

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
Université de Relizane
Faculté des Sciences et Technologie
Département de génie des procédés



Polycopié « Cours et exercices Phénomènes de surface et catalyse hétérogène »

3^{ème} année licence

Option : Génie des procédés

Présenté par : Dr Baba Ahmed Abderrazzak

Année Universitaire 2022/ 2023

Introduction

Le contenu de ce polycopié regroupe le programme enseigné dans la troisième année licence de l'université de Rélizane. Il est rédigé sous forme de cours détaillés et des exercices résolus.

Ce polycopié de cours se veut avant tout introductif, dans la mesure où les connaissances exposées sont du niveau du premier cycle universitaire. Il s'apparente à un manuel d'initiation ayant pour vocation la présentation des notions fondamentales et des fondements théoriques des phénomènes de surface. Conscient de garder un caractère pédagogique, toutes les notions abordées dans ce polycopié sont strictement conformes au programme.

Par ailleurs, ces notes de cours sont réparties en cinq chapitres. Le premier chapitre traite les notions fondamentales des phénomènes de surface, à l'instar de la tension superficielle, Relation de Gibbs ; mesure de l'aire moléculaire ; étude Physico-chimique de la tensioactivité : Adhésion et cohésion et autres.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des gaz à l'interface solide-gaz: Types d'adsorption ; Etude thermodynamique ; Chaleur d'adsorption ; Equilibres de physisorption.

Dans le troisième chapitre, nous avons mis en avant une étude détaillée à l'étude des équilibres de chimisorption des gaz : les isothermes de la chimisorption. et à la description des modèles d'adsorption : Langmuir, Temkin, Freundlich.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'Introduction et généralités sur les catalyseurs.

Nous aborderons dans le dernier chapitre la cinétique des réactions en catalyse hétérogène : Mécanismes et modèles.

Sommaire

Introduction	01
Chapitre 1 : Interface liquide-gaz, Tension superficielle	05
Introduction aux phénomènes de surface	06
I.1-Tension superficielle : Notion de tension superficielle	07
I.2-Constante de la tension superficielle	07
I. 3-Aspect énergétique	08
I.4-Les fonctions thermodynamiques relatives à la surface	09
I.4.1-Variation de la tension superficielle avec la température	09
I.4.2-Relations de la tension superficielle avec la concentration	11
I.5- Conséquences de la tension superficielle	12
I.6- Mécanisme de l'adsorption positive	13
I.7-Relation de Gibbs	15
I.8- Mesure de l'aire moléculaire	17
I.9- Abaissement de tension superficielle dans le cas des faibles concentrations	18
(solutions diluées)	
I.10-Energie d'adhésion et de Cohésion de deux Liquides	19
I.11-Mouillage et angle de contact	20
I.12-Calcul de l'énergie de surface	23
I.13- Energie superficielle critique	24
I.14- Mouillage	25
I.15- Mesures de tensions superficielles	26
Chapitre II	28
II.1-Définition	29
II.2- Chaleur d'adsorption	33
II.3 -Mesure de chaleur d'adsorption	34
II.4-Adsorption des gaz : Types d'adsorptions	35
II.5-Etude Thermodynamique	37
II.6-Phénomènes d'hystérésis : Porosité	38
II.7-loi de Kelvin, volume poreux	38
Chapitre III : Equilibres de chimisorption des gaz	42

III.1-Modèle de HILL : variance d'un système	43
III.2-Les isothermes d'adsorption	44
III.3-Equilibres de chimisorption des gaz	45
III.3.1-Modèles de Langmuir	45
III.3.2-Isotherme de Freundlich	47
III.3.3-Modèle de Freundlich	48
III.3.4- Modèles de Temkin	49
Chapitre IV : Introduction et généralités sur les catalyseurs	51
IV.1- Catalyseur	52
IV.2- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels	53
IV.3- L'activité catalytique	54
IV.4-La sélectivité	55
IV.5- Stabilité	55
IV.6- Morphologie	55
IV.7- Résistance thermique	56
IV.8-Régénérabilité	56
IV.9-Reproductibilité	56
IV.10- La durée de vie	56
IV.11-Caractérisations, classification	57
IV.12- Estimer qu'un catalyseur est bon	58
IV.13. Intérêt économique	58
IV.14. La catalyse homogène	59
Chapitre V : Cinétique des réactions en catalyse hétérogène	62
V.1-Mécanismes réactionnels	63
V.2- Notions sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogène	67
CHAPITRE VI : EXERCICES	78
CORRECTION DES QUELQUES EXERCICES	88
Références	96

Chapitre I : Interface liquide-gaz, Tension superficielle

Introduction aux phénomènes de surface

L'étude des surfaces revêt une importance particulière car tout corps liquide ou solide, interagit avec le milieu ambiant, à travers la surface qui le délimite on définit cette surface comme la partie « extérieur » de ce liquide ou solide ; de ce fait, les atomes se trouvant à la surface du solide ou du liquide présentent une coordination moins complète que ceux situés au coeur du système ; ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifiques leurs études jouent un grand rôle en : pétrochimie, biologie, catalyse hétérogène et en électronique.

En fait, seules quelques couches atomiques superficielles jouent un rôle en physicochimie des surfaces ; cette épaisseur de surface qui nous intéresse ne dépasse pas la vingtaine d'Angstrom.

I.1-Tension superficielle : Notion de tension superficielle

Définition : Appelée tension de surface ou énergie d'interface ou bien encore énergie de surface la tension superficielle est une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (entre un solide ou un liquide et un gaz). La tension entre des milieux identiques: deux solides, deux liquides, ou également entre un liquide et un solide est généralement appelée: la tension interfaciale.

Les phénomènes d'interfaces sont dus aux forces intermoléculaires. Il s'agit d'interaction (attractions et/ou répulsion) de type de Van der Waals. L'interface est une surface de contact entre deux milieux différents. La création d'une interface entre deux milieux est toujours accompagnée d'une consommation d'énergie. Cette énergie de surface est égale à l'aire de la surface multipliée par une quantité appelé tension de surface ou encore tension superficielle.

C'est donc cette force, la tension superficielle, qui permet à la goutte d'eau de ne pas s'étaler sur une feuille, ou à certains insectes de marcher sur l'eau, ou bien encore qui permet cette forme bombée de l'eau dans un verre à ras bord avec la notion de capillarité.



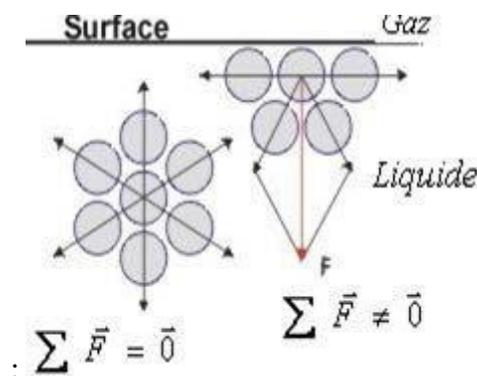
Unité de mesure de la tension superficielle

L'unité de mesure de la tension superficielle est le newton par mètre ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) qui est équivalent aux joules par mètre carré ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) qui est l'unité d'énergie de surface (ou dyne/cm).

La tension superficielle est la force qu'il faut appliquer à un liquide pour provoquer l'extension de sa surface. On peut définir l'énergie d'interface comme un surplus d'énergie chimique lorsque les molécules de surface se trouvent à l'intérieur du liquide.

I.2-Constante de la tension superficielle

Soit une molécule (A) à l'intérieur du liquide. La résultante des forces d'attraction subies par la molécule (A) est en moyenne nulle.



$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ \Sigma F = 0 \end{array}$$

Au contraire, pour les molécules (B) situées à l'interface du liquide, elles sont soumises à des forces d'attraction dont la résultante n'est pas nulle :

$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ \Sigma F \neq 0 \end{array}$$

Pour amener la molécule (A) à la surface, c'est-à-dire augmenter la surface, il faut fournir un

travail.

Toute augmentation de surface ($\delta S'$) nécessite une énergie extérieure (δE), tel que :

$$\delta W \equiv \delta E = \gamma \cdot \delta S'$$

Le coefficient de proportionnalité (γ) toujours positif, est appelé coefficient de tension superficielle. la tension superficielle est exprimée en unité M.K.S.A: J/m^2 ou N/m et en unité C.G.S : $dyne/cm$ ou erg/cm^2 .

La **tension superficielle** γ est un phénomène [physico-chimique](#) lié aux [interactions moléculaires](#) d'un [fluide](#). Elle résulte de l'augmentation de l'énergie à sa surface qui en augmente localement la [cohésion](#).

Dans le tableau ci-dessous, nous portons quelques valeurs de la tension superficielle de certains liquides dans le cas d'une interface liquide-air :

Liquide	Température (C°)	$\gamma(N/m) \times 10^{-2}$
alcool éthylique	20	2.23
huile d'olive	20	3.20
glycérine	20	6.31
eau	0	7.56
eau	20	7.28
eau	100	5.89
eau savonneuse	20	2.50
mercure	20	46.50

I. 3-Aspect énergétique

Point de vue microscopique

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

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

I.4-Les fonctions thermodynamiques relatives à la surface

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

I.4.1-Variation de la tension superficielle avec la température

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

a. Relation Générale

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

$$dG = -S dT + \gamma dA \quad (1) \quad \text{d'où : } (\delta G)/(\delta T)_A = -S \quad (2) \quad , \quad (\delta \gamma / \delta T)_T = \gamma \quad (3)$$

On montre de même que :

$$-(\delta S)/(\delta A)_T = (\delta \gamma)/(\delta T)_A \quad (4)$$

Et en différenciant par rapport à la relation 1 de Gibbs ; il vient :

$$G = H - TS \quad (5)$$

$$(\delta G)/(\delta A)_T = (\delta H)/(\delta A)_T - (\delta S)/(\delta A)_T \quad (6)$$

$$\text{Soit, en combinant les autres relations on obtient : } (\delta \gamma)/(\delta T) = - (\delta H)/(\delta A)_T \quad (7)$$

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

; la pente est négative et permet de déduire l'enthalpie par unité de surface. Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température. Aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné, la tension superficielle est mesurée sous la pression de vapeur saturante. La fonction est linéaire pour de nombreuses substances, presque jusqu'à la température critique (à laquelle la tension superficielle s'annule à la suite de la disparition de la différence de comportement entre le liquide et la vapeur).

Tableau 2: Tension superficielles en de quelques liquides purs à différentes températures

Liquide	0 (°C)	20 (°C)	40(°C)	60(°C)	80(°C)	100(°C)
Eau	75.64	72.8	69.56	66.18	62.61	58.85
Benzène	31.60	28.90	26.30	23.70	21.30	
Toluène	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39

Ce tableau montre un détail intéressant en ce qui concerne l'eau : sa tension superficielle est nettement supérieure à celle des autres constituants. La structure de la molécule qui comprend un moment dipolaire élevé entraîne des interactions molécules relativement fortes (liaisons de Van Der Waals). Ces interactions intermoléculaires entraînent l'existence d'une tension superficielle forte. Il existe un certain nombre de relations empiriques qui indiquent la variation de la tension de surface γ en fonction de la température.

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température. Aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné, la tension superficielle est mesurée sous

la pression de vapeur saturante. La fonction est linéaire pour de nombreuses substances, presque jusqu'à la température critique (à laquelle la tension superficielle s'annule à la suite de la disparition de la différence de comportement entre le liquide et la vapeur.

