube capillaire de rayon r .

1- Donner la relation entre h_1 , h_2 , γ_1 , γ_2 , d_1 , d_2 , θ_1 , et θ_2 .

2- Pour le même angle et la même ascension des deux liquides dans le tube capillaire, calculer la tension superficielle du liquide L_2 ($d_2 = 0,88 \text{ g/cm}^3$), si le liquide L_1 est de l'eau ($\gamma_1 = 72,8 \text{ dyne/cm}$, $d_1 = 1 \text{ g/cm}^3$).

Ex. 04. A 20°C , la tension superficielle du toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) vaut $28,43 \text{ dyne/cm}$ et sa densité est de $0,86694 \text{ g cm}^{-3}$. Calculer son parachor.

Ex. 05. La tension superficielle d'une solution aqueuse de savon est de $66,4 \text{ g s}^{-2}$. Quelle est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une bulle de 5 cm de diamètre fabriquée à l'aide de cette solution ?

Ex. 06. A 15°C , la tension superficielle d'Hg liquide en contact avec l'air est de 487 dyne/cm . Calculer la surpression dans un capillaire de 1 mm de diamètre, son extrémité immergée dans un bain d'Hg. ($r \approx R$).

Ex. 07. On étale de l'heptane (C_7H_{16}) sur $0,5 \text{ m}^2$ d'eau. La tension superficielle de l'eau mesurée à 25°C , s'abaisse de $0,5 \text{ g s}^{-2}$. En supposant que le film qui se forme est monomoléculaire de type gazeux, calculer la masse de l'heptane étalé.

Ex. 08. Une goutte de $0,05 \text{ cm}^3$ d'une solution d'un acide gras est déposée à la surface de l'eau pure. Cette solution est préparée par la dissolution de 50 mg de l'acide gras dans 100 ml de benzène. Après la déposition de la goutte, le benzène s'évapore en laissant une couche monomoléculaire sur la surface de l'eau.

Si l'acide gras est l'acide stéarique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, la surface recouverte est $S_1 = 116 \text{ cm}^2$.

Si l'acide gras est l'acide cérotique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$, la surface recouverte est $S_2 = 95 \text{ cm}^2$.

a) Calculer l'aire occupée par une molécule de chaque acide.

b) Calculer l'épaisseur de la couche superficielle formée sachant que sa densité est la même que celle de l'acide à l'état pur, c'est-à-dire, $0,86 \text{ g cm}^{-3}$ pour l'acide stéarique et $0,84 \text{ g cm}^{-3}$ pour l'acide cérotique,

Ex. 09. A 20°C , les tensions superficielles de l'eau et de l'hexane valent respectivement $72,8 \text{ dyne/cm}$ et $18,4 \text{ dyne/cm}$ et la tension interfaciale hexane-eau est de $51,1 \text{ dyne/cm}$.

a) calculer le travail d'adhésion de l'hexane sur l'eau et son travail de cohésion.

b) déterminer le coefficient d'étalement de l'hexane sur l'eau. que peut-on en déduire ?

Ex. 10. Calculer la variation de d'énergie de Gibbs créée par l'augmentation de l'aire d'une surface de benzène de 1 m^2 à 25°C sachant que la tension superficielle de ce liquide est de $28,23 \text{ dyne/cm}$ à cette température et que la pression du système ne varie pas.

Ex. 11. Les mesures de tension superficielle d'une série de solution de butanol dans l'eau à 20°C donnent les résultats suivants :

C / [M]	0,000	0,105	0,211	0,433	0,854
$\gamma / (\text{g s}^{-2})$	72,84	56,03	48,08	40,48	28,57

- Calculer l'excès surfacique de butanol d'une solution 0,25 M.
- Déterminer l'épaisseur de l'interface.
- Calculer l'aire occupé par une molécule de butanol.
- Estimer la longueur équivalente (l) d'une molécule de butanol sachant que sa masse volumique est de $0,8098 \text{ g cm}^{-3}$ à cette température.

Ex. 12. A 20°C et 1 atm , 1 cm^3 d'eau se disperse en gouttelettes d'un diamètre de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Calculer l'augmentation d'enthalpie libre des gouttelettes fines par rapport à l'état initial sachant que la tension superficielle de l'eau vaut $72,8 \text{ g s}^{-2}$.

Ex. 13. L'expression de la tension superficielle γ_L (mJ/m^2) d'un liquide L en fonction de la température T, à la pression atmosphérique $p = 10^5 \text{ Pa}$ est donné par :

$$\gamma_L = -\frac{(T - 260)^2}{500} + 100$$

Déterminer :

- la température critique T_c de ce liquide.
- la température de solidification T_s de ce liquide.

La relation précédente n'est valable que dans le domaine d'existence de la phase liquide.

Ex. 14. La relation de la tension superficielle suivante est donnée par B. Szyskowski pour les acides gras :

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

Pour trois acides gras à 20°C , les constantes a et b sont :

<u>Le nom de l'acide</u>	<u>a (dyne/cm)</u>	<u>b (L/mol)</u>
Acide propionique	29,8	6,07
Acide butyrique	29,8	19,64
Acide caproïque	29,8	232,7

1- calculer la concentration superficielle Γ des trois acides pour les concentrations volumiques suivantes : 0,01 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 mol/L

2- calculer la concentration superficielle maximale Γ_{\max} de chaque acide.