I.4.2-Relations de la tension superficielle avec la concentration

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

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

Exemple : H₂O + NaCl

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

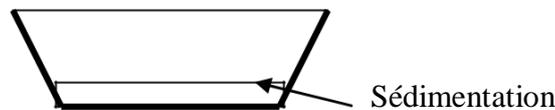


Fig.1 : Accumulation du soluté au fond de la solution Sédimentation

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

Exemple : eau + isopropanol

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

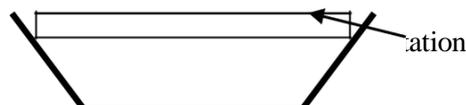


Fig.2 : Accumulation du soluté a la surface du liquide: Flottation

I.5- Conséquences de la tension superficielle

1. Différence de pression à travers un film superficiel (Loi de Laplace)

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

La loi de Laplace permet de calculer la différence $P_i - P_e = \Delta p$ en fonction de R et de γ . Si on augmente le rayon R de la goutte de dR , son volume augmente de $S \cdot dr = 4\pi R^2 dR$, où S est la surface de la goutte.

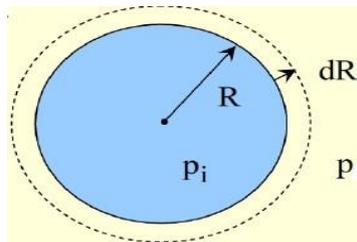


Fig.3 : Bulle de gaz au sein d'un liquide

Travail des forces de pression au cours de cette opération : $dW_e = -P_e 4\pi R^2 dR$

$$dW_i = P_i 4\pi R^2 dR$$

Le travail total est donc : $dW = (P_i - P_e) 4\pi R^2 dR$

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

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

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

Il s'ensuit :

$$\Delta p = P_i - P_e = \frac{2 \gamma}{R}$$

La surpression Δp est une fonction inverse du rayon de la goutte.

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

2. Application : Bulle de savon

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

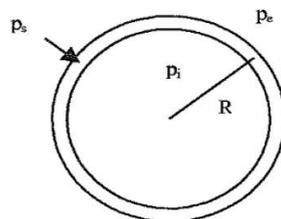


Fig. 4: Bulle de savon

$$\Delta p = P_i - P_e = \frac{2 \gamma}{R}$$

Si R augmente, $P_i - P_e$ diminue : la pression est plus grande dans une petite bulle que dans une grande. En conséquence, si on met deux bulles en contact, la plus petite va se dégonfler dans la plus grande.

I.6- Mécanisme de l'adsorption positive

Les substances qui possèdent un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelées « **tension actives** ». Généralement, les molécules de ces substances sont constituées d'une partie hydrophobe (qui n'a pas d'affinité pour l'eau) et donc lipophile qui tend à sortir de la solution, et d'une partie hydrophile située à l'une des extrémités de la molécule et qui permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau ces molécules sont dites amphiphiles.

A l'intérieur de l'eau, l'ensemble de la molécule (parties hydrophobe et hydrophile) semble

s'accommoder de l'environnement en molécules d'eau, à la surface seule la partie polaire (groupement fonctionnel) est en contact avec l'eau, la chaîne hydrocarbonée qui est hydrophobe émergé car elle n'a pas d'affinité pour l'eau. Son groupement hydrophile est en quelque sorte piégé à la surface parce que sa situation énergétique est la plus favorable l'énergie libre de la molécule est donc minimale. Les molécules tendront donc à s'accumuler en surface en position verticale.

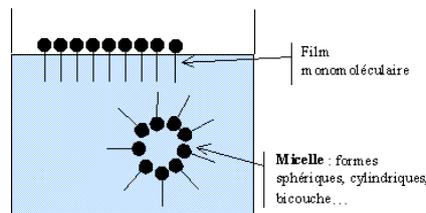


Fig.5 : Répartition en surface des composés tensioactifs

Tous les tensioactifs ont une structure commune :

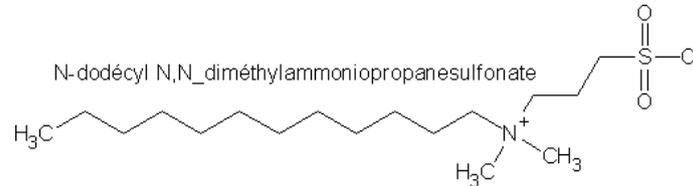
- Une tête hydrophile
- Une queue lipophile

La molécule est dite amphiphile ; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis à vis d'un solvant donné. La tête polaire, chargée ou non, est hydrophile ; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement associés (eau, glycérol, hydrazine...). L'interaction solvant / tête hydrophile est de nature électrostatique (liaisons hydrogène...). La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est hydrophobe ou plutôt lipophile. L'interaction queue lipophile / solvant sont faibles (type force de dispersion de London). L'hydrophilie peut l'emporter sur la lipophilie et vice versa ; c'est pour cela que l'on définit la **HLB** qui est la **balance hydrophile lipophile**. Certains auteurs parlent pour atteindre un but recherché de **HLB requis**. On distingue quatre classes de tensioactifs :

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

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

• **Amphotères** :



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



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

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

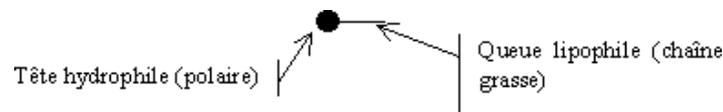


Fig.6 : Représentation conventionnelle d'un tensioactif.

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

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

I.7-Relation de Gibbs

Considérons une substance organique, le soluté donnant une adsorption positive, en solution aqueuse, soit n_1 le nombre de molécules de soluté, et n_2 nombre de moles de solvant (eau). Cette solution présente une surface (A) et une tension superficielle (γ), l'énergie libre de la surface est donnée à pression et température constante par :

$$G = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2$$

n_1 : nombre de mole de soluté, n_2 : nombre de mole du solvant, μ_1, μ_2 : potentiels chimique

de (1) et (2). Une différenciation de cette équation donne :

$$dG = n_1 \cdot d\mu_1 + dn_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + dn_2 \cdot \mu_2 + A d\gamma + \gamma da$$

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

$$n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + A d\gamma = 0 \Rightarrow -(n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2) = A$$

$$d\gamma = -n_1 \cdot d\mu_1 / A - n_2 \cdot d\mu_2 / A$$

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

$$\langle \Gamma \rangle. d\gamma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2$$

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

$$n_2 = 0, \text{ donc } d\gamma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1$$

Par définition : $\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1$ avec a_1 activité.

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 = RT da_1/a_1 \text{ D'où } d\gamma = -\Gamma RT da_1/a_1 \Rightarrow \Gamma = -(a_1/RT) \cdot d\gamma/a_1$$

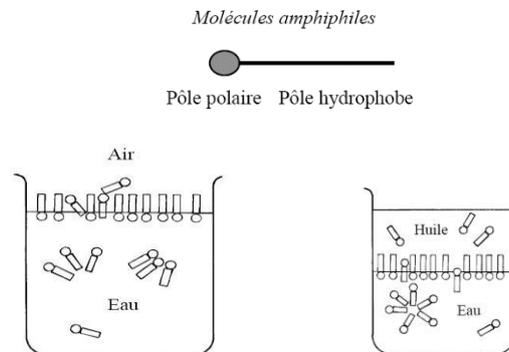
Si la solution est très diluée $a = C$ (activité = concentration). $\Gamma = -(C/RT) \cdot d\gamma/dC$

Isotherme de Gibbs : Où la substitution de l'activité par la concentration molaire suppose un comportement d'une solution idéale. Cette dernière équation est la forme la plus utilisée de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. Lorsque la phase β est un gaz ou l'air, l'équation exprime la concentration du soluté à la surface liquide en termes de variation de la tension de surface en fonction de la composition. La mesure expérimentale de la tension de surface d'un liquide en fonction de la de la concentration en soluté à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface Γ présent à la surface liquide. La concentration d'excès de surface Γ représente une quantité algébrique i qui peut être positive ou négative. Par exemple, Γ est négative pour les électrolytes communs comme le NaCl à l'interface air-eau ce qui signifie que la concentration en ions à la surface est inférieure à celle dans le massique. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs, Γ est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure

à celle du massique.

Exemple : Interfaces liquides

• Films solubles



L'adsorption d'une substance amphiphile à la surface s'exprime quantitativement par l'équation de Gibbs:

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

Où : Γ = concentration de surface (excès de concentration du corps dissous par unité de surface relativement à sa concentration à l'intérieur de la solution) ; R : constante des gaz = $8.32 \cdot 10^7$ erg/K ; T = température absolue ; $d\gamma/d \ln C$ = variation de la tension superficielle par rapport au ln de la concentration.

Si on porte en fonction de la concentration pour les membres successifs de la même série homologue contenant n, (n+1), (n+2) etc..... atomes de carbone on obtient une série courbes ayant la même valeur maximale de la concentration superficielle (Γ) correspond un état ou la surface est complètement saturée de molécules de soluté.

I.8- Mesure de l'aire moléculaire

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

$$A = 1 / \Gamma_{\max}$$

A : étant l'aire molaire

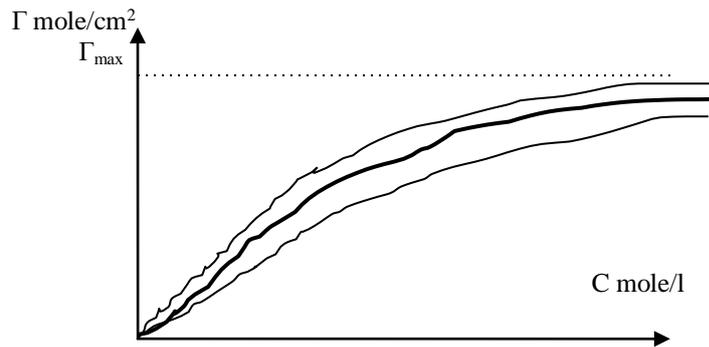


Fig.3: Variation de la concentration superficielle en fonction de la concentration

$$a = 1 / (\Gamma_{\max} \cdot N)$$

a : l'aire moléculaire , $a (\text{Å}^2) = 10^{16} / (\Gamma_{\max} \cdot N)$ Ou N est le nombre d'Avogadro $= 6.023 \cdot 10^{23}$

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

I.9- Abaissement de tension superficielle dans le cas des faibles concentrations (solutions diluées)

➤ Règle de Traube

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

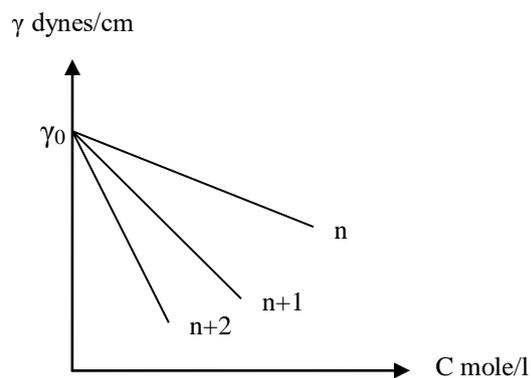


Fig.4: Variation la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution

On constate que pour les faibles concentrations γ est proportionnelle à la concentration

de la substance ajoutée.

Traube a proposé alors la formule empirique : $\gamma - \gamma_0 = BC$

γ_0 : tension superficielle de l'eau ; B : une caractéristique du solvant ; C : concentration molaire de la solution ; γ : tension superficielle de cette solution

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

I.10-Energie d'adhésion et de Cohésion de deux Liquides

-Interactions interfaciales

Les substances qui ont une grande activité interfaciale ont une grande importance industrielle.

Certains additifs augmentent la mouillabilité de la surface d'un solide par l'eau, d'autres rendent une surface totalement hydrophobe.

Interface Liquide-Liquide:

Une interface liquide (A)-liquide (B) d'aire ΔS possède une énergie : $\Delta E = \gamma_{AB} \cdot \Delta S$

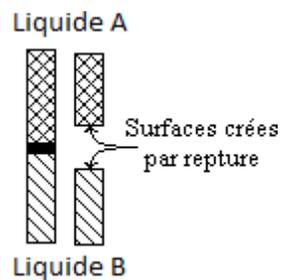
Cette tension interraciale est d'autant plus grande que les liquides A et B sont moins miscibles, c'est à dire que les liaisons intermoléculaires A B sont moins fortes ; le cas correspond à la miscibilité parfaite.