Ex. 15.

L'adsorption d'un composé sur une surface solide obéit à la relation de freundlich dont les valeurs des constantes sont : $K = 6,8$ et $n = 0,5$. Les concentrations sont exprimées en mmol/ml et la quantité adsorbée en mmol/g de l'adsorbant.

Calculer la concentration du soluté à l'équilibre (C_e) pour 10 g du solide dans 100 ml de la solution, la concentration initiale C_0 est de 0,1 mol/litre.

Ex. 16.

Dans une expérience, l'adsorption d'un composé sur le charbon actif est trouvée en accord avec l'isotherme de Langmuir. Les constantes de la relation sont : $K = 2,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litre}$ et $\Gamma_{\max} = 4,2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{mmol}$.

Calculer la concentration à l'équilibre pour un système de 5 g du charbon actif dans 200 ml d'une solution de concentration de 0,2 mol/l.

Ex. 17.

A 20 °C et dans 200 ml de la solution, l'adsorption de l'acide acétique sur le charbon actif a donné les résultats du tableau suivant :

C_0 , concentration initiale	0.503	0.252	0.126	0.0628	0.0314	0.0157
C_e , concentration à l'équilibre	0.404	0.202	0.0899	0.0347	0.0113	0.0033
m, masse du charbon utilisée	3.96	3.94	4.00	4.12	4.04	4.00

Quel est l'isotherme d'adsorption qui décrit cette adsorption ?

Ex. 18.

A 20 °C et dans 1L d'une solution aqueuse, l'adsorption de l'acide oxalique sur l'alumine a donné les résultats suivants :

C_0 , concentration initiale	1	0.5	0.25	0.15	0.07
C_e , concentration à l'équilibre	0.8	0.367	0.14	0.08	0.02

La quantité d'alumine utilisée à chaque fois est 4g, quel est l'isotherme d'adsorption qui convient pour cette adsorption ?

Ex. 19.

Le volume de CO adsorbé à 0 °C sur le charbon actif en fonction de pression P est donné par le tableau suivant :

P (mmHg)	100	200	300	400	500	600	700
V (ml/g)	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

Montrer que ces valeurs vérifient la théorie d'adsorption de Langmuir c'est-à-dire une adsorption en monocouche.

Supposant que la théorie est vérifiée, $V_m = 113.6 \text{ ml/g}$ et $b = 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}$. Calculer la surface spécifique de ce charbon sachant que la valeur de l'aire d'encombrement superficiel σ de la molécule de CO est égale à 0.18 nm^2 .

Ex. 20.

L'adsorption de dioxyde de carbone sur la surface de 5g d'un solide obéit à la théorie de Langmuir. Il est trouvé que le volume correspond à la couche monomoléculaire est de 400 ml. Calculer la surface spécifique de ce solide sachant que la densité de CO_2 liquide (à 0 °C) vaut $1,9767 \text{ g/cm}^3$.

Ex. 21.

L'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène à 100 °C donne les résultats du tableau suivant. Le volume adsorbé V (en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) en fonction de la pression P (en mmHg) est mesuré dans les conditions normales de température et de pression, CNTP.

$V (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.0355	0.0392	0.0427	0.0468	0.0513
$P (\text{mmHg})$	0.100	0.316	1.00	3.160	10.000

- Quel est le modèle d'isotherme qui représente cette adsorption.
- Déterminer le volume maximal adsorbé et la surface spécifique de ce solide si la section du gaz d'hydrogène est de $0,15 \text{ nm}^2$.

Ex. 22.

Le volume d'azote adsorbé à sa température d'ébullition normale 77 °K par un solide, en fonction de la pression relative P/P^0 , est consigné dans le tableau suivant :

$\frac{P}{P^0}$	0,025	0,05	0,06	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40
$V (\text{ml/g})$	23,95	27,50	28,30	29,70	30,80	35,80	41,40	48,50

- 1- Tracer l'isotherme $V = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$. En déduire la théorie qui décrit cette adsorption.
- 2- Déterminer la valeur des constantes de cette isotherme. En déduire la valeur de l'air S de la surface spécifique du solide.

Références

- C. K. W. Friedli, *Chimie générale pour ingénieur*, Presse polytechniques et universitaires normandes CH-1015 Lausanne, 2002.
- B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, Fifth Edition, McGraw-Hill, 2001.

- G. Scacchi., M. Bouchy, J-F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, *Cinétique et catalyse* (2° Éd.), Tec & Doc Lavoisier, 2011.
- C. E. Chtour, Physicochimie des surfaces, Tome 1 : *Les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide dans les solutions aqueuses*, OPU 2004.
- A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^{ème} édition, John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- S. KENOUCHE, *Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène, cours et applications*, Polycopié de cours, Université de Biskra, 2016.
- K. S. Birdi, Handbook of Surface and Colloid Chemistry, 2 ed, CRC Press LLC, 2003.
- G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Faucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Technique & Documentation, 1996.
- B. Gilot, R. Guiraud, *Cinétique et catalyse hétérogène*, Ellipses Edition Marketing, 2004.
- J. F. Le Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Editions TECHNIP, 1978.

- د. نصر الحايك، مدخل الى كيمياء السطوح "Apulée" Edition 1990.