$\gamma_{AB} = 0$ Energie d'adhésion de deux liquides

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

intermoléculaires (liaisons "physiques" faibles). Energie potentielle d'interaction : **Le travail d'adhésion** entre deux liquides non miscibles est: * l'énergie requise pour séparer 1 unité de surface de l'interface entre les deux liquides en deux surfaces liquide-vapeur

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer deux liquides sur une surface de 1 m². Ce faisant, on diminue l'interface de 1 m² et on crée 1 m² d'interface liquide – gaz pour chacun des liquides A et B. Au point de vue dimensionnel, c'est le quotient d'une énergie par une surface.



Le travail d'adhésion est équivalent à : $W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \Rightarrow W_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

Cette même relation reste valable dans le cas du travail de cohésion d'un liquide pur, car il représente le travail de ce liquide avec lui même.

$$W_{AA} = \gamma_A + \gamma_A - 0 \Rightarrow \mathbf{W_c = 2 \cdot \gamma_A = 2 \cdot \gamma_L}$$

I.11-Mouillage et angle de contact

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

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

1 - Observations

- Dans un tube de verre étroit (tube à essai), l'interface air liquide est bombée vers le bas : la

surface forme un ménisque concave ; de plus, l'eau s'élève le long des parois.

• L'eau monte aussi le long des fibres d'une feuille de papier trempée dans un verre d'eau. Il peut donc avoir ascension de l'eau, malgré les forces de gravité.

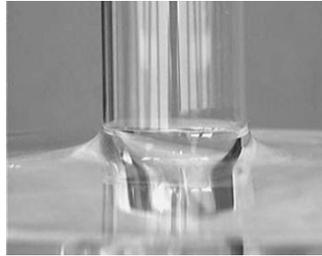
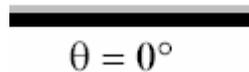


Fig.5 : Ascension de l'eau

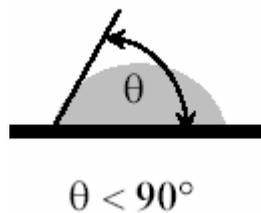
2 - Interprétation

Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut :



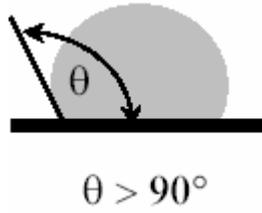
Soit s'étaler, on dit que le **liquide mouille parfaitement** le solide.

On peut caractériser le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact θ , encore appelé angle de raccordement ou angle de mouillage.

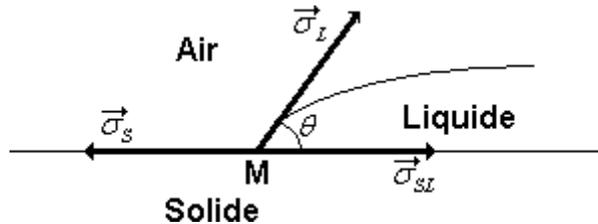


Cet angle est construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide. Soit former une lentille, avec deux cas de figure : → $\theta < 90^\circ$: le liquide **mouille imparfaitement** le solide.

→ $\theta > 90^\circ$: le liquide **ne mouille pas** le solide



Considérant en effet l'équilibre d'une goutte liquide posée sur une surface horizontale du solide. La figure montre bien l'existence des trois (03) phases.



L'équilibre du point M s'écrit (composantes horizontales des forces superficielles) :

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \Rightarrow \gamma_s - \gamma_{sL} = \gamma_L \cos\theta \Rightarrow \cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sL}) / \gamma_L$$

Le travail d'adhésion peut s'écrire : $W_{sL} = \gamma_L(1 + \cos\theta)$

On voit que plus l'angle θ est petit, plus le travail d'adhésion est grand. On considère les cas suivants :

- $\theta = 0^\circ$, $W_{sL} = 2\gamma_L = W_L$: le travail d'adhésion est égal au travail de cohésion du liquide. C'est le cas extrême de l'équilibre qui correspond à un étalement complet du liquide. La condition $W_{sL} = W_L$ est le cas limite du mouillement parfait. A priori, le mouillement est parfait si $W_{sL} \geq W_L$.

- $\theta = 180^\circ$, $W_{sL} = 0$: le travail d'adhésion est nul. Le mouillement est nul. $0 < \theta < 90^\circ$ (aigu) à un mouillement bon mais non parfait.

- $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (obtus) à un mouillement mauvais mais non nul.

Dans le tableau ci-dessous, sont énumérées quelques valeurs de l'angle de contact.

Interface	Angle de contact ϑ
eau-verre	0°
mercure-verre	140°
eau-paraffine	107°
eau-acier	90°
eau-bois	0°

I.12-Calcul de l'énergie de surface

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

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

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

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

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

L'équilibre de la goutte se traduit par :

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

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}$$

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

Tableau: Valeurs de l'angle de contact de l'eau à température ambiante

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

I.13- Energie superficielle critique

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

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

➤ Quelles sont les liaisons qui interviennent?

On qualifie ainsi l'ensemble des forces qui s'établissent entre l'adhésif et la surface du solide.

Plusieurs explications existent, sans que l'on puisse généraliser l'une ou l'autre de celles ci.

✓ Théorie mécanique.

L'adhésion a longtemps été considérée comme étant un simple problème mécanique, la

solidité du joint résultant de la pénétration de l'adhésif dans les aspérités de la surface solide.

Explique une partie de l'adhésion.

Théorie électrique

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

✓ **Théorie chimique**

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

✓ **Théorie de la diffusion**

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

✓ **Théorie thermodynamique**

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

I.14- Mouillage

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

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

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

1. Mouillage par immersion :

Le solide est complètement immergé dans le liquide et l'interface liquide – air reste inchangée, on définit ainsi le travail d'immersion : Si $\gamma_{sv} > \gamma_{ls} \Rightarrow \theta < 90^\circ$ (mouillage instantané).

2. Mouillage par adhésion

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

3. Mouillage par adhésion

Le mouillage est influencé par l'addition d'une substance tensio-active, le but est alors d'augmenter l'efficacité du mouillage en diminuant on mieux en annulant l'angle de contact. L'étalement est donc facilité par l'adhésion liquide-solide et sera gêné par la cohésion liquide-liquide.

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

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

I.15- Mesures de tensions superficielles

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

-Méthode du capillaire

En première approximation, le phénomène d'ascension capillaire peut être compris en utilisant l'équation de Young et Laplace. Lorsqu'on plonge un tube cylindrique de petit diamètre ouvert

aux deux extrémités, dans un liquide on observe une différence de niveau entre la colonne du liquide et le réservoir extérieur. Cette différence de niveau est appelée hauteur d'ascension capillaire notée « h »

Les mesures sont d'autant plus précises que les hauteurs d'élévation sont importantes et que la température est constante. On pourra étalonner le tube capillaire en tension superficielle à l'aide des liquides de tension superficielle connue. Ce qui permet de déterminer rapidement la tension superficielle pour n'importe quel autre liquide en mesurant la hauteur d'élévation dans le tube. Cette méthode dépend des valeurs relatives des forces de cohésion entre les molécules du liquide elles-mêmes et les forces d'adhésion entre le liquide et les parois du tube.

Ces forces déterminent si cet angle de raccordement que fait le liquide avec les parois du tube. Si $\theta < 90^\circ$ on dit le liquide mouille la surface. Il forme alors un ménisque concave. $\theta > 90^\circ$ correspond par contre, à un ménisque convexe.

Chapitre II

Introduction

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

L'adsorption : c'est quoi ? L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure 6. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

L'adsorption : ça sert à quoi ?

L'adsorption peut être le principe de base de procédés de séparation.

Deux objectifs principaux peuvent être poursuivis : le fractionnement d'un mélange comportant des fractions importantes de constituants adsorbables ou la purification d'un mélange contenant quelques constituants adsorbables en faible quantité.

Remarque : Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

II.1-Définition

Le phénomène d'adsorption est à chaque fois qu'un gaz est en contact avec une surface solide. L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les molécules de la phase gazeuse sont alors plus au moins retenues par les atomes superficiels du solide et se concentrent, en conséquence, à sa surface. L'adsorption a pour conséquence la diminution de l'énergie libre de surface du solide, car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus.

Le solide est appelé **adsorbant** et la substance qui s'adsorbe est **l'adsorbat** que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

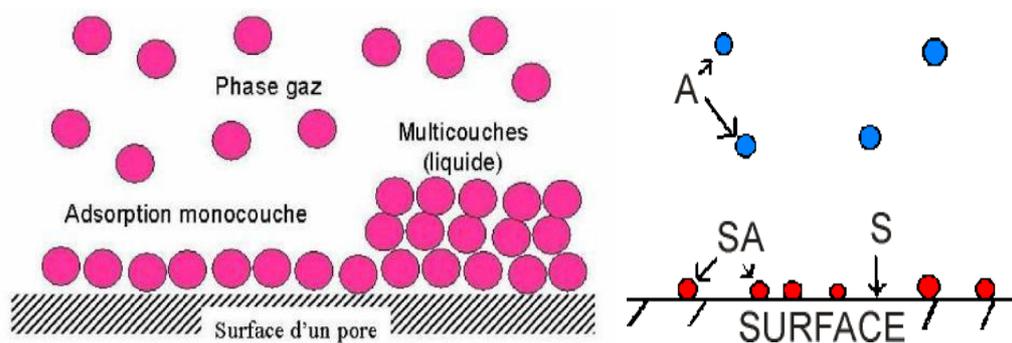


Fig.6 : Phénomène d'adsorption : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.

✓ Interactions Solide-Molécule

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

- soit par une *liaison chimique forte*, du même type que celle qui unit l'hydrogène à l'oxygène dans l'eau;
- soit par une *liaison physique plus faible* qui ne modifie pas la nature chimique de la molécule.

On parle de forces de Van der Waals.

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

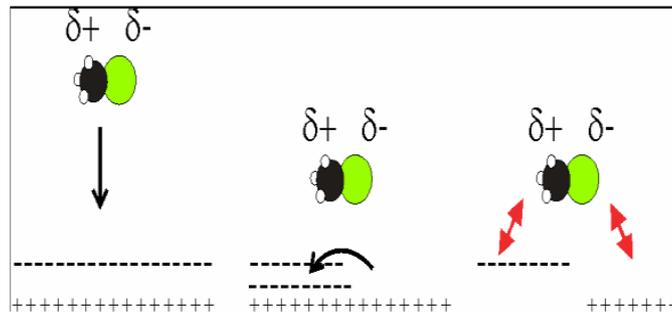


Fig.7 : Interactions Solide-Molécule

✓Nature des forces d'attraction

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

-Forces de Van der Waals et phénomènes de surface

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

-Forces de Keesom : effets d'orientation

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

-Forces de Debye

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

-Forces de London ou forces de dispersion

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

-Forces de répulsion

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

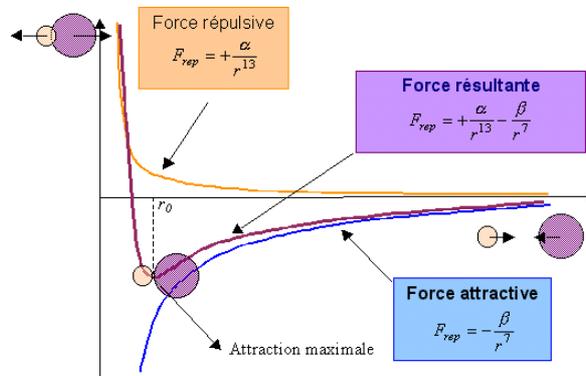


Fig.8 : Potentiels d'interaction entre deux molécules en fonction de leur distance

-Forces chimiques entre les molécules en phase gazeuse et surface solide

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

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

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

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

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

II.2- Chaleur d'adsorption

La chaleur d'adsorption, qui est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique), peut être mesurée par calorimétrie, ou déterminées indirectement, au moyen d'isothermes mesurées à différentes températures.

Quel que soit le type d'adsorption, le processus est toujours exothermique (ΔH négatif). Ce fait est en accord avec les prévisions thermodynamiques. Considérons un système composé d'une surface solide propre en contact avec un gaz. S'il y a adsorption spontanée du gaz, l'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie ($\Delta S < 0$). Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre ($\Delta G < 0$), on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique. $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques.

$$\ln P = \frac{Q_a}{RT} + C'$$

La quantité a Q peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de log P en fonction de 1/T (voir figure 8). La chaleur d'adsorption, a Q qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la **chaleur différentielle d'adsorption**.

Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

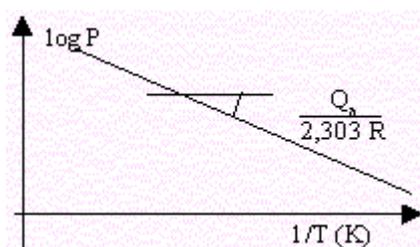


Fig.8 : Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

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

$$\theta = \frac{\text{Nombre de molécules adsorbées}}{\text{Nombre de maximal de molécules pouvant être adsorbées}}$$

La chaleur d'adsorption par mole, ${}_a\Delta H$ correspond à l'adsorption d'une mole de gaz sur une quantité de solide telle que l'adsorption donne a mole de gaz par gramme de solide :

$$\Delta H_a = \int_0^a Q_a dT$$

II.3 -Mesure de chaleur d'adsorption

1-Mesure de la chaleur d'adsorption par calorimétrie

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

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

Pour un processus d'adsorption isotherme, de dn moles, d'adsorbat, il sera accompagné par un dégagement de chaleur.

2. Utilisation des calorimètres adiabatiques

Le calorimètre adiabatique consiste en un récipient suspendu par des cordes en nylon dans une enceinte sous un vide poussé, la température du calorimètre est mesurée par une résistance en platine et contrôlée par un chauffage électrique enveloppant le calorimètre, l'adsorbant est

introduit dans le calorimètre à l'aide des tubes capillaires, les pertes calorifiques sont compensées par des résistances électriques, la température du calorimètre doit être constante avec une précision de 0.001°C. L'adsorbant introduit doit être bien préparé et dégazé à 300°C. Après l'introduction de l'adsorbat, l'adsorption dégazera de la chaleur, on mesure cette chaleur tout en tenant compte se faisant des capacités calorifiques du calorimètre, de l'adsorbant et de tous les accessoires.

3. Autres méthodes de mesures

-Méthode statique

Généralement, ces calorimètres fonctionnent en mesures différentielles, ils comportent deux compartiments contenant tous les deux la solution. Dans l'un des compartiments est casée une ampoule en verre renfermant le solide sec et dégazé et dans l'autre est casée une ampoule vide. On dégaze dans le vide un fil conducteur de tungstène, puis on le fait parcourir par un courant continu, on mesure sa résistance. Ensuite on fait arriver de faibles quantités de gaz à étudier, le fil s'échauffe en adsorbant le gaz, ce qui fait varier sa résistance.

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

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

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

II.4-Adsorption des gaz : Types d'adsorptions

Selon la nature des forces entrant en jeu dans les phénomènes d'adsorption, on peut distinguer deux classes :

- **Adsorption physique**, où les forces sont **les liaisons de Van Der Waals**. Cette adsorption correspond en général à une énergie d'adsorption relativement faible.

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que **les forces de Van der Waals**.

Physisorption : Forces de van der Waals , $\Delta H_{ad} = 10 \text{ kJ/mol}$, Interactions à longue distance , Pas de modification de liaisons chimiques (sans modification de la structure moléculaire) et est parfaitement réversible. , Adsorption multicouches possible.

Des adsorbants comme le silicagel peuvent adsorber l'humidité ambiante pour assécher une atmosphère :



• **Adsorption chimique**, où les forces mises en jeu sont des liaisons plus énergiques, atomiques ou ioniques. L'adsorption chimique est en général plus exothermique.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- **La rapidité** dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.

- **Une chaleur d'adsorption** sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

- **Une réversibilité** relativement facile et une absence de spécificité. Adsorption chimique (ou chimisorption) C'est une adsorption du type chimique, est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole.

La chimisorption se caractérise par :

-Un **équilibre** long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

-Une **augmentation** de la quantité de matière adsorbée avec la température.

-Une **chaleur dégagée** durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

-La **non-réversibilité**.

-Une **spécificité** marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

On distingue aussi l'adsorption réversible et l'adsorption irréversible. La première, contrairement à la seconde, aboutit à un équilibre qui peut être déplacé par modification de la température et de la concentration de la substance adsorbée. La plupart des adsorptions chimiques et toutes les adsorptions physiques sont réversibles.

Formation de nouvelles liaisons chimiques (il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat) le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible.

, $\Delta H_{ad} \cong 100-200$ kJ/mol , différents sites d'adsorption ,Couche mono moléculaire au plus

-On s'intéresse à la quantité de molécules adsorbées, par chimisorption ou par physisorption, à l'équilibre, en fonction de la pression p , à T constante:isothermes d'adsorption.

Isotherme d'adsorption :

L'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toutes les valeurs de p comprises entre 0 et p (pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T).

II.5-Etude Thermodynamique

D'un point du vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable :

La variation d'enthalpie libre du système est **négative**. De manière globale, l'adsorbant n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption et sa variation **d'entropie est négligeable** tandis que l'adsorbat se structure à la surface du solide et **sa variation d'entropie est négative**.

De plus, l'adsorption est un **phénomène exothermique** : la variation **d'enthalpie du système est négative**. Cette enthalpie est généralement décomposée selon deux termes : un terme de sorption (adsorption ou désorption suivant l'opération étudiée) des molécules d'adsorbat sur la surface solide et un terme de condensation de ces mêmes molécules après adsorption (ou évaporation à la désorption).

II.6-Phénomènes d'hystérésis : Porosité

Qu'est-ce qu'un pore ?

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

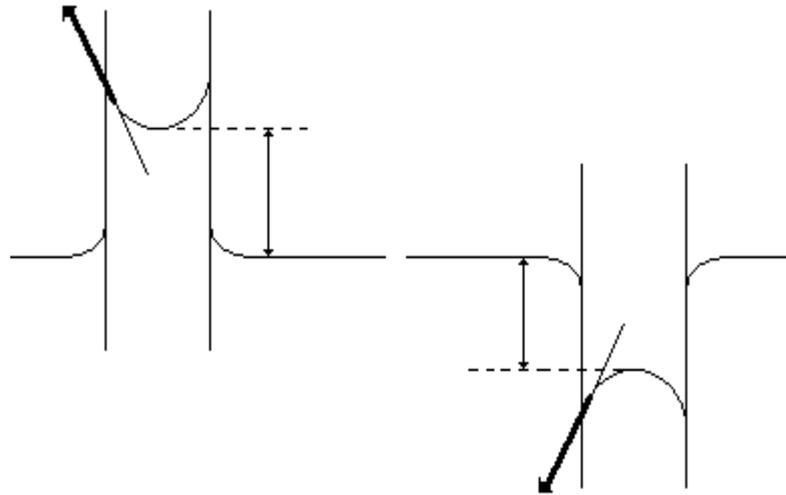
On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

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

Avec un appareil de mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz on peut déterminer les micropores et les mésopores. Avec le porosimètre à mercure, on peut déterminer des pores de 2 nm à 1 μm . Enfin, on définira la texture : qui est l'arrangement géométrique des particules et des pores dans un grain.

II.7-loi de Kelvin, volume poreux

Soit un tube, dont la mouillabilité est définie par un angle θ . Mis en contact avec un liquide, ce tube exerce sur lui une attraction qui le fait monter, en cas de bon mouillement, ou descendre en cas de mauvais mouillement. De façon tout à fait comparable à la formule $\Delta F = \gamma \cdot \alpha \cdot \cos\theta$, l'attraction exercée par le tube sur le liquide intérieur du tube est donnée : $\Delta F = \gamma \cdot 2\pi \cdot r \cdot \cos\theta$
Où (r) est le rayon intérieur du tube.



Ascension capillaire : a) bon mouillement, $h > 0$. b) mauvais mouillement, $h < 0$

L'équilibre n'est obtenu que lorsque cette force est équilibrée par le poids de la colonne

liquide, c'est - à - dire : $P = h \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g$

Où (g) est l'intensité de la pesanteur, (ρ) est la masse volumique du liquide, ($h \cdot \pi \cdot r^2$) est le volume de la colonne liquide en négligeant les ménisques. En égalant (ΔF) et (P), on trouve :

$\gamma = h \cdot r \cdot \rho \cdot g / (2 \cos \theta)$: Loi de Jurin

Remarque :

- Si le tube est parfaitement mouillable (verre très propre et eau), on a $\theta = 0^\circ$ et :
 $\gamma = h \cdot r \cdot \rho \cdot g / 2$
- Si le tube est rigoureusement non mouillable (verre très propre et mercure), $\theta = 180^\circ$:
 $\gamma = -h \cdot r \cdot \rho \cdot g / 2$

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

- Cette méthode, bien que statique, est entachée d'imprécision, car on connaît mal le rayon du tube. De plus le nettoyage parfait est très difficile à obtenir.
- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.
- $\theta=0$ et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.

- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type de pores.
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

-Loi de Kelvin, volume poreux

Un liquide en équilibre avec sa vapeur possède la même température, le même potentiel chimique et la même pression (pression de vapeur saturante, notée P_0).

Ceci est valable dans le cas d'une surface plane $r \rightarrow \infty$.

La question qu'on peut se poser : comment évolue la pression de cette vapeur dans le cas où r est fini ? par exemple, une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur. Nous allons considérer le cas d'une goutte liquide, de forme sphérique ayant un rayon r . Nous travaillerons à température constante.

$$\ln P/P_0 = -2 \gamma V_m / rRT$$

P pression du gaz ; P_0 pression de liquéfaction du gaz à T_{exp}

γ tension superficielle du liquide ; V_m volume molaire du gaz

r rayon du ménisque (interface courbe liquide/gaz)

Cette équation nous informe que dans un matériau poreux, caractérisé par une distribution hétérogène des diamètres des pores, le liquide remplira d'abord les pores les plus fins. Notons que pour $P(r \rightarrow \infty) = P_0$ (pression de vapeur saturante).

Volume poreux total, V_{10}

Mesuré au delà du point où la boucle d'hystérèse se referme (en général, pour ce point,

$P/P_0 \rightarrow 1$).

$$V_{10} = m_{adsorbée} / \rho_{liquide}$$

Pour N_2 , à 77K, rayon max des pores cylindriques. $V_{\text{cylindre}} = \pi r^2 h$; $S_{\text{cylindre}} = 2\pi r h$

Chapitre III : Equilibres de chimisorption des gaz

Introduction

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

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

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide.

Les équilibres d'adsorption, pour une température donnée, sont représentés par des graphiques donnant la quantité adsorbée (n_a) par gramme du solide adsorbant (m_s), en fonction de la pression d'équilibre P ou de la pression relative P/P_0 .

III.1-Modèle de HILL : variance d'un système

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

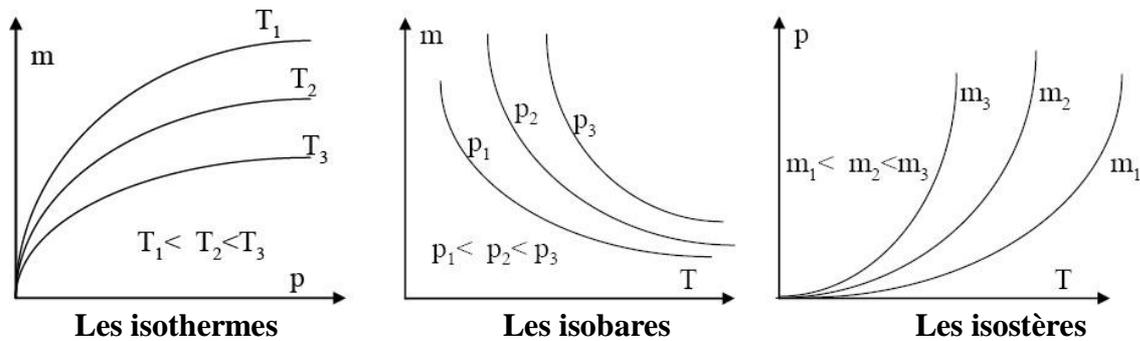
✓ Modes de représentation

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre : - **les isothermes** où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.

- **les isobares** qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression

partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.

- **les isostères** qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.



III.2-Les isothermes d'adsorption

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

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

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est à dire l'aire par unité de masse du solide étudié. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

III.3-Equilibres de chimisorption des gaz

III.3.1-Modèles de Langmuir

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

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

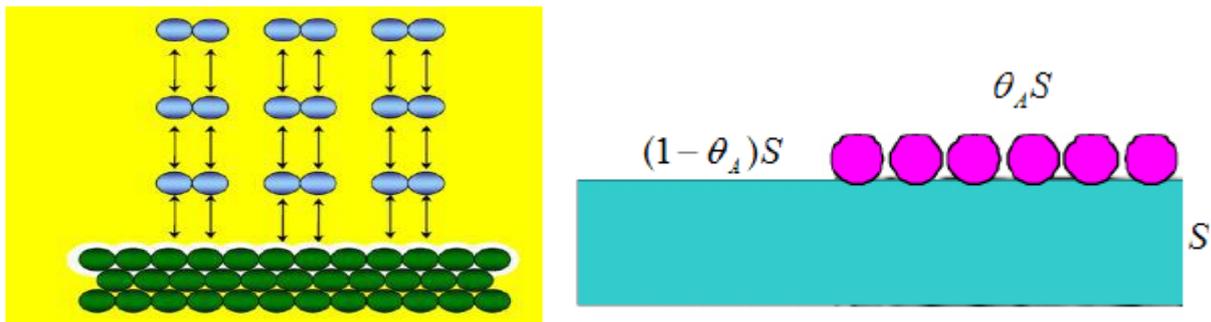


Fig.11: Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface

Soient S la surface du solide et θ la fraction de ce solide recouvert par des molécules.

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

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

$$k_{ad}P(1 - \theta)S = k_{dés} \theta S \text{ ou encore : } k_{ad}P - k_{ad}P\theta = k_{dés} \theta$$

Si la fraction de la surface est très petite, alors le produit $k_{ad}P\theta$ devient aussi très petit devant $k_{ad}P$ (ou encore le facteur $(1 - \theta)$ tend vers l'unité quand θ tend vers zéro). Par conséquent, $k_{ad}P \approx k_{dés} \theta$ et $\theta = k_{ad}P / k_{dés} = bP$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

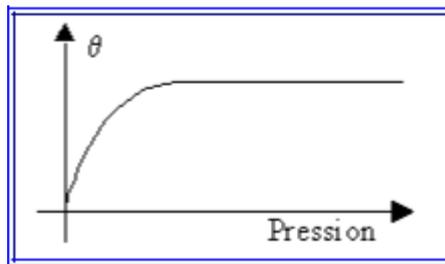


Fig.9 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.

Si la pression P est très petite :

$$\theta = \frac{kP}{k} = bP$$

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

$$\theta = \frac{kP}{kP} = 1 \text{ lorsque } \theta = \frac{1}{2}, \quad k = kP$$

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

$$S'/S = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{où } S'/S = \frac{1}{bP + 1}$$

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

$$\frac{P}{S'} = \frac{1}{bS} + \frac{P}{S}$$

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

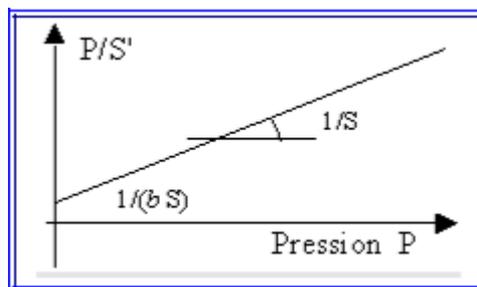


Fig.III.2 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir.

III.3.2-Isotherme de Freundlich

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

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

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Il repose sur l'équation empirique suivante : $x/m = k \cdot C^{1/n}$

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

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

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

$$\ln x/m = \ln k + 1/n \ln C$$

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

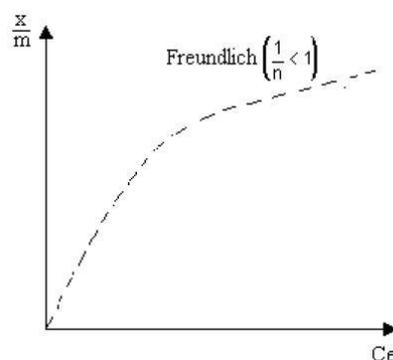


Fig.III.3 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich

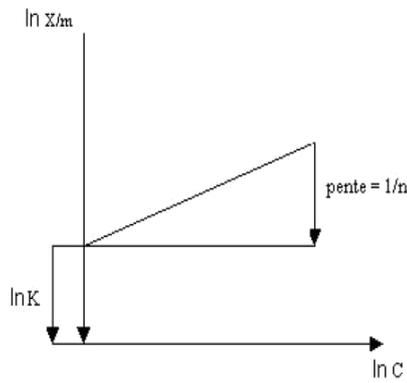


Fig.III.4 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

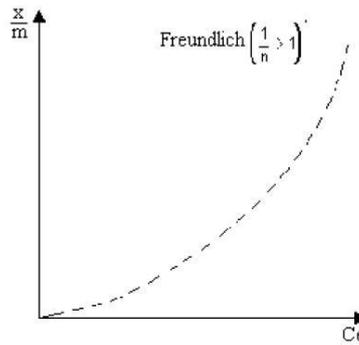


Fig.III.5 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

III.3.3-Modèle de Freundlich

Ce modèle s'appuie sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption en fonction de l'énergie d'adsorption. Cette assertion coïncide avec l'hypothèse formulée par Zeldovitch,, en étudiant l'isotherme d'adsorption pour une surface hétérogène. L'isotherme auquel il aboutit, après certaines suppositions, est identique à celle obtenue à partir de l'équation de Freundlich.

L'expression : $\theta = a.P/(1+a.P)$

Peut être réécrite sous la forme : $\theta/(1-\theta) = P.a$

La surface est subdivisée en plusieurs sites ; chaque type de site possédant une chaleur d'adsorption caractéristique. Le modèle de Langmuir est valable pour chaque site séparément.

Les forces de répulsion sont supposées nulles. Chaque site, nous pouvons écrire :

$$\theta_i / (1-\theta_i) = P.a$$

Si la chaleur d'adsorption Q est le seul paramètre responsable de la variation de a_i , on peut

$$\text{écrire : } \theta_i / (1-\theta_i) = a^*.P \exp(Q/RT)$$

Ou Q_i est la chaleur d'adsorption pour le site i , a^* un paramètre englobant les autres facteurs,

déterminant a_i , en effet :

$$1/a = K'/K \cdot (2\pi m \cdot RT)^{1/2} \cdot \exp(-E_d + E_a)/RT \quad \text{Avec : } a_i = a^* \cdot \exp(a/RT)$$

S'il y a N_i^* sites de nature i , la fraction maximum couverte est :

$$\text{D'où : } \theta_i = [a^* P \cdot \exp(Q/RT)] / [1 + a^* P \cdot \exp(Q/RT)] \quad ; \quad \theta_i = \sum \theta_i N_i^* / \sum N_i^*$$

Zeldovitch introduisit de plus la supposition suivante : $N(Q) = b \exp(-Q/Q_0)$

Où : $N(Q)$ est une fonction de Q , b et Q_0 étant des constants

Une intégration de l'expression de θ n'est pas possible, mais pour des valeurs assez faibles de

θ , la solution est : **$\ln \theta = RT/Q_0 \cdot \ln P + \text{constante}$**

Que l'on pourrait réécrire sous la forme : **$\theta = K \cdot P^{1/n}$**

Pour les valeurs intermédiaires de θ cette équation s'accorde correctement avec l'isotherme de Langmuir. D'une façon générale, à l'instant de l'isotherme de Langmuir ce modèle est valable surtout pour les faibles valeurs de θ , ce qui est tout à fait normal, quand nous savons que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont faibles. L'isotherme de Freundlich, malgré ses limites, s'applique cependant dans plusieurs systèmes de chimisorption de gaz sur les métaux ou leurs oxydes.

III.3.4- Modèles de Temkin

Nous allons considérer N_1, N_2, \dots, N_n sites d'adsorption ayant respectivement les énergies d'adsorption E_1, E_2, \dots, E_n . Sur chaque site d'adsorption, les molécules s'adsorbent suivant une équation de Langmuir. Dans ce cas on va discriminer, par rapport aux énergies d'adsorption, les n molécules adsorbées sur les N_n sites par :

$$\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = 1/N_n \times \sum_{i=1}^n b_i P / (1 + b_i P) \times N_i$$

Pour une distribution continue des sites d'adsorption, la somme devient une intégrale :

$$\theta = \int b P / (1 + b P) dN/N_n$$

Pour un intervalle régulier des énergies d'adsorption réparties entre deux valeurs extrêmes E_1 et E_2 ($E_1 > E_2$). **$E_1 - E_2 / N_n = \Delta E = C^{st}$**

Pour une variation infinitésimale, on pourra écrire :

$$E_1 - E_2 / N_n = dE / dN \text{ donc } dN / N_n = dE / E_1 - E_2$$

En substituant on aura : $\theta = \int b(E) P / [1 + b(E) P] dE / E_1 - E_2$

Avec, $b = \lambda \exp(E/R T)$, la résolution de l'intégrale conduit à :

$$\theta = \lambda P / (E_1 - E_2) \times R / P T \log(1 + b(E)P) | E_1^{E_2}$$

Qui conduit à : $\theta = \lambda R / [(E_1 - E_2) T] \times \log[(1 + b_1 P) / (1 + b_2 P)]$

Ces inégalités $b_1 P \gg b_2 P$ et $b_2 P \ll 1$ sont fréquemment vérifiées, il vient :

$$\theta = \lambda R / [(E_1 - E_2) T] \times \log(b_1 P)$$

Qui est l'isotherme de Temkin, qui pourra également se mettre sous la forme :

$$\theta = A \times \log(B \times P) \text{ Avec, A et B sont des constantes d'ajustement.}$$

Chapitre IV : Introduction et généralités sur les catalyseurs

-Introduction

Le pot catalytique est probablement l'exemple le plus connu de la catalyse, mais ce domaine de la chimie possède des retombées quotidiennement pour le grand public. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse que ce soit dans le domaine des fibres synthétiques, les médicaments, les additifs alimentaires.

Le terme catalyse fut introduit par Berzélius en 1836, qui veut dire dénouer) quand le début du XIXe siècle fut propice à des études dans ce qui sera ce domaine. Dès 1814 Kirchhoff rapporte l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides, en 1817 Humphry Davy découvre que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz issus du charbon conduit à chauffer à blanc le métal. En 1824 Henry rapporte l'empoisonnement d'un catalyseur : l'éthylène inhibe la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène sur du platine. Il remarque d'autre part l'oxydation sélective dans la réaction entre l'oxygène et un mélange gazeux composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane. En 1845 Grove montre qu'un filament de platine est aussi un bon catalyseur pour la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. En 1871 le procédé Deacon, utilisé pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore est développé, il utilise un catalyseur à base de brique en argile imprégnée de sels de cuivre. Peu de temps après, en 1877, Lemoine démontre que la décomposition de l'acide iodique en hydrogène et iode atteint le même point d'équilibre à 350°C que la réaction soit menée avec ou sans catalyseur (platine). Cette propriété est confirmée deux ans plus tard par Bertholet avec l'estérification des acides organiques et l'hydrolyse des esters dont l'équilibre de réaction reste semblable avec ou sans catalyseur.

IV.1- Catalyseur

En chimie, un **catalyseur** est une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation. Quand un catalyseur est

utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent uniquement sur des produits déterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif; S'il la ralentit, il est dit négatif.

Les catalyseurs sont beaucoup utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent énormément la production des produits tout en minimisant les coûts de production. Dans la nature et en biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Il s'agit des enzymes.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du dispositif et n'a par conséquent aucun effet sur la constante d'équilibre.

IV.2- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels

Toutes les réactions catalysées doivent être possibles spontanément, c'est-à-dire que l'énergie libre de la réaction est négative, le catalyseur accélère donc l'établissement d'un équilibre, qui sans lui se fait à une vitesse lente.

Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus de catalyseur, Pendant longtemps la théorie du composé intermédiaire a été confrontée à celle de l'adsorption. Pour VANT HOFF l'accélération des réactions seraient due à l'accroissement de la concentration locale des réactifs adsorbés sur le catalyseur, cette hypothèse n'a pas été confirmée. Les théories vraisemblables de TAYLOR admettent que les centres actifs sont les zones d'irrégularité cristalline .Pour BALANDIN, les centres actifs se situeraient sur les zones régulières !

La théorie électronique de la catalyse est venue mettre un point final à toutes ces hypothèses, cette théorie est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des

électrons des couches externes, électrons que l'on rend responsable des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface catalytique.

A côté de la catalyse homogène, où le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, et la catalyse hétérogène où le catalyseur appartient à une phase différente, il existe d'autres genres de catalyse (homogène et hétérogène) particulières, telle que la catalyse par les polymères, la catalyse par les enzymes, et la catalyse dans le cosmos.

Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique, le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui-même. La théorie électronique annoncée plus haut permet d'interpréter une grande partie des réactions catalytiques.

Les principes directeurs de la catalyse concernant deux grandes notions sont : la « sélectivité » et « l'activité » du catalyseur.

IV.3- L'activité catalytique

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée.

Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en oeuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères. OSTWALD permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C}$$

A : Activité catalytique ; K : constante de vitesse ; C : la concentration du catalyseur.

D'une façon générale, elle s'exprime par la relation.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

Industriellement : l'activité mesure le nombre de rotations (turnover), **TON**

La variation de la surface spécifique d'un catalyseur doit être normalisée, l'activité est donc déterminée en terme de fréquence ou vitesse de rotations (TOF, mesure de **l'activité spécifique**).

IV.4-La sélectivité

Un catalyseur sélectif va faciliter la production du produit désiré comparé aux produits secondaires. A titre d'exemple, lorsque on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O ;

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables. **Sélectivité SP (%)** : fraction du réactif A converti en produit voulu P

Exemples : **réactions parallèles, réactions séquentielles.**

IV.5- Stabilité

La stabilité nous renseigne sur l'obtention des propriétés du catalyseur en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénération.

Suivant les conditions opératoires, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par :

- Le dépôt du coke sur certains catalyseurs (bouchage des pores).
- Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents activants.
- Agglomération des sites actifs par frittage.

Stabilité : mesure du taux de désactivation, temps de vie chimique ; thermique ; mécanique

IV.6- Morphologie

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition.

Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles.

IV.7- Résistance thermique

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

IV.8-Régénéralité

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénéralion pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénéralion, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.

IV.9-Reproductibilité

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle de laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables

IV.10- La durée de vie : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction.

-Prix

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents en ce qui concerne le prix.

IV.11-Caractérisations, classification

Classement selon le type de réaction activée :

IV.11.1- Catalyse acido-basique

Dans ces réactions, le catalyseur est un acide ou une base. On peut distinguer deux cas, selon que la réaction est accélérée par l'ensemble des acides (respectivement l'ensemble des bases) (catalyse générale) ou une espèce spécifique (catalyse spécifique).

Catalyse générale

De nombreuses réactions sont catalysées par tous types d'acide et de base. Ainsi, l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool est catalysée par l'ensemble des acides. Le mécanisme passe par la protonation de l'alcool, et fait ainsi apparaître H_2O comme groupe partant.

IV.11.2. Catalyse spécifique

Occasionnellement, un acide spécifique sert de catalyseur. Le mécanisme passe alors par une réaction bien spécifique, comme par exemple l'estérification de ce catalyseur.

IV.11.3. Catalyse d'oxydo-réduction

Des réactions Redox peuvent aussi être catalysées. Ainsi, la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

IV.11.4. Catalyse nucléophile

Des réactions de substitution nucléophiles peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium. Dans ce sel, l'ion iodure est particulièrement peu lié au lithium, et est un assez bon nucléophile. L'ion iodure est aussi particulièrement bon nucléofuge. Il sera par conséquent déplacé par le nucléophile

principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

IV.11.5. Catalyse par transfert de phase

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces se trouvant dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par OH⁻ sont réalisables tandis que la base est en phase aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur va transporter l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporter le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse.

L'activité d'un catalyseur n'est pas liée à sa concentration proprement dite mais à sa surface.

Le pouvoir catalytique d'un catalyseur donné augmente avec sa division

les catalyseurs ne sont pas des corps simples mais des mélanges souvent très complexes !

Leur activité dépend de :

- leur structure : c'est-à-dire leur composition chimique y compris l'arrangement atomique (système cfc de Pt, Ni : faces cristallines $\neq \Rightarrow$ activités \neq)
- leur texture : c'est-à-dire la taille, la géométrie, la surface spécifique*, le volume poreux, la porosité.

IV.12- Estimer qu'un catalyseur est bon

Importance de la catalyse

- 80% des procédés chimiques industriels sont catalysés
- ventes catalyseurs : 12 milliards € (2006)
- bon catalyseur produit 300 à 2000 fois sa propre valeur
- catalyse = 50% du CA de l'industrie chimique

Pourquoi les catalyseurs, c'est bien !

- faire des transformations irréalisables (cinétiquement trop lentes)
- trouver des transformations en une étape (gain temps, coûts)
- activer des molécules « inertes » (gaz)

□ stéréosélectivité de la transformation (induction asymétrique)

Propriétés d'un bon catalyseur

□ **activité** : capable d'accélérer les réactions désirées

□ **sélectivité** : accélère uniquement la réaction désirée

✓ **stabilité** : résiste à la désactivation

IV.13. Intérêt économique

De nombreuses réactions industrielles sont catalysées pour éviter des réactions parasites, pour augmenter le rendement de production horaire et opérer à des températures moins élevées ce qui permet de réduire les coûts de production.

Dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former.

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

- **catalyse homogène**, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (fréquemment liquide);

- **catalyse hétérogène**, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide);

- La **catalyse enzymatique** est un cas spécifique où le catalyseur est une enzyme, mais elle entre facilement dans les deux catégories suscitées.

IV.14. La catalyse homogène

En catalyse homogène les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase.

On retrouve énormément ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs mis en solution dans des solvants catalysés par des complexes eux aussi solubles.

Si, au contraire de la catalyse hétérogène qui sert à séparer le catalyseur aisément, la catalyse homogène ne permet pas séparer le catalyseur tel quel du milieu réaction elle présente d'autres

atouts. Une grande reproductibilité d'une synthèse à l'autre, une grande spécificité, une activité à plus basse température et d'un point de vue scientifique une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels.

Catalyseur homogène = métal + ligand

IV.14.1-Catalyse et énergie de réaction

Un catalyseur fonctionne en donnant la possibilité d'un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses. Ainsi, dans le cas d'une réaction bimoléculaire simple de type $A + B$, l'état de transition est remplacé par un intermédiaire réactionnel de plus basse énergie, accompagné par deux états de transition, eux-mêmes de plus basse énergie. L'effet de ce changement est que plus de collisions moléculaires ont l'énergie indispensable pour atteindre l'état de transition. Ainsi, un catalyseur permet d'effectuer des réactions qui, quoique thermodynamiquement faisables, étaient cinétiquement impossibles, ou nettement plus lentes. En clair, un catalyseur abaisse l'énergie d'activation d'une réaction.

Un catalyseur ne peut pas rendre envisageable une réaction énergétiquement défavorable, pas plus qu'elle ne peut déplacer l'équilibre final. La réaction et la réaction inverse sont aussi catalysées (principe de microréversibilité). L'enthalpie libre de la réaction est inchangée.

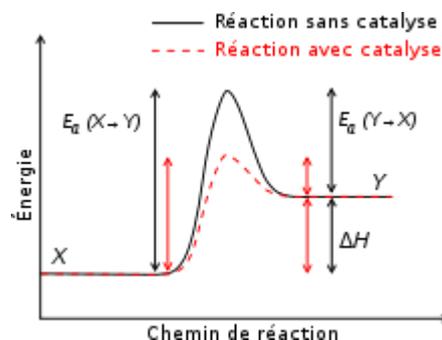


Figure VII.2 : Effet d'un catalyseur positif sur l'énergie d'activation d'une réaction

Effet d'un catalyseur positif sur l'énergie d'activation d'une réaction : elle est plus faible et la

vitesse de réaction augmente.

Chapitre V : Cinétique des réactions en catalyse hétérogène

Introduction

La cinétique chimique consiste à étudier l'évolution temporelle des réactions chimiques.

Une réaction chimique évolue suivant une disparition des réactifs et l'apparition des produits en fonction du temps. Il est bien connu que pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, il faut : augmenter la concentration initiale des réactifs, accroître l'énergie cinétique des molécules en élevant la température et l'utilisation d'un catalyseur qui a pour rôle d'abaisser l'énergie d'activation.

V.1-Mécanismes réactionnels

Il est impossible de résumer simplement les mécanismes réactionnels. Cependant il existe dix étapes élémentaires pour les réactions impliquant des organométalliques, qui sont les catalyseurs dans le monde de la catalyse hétérogène. Ces dix étapes élémentaires ne forment en fait que 5 réactions puisqu'on peut avoir une réaction et sa réaction inverse ce qui définit par conséquent deux étapes élémentaires. Toutes ces étapes élémentaires n'apparaissent pas toutes durant un mécanisme réactionnel, simplement certaines d'entre elles ont lieu dans ce qui est un cycle catalytique. Le cycle catalytique est la manière habituelle de présenter le mécanisme réactionnel. Certains mécanismes ne présentent que 3 étapes élémentaires lorsque d'autres en présentent 8.

Les étapes élémentaires se définissent par trois variables :

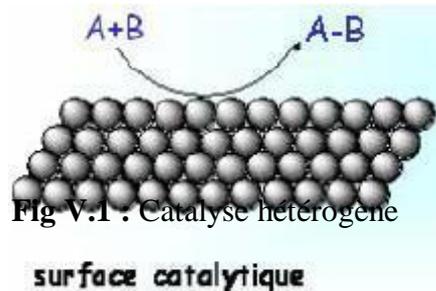
- ΔVE : changement du nombre d'électron de valence de l'atome central (généralement un atome métallique)
- ΔOS : changement de l'état d'oxydation de l'atome central
- ΔCN : changement du nombre de coordination

Dans la catalyse hétérogène, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits.

Dans la *catalyse hétérogène* : réactifs et catalyseur dans des phases différentes :

Catalyseur solide réactifs gazeux, liquides ou en solution ; Représente $\approx 95\%$ des procédés industriels (facilité de séparation) ;

Catalyseur hétérogène = métal (oxyde) + support (+ promoteur)



V.1.1-Théorie et mécanisme de la catalyse hétérogène

Pour pouvoir comprendre le mode d'action de la catalyse, il est nécessaire d'expliquer le mécanisme élémentaire électronique qui se situe à l'interface gaz- solide. L'adsorption des réactifs et la désorption des produits constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène.

V.1.2-Mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène

Balandin considère que dans une réaction catalytique hétérogène il y a six étapes consécutives, il admet que les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction (Figure V.2).

- 1)- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
- 2)- L'orientation des molécules réagissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur.
- 3)- L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur.
- 4)- La réaction chimique entre les molécules adsorbées.
- 5)- La désorption des produits de la réaction.
- 6)-La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Les étapes 1et 5et 6 sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les

différentes lois de diffusion de Fick [5], alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique [6]. (Voir Figure. V.2)

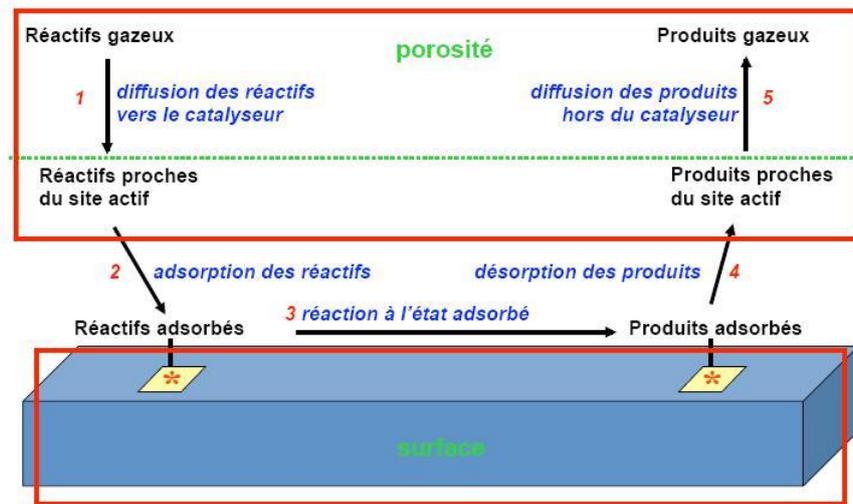


Fig.V.2 : Schéma du mécanisme réactionnel

1. La diffusion des réactifs et des produits

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules des réactifs disparaissent le plus vite, donc c'est à cet endroit que leur concentration est la plus faible. Les lois de Fick de diffusion permettent de calculer le flux des molécules de réactifs.

En pratique, les grains des catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, donc on distingue deux diffusions : **extragranulaire et intragranulaire**.

a- La diffusion extragranulaire

Le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain, ce film est appelé couche limite et s'oppose au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de la concentration selon la loi de Fick, le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnel à la différence de concentration ($C_h - C_s$), où C_h : concentration du fluide en phase homogène C_s : concentration à la surface externe du catalyseur.

b- Diffusion intragranulaire

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet aux molécules de réactif d'accéder à la surface interne, elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur : diffusion moléculaire ou diffusion de KNUDSEN si le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécule.

2. L'adsorption des réactifs

Lorsque les réactifs arrivent au voisinage de la surface du catalyseur, ils réagissent avec la surface catalytique en s'adsorbant pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives .Ces espèces réactives réagissent entre elles suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique. Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes : adsorption physique et adsorption chimique.

a- Adsorption physique

Les forces mises en jeu pour attirer les molécules vers la surface du catalyseur sont de type de Vander –Waals. Elles se caractérisent par une chaleur d'adsorption plus faible.

b- Adsorption chimique

Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes du même type que celles qui lient entre les atomes d'une molécule. Elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et la réaction chimique en déroule.

4. Désorption des produits

Les produits de la réaction ainsi formés doivent quitter la surface catalytique pour laisser place aux réactifs de s'adsorber .La désorption est un phénomène inverse de l'adsorption.

V.2- Notions sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogène

Les diverses expressions qui vont être présentées se rapportent aux réactions pour lesquelles la transformation des espèces adsorbées impose sa cinétique au processus global ; elles sont basées sur une interprétation des phénomènes selon la théorie de Langmuir-Hinshelwood qui admet que la réaction se produit entre molécules adsorbées d'une manière statistique, ainsi que le traduit l'expression de Langmuir. On se limitera, sur ce point, à un simple rappel des principales expressions cinétiques dans le cas des réactions simples et complexes.

V.2.1-Cinétique de la catalyse hétérogène : Vitesses des étapes élémentaires

1. Cas d'un gaz faiblement adsorbé

Soit la décomposition d'un composé gazeux A sur la surface d'un catalyseur et supposons que la réaction la plus lente soit le processus d'adsorption. Supposons enfin que la pression du gaz soit très inférieure à sa pression de vapeur saturante.

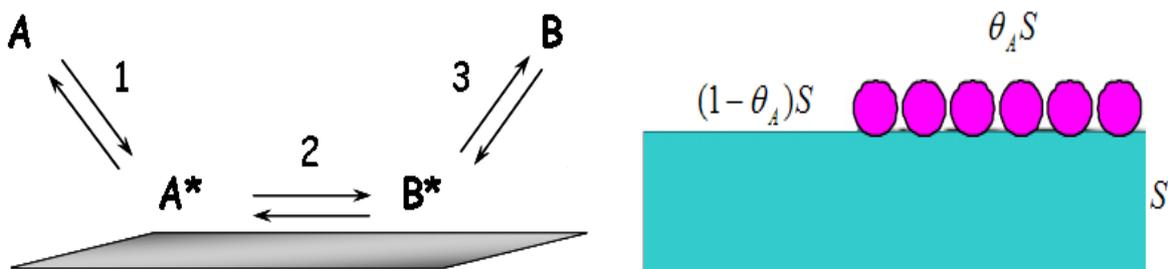


Figure VII.7 : Adsorption d'un composé gazeux A sur la surface d'un catalyseur

$$\text{A l'équilibre, } v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}} \Rightarrow k_p p_A (1 - \theta_A) S = k_d \theta_A S$$

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot P_A}{1 + b_A \cdot P_A}$$

La vitesse de réaction est gouvernée par l'étape la plus lente. De plus, comme la pression est faible, la surface du catalyseur est partiellement et faiblement recouverte :

$$\theta_A = b_A P_A$$

$$V_{\text{réact}} = k \theta_A = - \frac{dP_A}{dt} = k b_A P_A = k P \quad \text{Selon l'isotherme de LANGMUIR :}$$

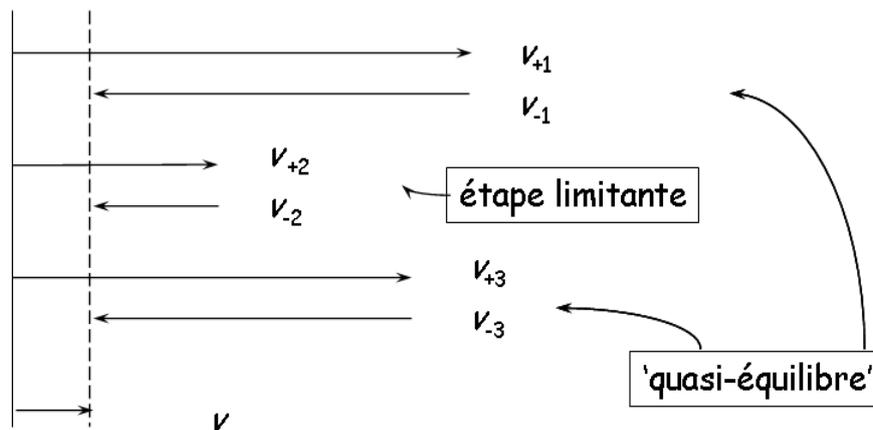
$$V_{\text{réact}} = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad \text{puisque } b_A P_A \ll 1 \quad \text{Cette équation se réécrit :}$$

$$- \frac{dP_A}{P_A} = k b_A dt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_i}{P_A}$$

Cette équation est identique à ce que l'on a obtenu pour une réaction d'ordre 1. Ce résultat est compréhensible puisque l'étape limitante est gouvernée par le processus d'adsorption lui-même contrôlé par la pression du gaz. On dira que k est la constante de vitesse de réaction hétérogène d'ordre 1. On connaît beaucoup de réactions de ce type.

➤ Vitesse de réaction à la surface

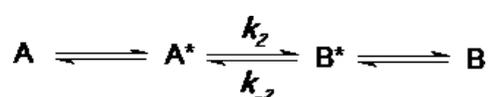
A l'état stationnaire : $v = v_1 = v_2 = v_3$



$$v = v_{+2} - v_{-2}$$

Figure VII.8 : Etat de vitesse de réaction à la surface

2. Réaction monomoléculaire



2.1. Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

Réaction de A* uniforme sur la surface produit B* faiblement lié, désorbe rapidement

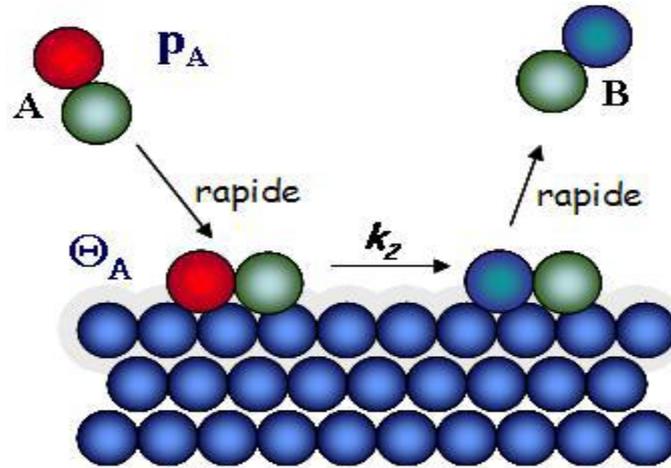


Figure VII. 9 : Mécanisme d'adsorption selon Langmuir-Hinshelwood

a/ Étape limitante : réaction de surface

Vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur :

$$V_m = - \frac{dP_A}{dt} = k_2 S \theta_A = k_2 S \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} = V_{+2}$$

k_2 : cte vitesse de réaction à la surface du catalyseur

b_A : coefficient d'adsorption du gaz A à $T_{réaction}$

S : surface réelle du catalyseur accessible à A

S est proportionnelle à la masse m, donc pour 1 g de catalyseur :

$$V = - \frac{V_m}{m_{cat}} = - \frac{dP_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

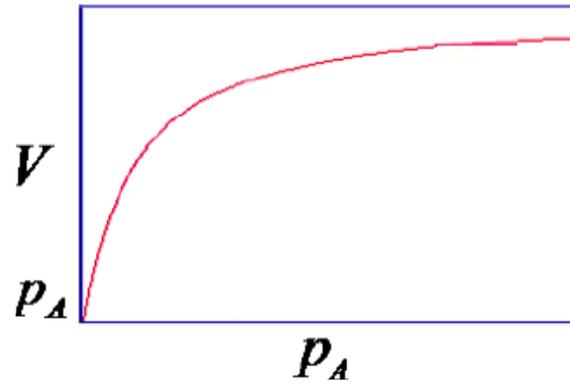


Figure VII.10 : Variation de la vitesse en fonction de la pression

Cas limites :

$$V = -\frac{V_m}{mc} = -\frac{dP_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

1^{er} cas : gaz faiblement adsorbé : $p_A \ll p_{0A}$

$$b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A$$

$V = k b_A P_A$: réaction **d'ordre 1**

Les décompositions de :

- l'oxyde nitreux sur l'or : N_2O / Au
- l'iodure d'hydrogène sur le platine : HI / Pt
- l'acide formique sur divers catalyseurs : $HCOOH / SiO_2, Pt, Rh, \dots$
- la phosphine sur la silice : $PH_3 / SiO_2, \dots$ etc.

➤ **Influence de la température :**

- sur la constante vitesse k' de la réaction de surface
- sur le coefficient d'adsorption b_A

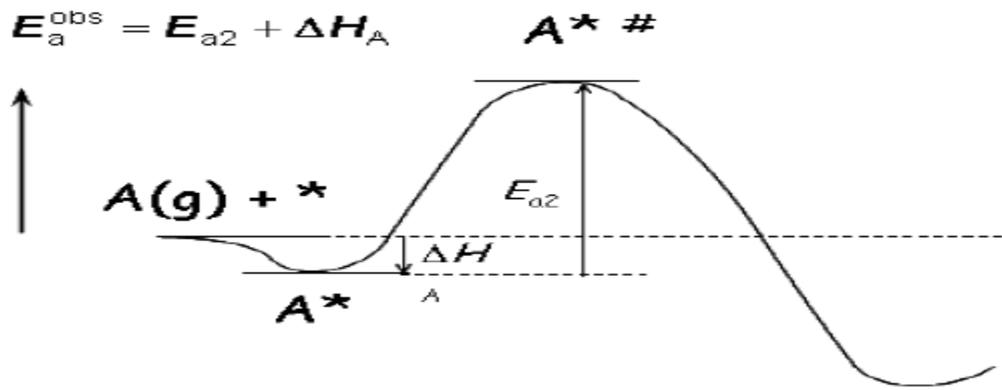


Figure VII. 11 : Variation de l'énergie d'activation

2^{ème} cas : gaz fortement adsorbé

En supposant qu'il n'y a que le réactif, R, qui est fortement adsorbé alors que le produit P ne l'est pas, selon l'isotherme de LANGMUIR, la vitesse de la réaction se résume à

$$V = - \frac{dP_R}{P} = k \frac{b_R P_R}{1 + b_R P_R}$$

La grandeur V représente la vitesse de la réaction. Dans ce cas, la réaction observée ne correspond pas à une réaction simple : l'expression de sa vitesse n'étant pas un simple produit de termes de concentration, elle n'a pas d'ordre caractéristique. On peut cependant vérifier si une réaction obéit à cette équation en la mettant sous la forme :

$$- \frac{k}{V} = 1 + \frac{1}{b_R P_R}$$

Si la réaction observée est conforme à l'équation, l'inverse de sa vitesse doit être une fonction linéaire de l'inverse de sa pression. Ce comportement se vérifie pour beaucoup de réactions, comme par exemple, pour celle de la déshydrogénation du cyclohexane sur catalyseur de Cr₂O₃ (figure VII.12) :

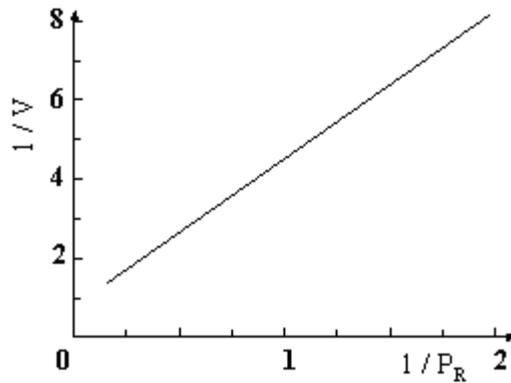


Figure VII.12 : Déshydrogénation du cyclohexane catalysée par Cr₂O₃.

Dans le *cas limite* où : $\theta_A = 1$ la réaction est indépendante de la pression dans le réacteur et

$$-\frac{dP}{dt} = k$$

L'intégration donne : $k = \frac{P_i - P}{t}$

On obtient une réaction **d'ordre zéro** : la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration du réactif.

Exemples de tels cas, les décompositions de l'ammoniac sur le tungstène : NH₃ / W

L'ammoniac sur le molybdène, l'osmium : NH₃ / Mo, NH₃ / Os,...

L'iodure d'hydrogène sur l'or : HI / Au, etc.

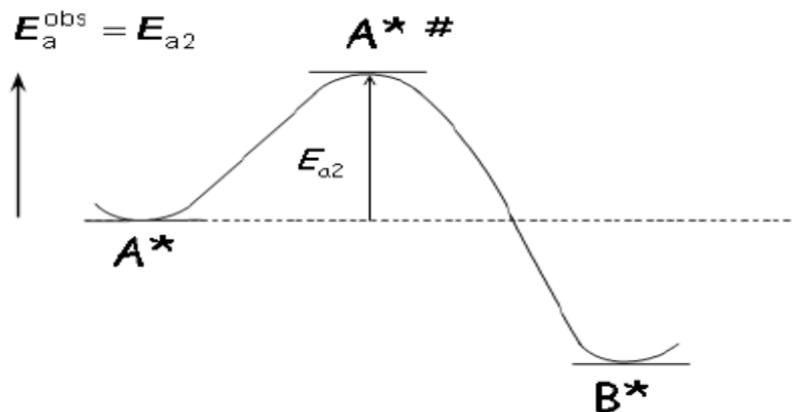


Figure VII.13 : Variation de l'énergie d'activation

3. Réaction bimoléculaire

1ère possibilité : les deux gaz sont adsorbés, la vitesse est proportionnelle à chacune des portions de surface recouvertes par les gaz A et B (Langmuir-Hinshelwood).

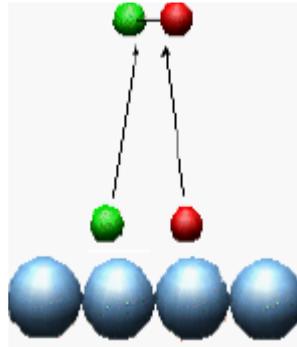


Figure VII. 14 : Adsorption deux gaz sur la surface d'un catalyseur

$$V_m = k_2 \theta_A S \theta_B S = k_2 S^2 \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)}$$

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)}$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)}$$

✓ *Gaz A et B fortement adsorbés* $\Rightarrow \theta_A + \theta_B = 1$

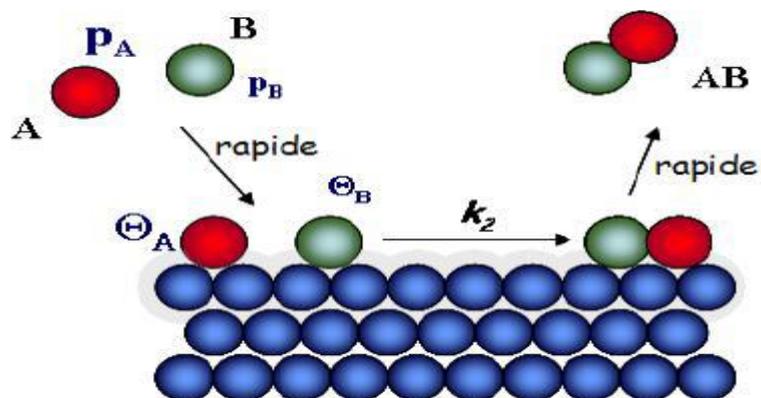


Figure VII.15 : Deux gaz (A et B) fortement adsorbés

$$V = \frac{V_m}{mcat} = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

✓ **Gaz A plus fortement adsorbé que B** : $\Rightarrow b_B P_B \ll b_A P_A$

$$V = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2}$$

Si $b_A P_A \gg 1$

$$V = k \frac{b_B P_B}{b_A P_A}$$

Réaction d'ordre -1 pour A,

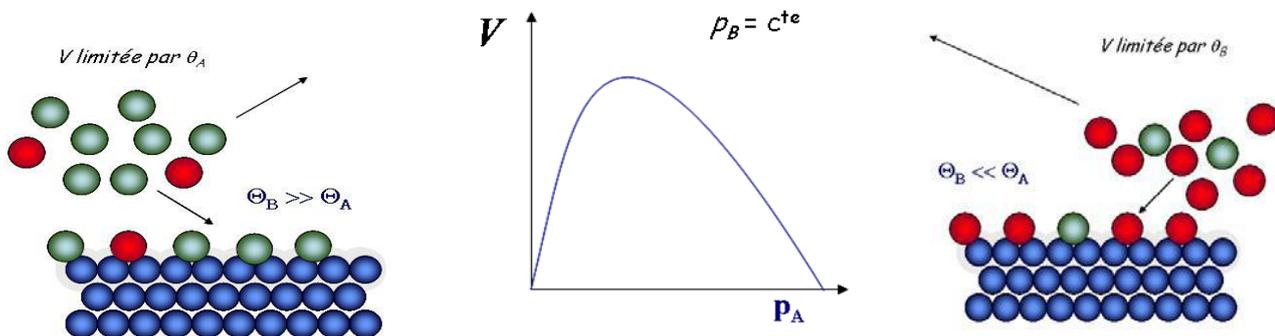


Figure VII.16 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression

–Influence de la température : Les chaleurs d'absorption peuvent compenser E_a $T \uparrow$, préjudiciable à la réaction. Une réaction chimique ait lieu suite à des collisions efficaces entre les réactifs.

Sa vitesse est proportionnelle à la fréquence de ces collisions. Le mot efficace est utilisé ici pour signifier que ce n'est pas n'importe quel choc qui donne lieu à une réaction chimique. En effet, les réactifs doivent présenter une énergie suffisante et une orientation favorable.

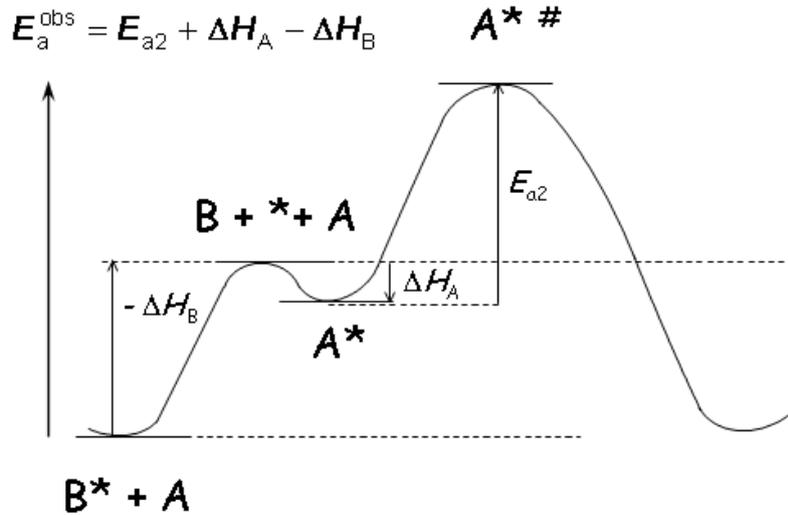


Figure VII.17 : Relation entre l'énergie d'activation et la chaleur d'absorption

L'élévation de la température s'exprime à l'échelle microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Ceci se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs seront donc plus énergétiques et plus fréquents.

Influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique (solide, liquide ou gazeuse) qui accélère la vitesse des réactions chimiques, thermodynamiquement possible ($\Delta G < 0$), sans être consommé. De ce fait il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction. En revanche, un inhibiteur, ou catalyseur négatif, aura pour fonction de stopper ou de ralentir la réaction. Une catalyse est qualifiée d'hétérogène, quand le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs. La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Les propriétés physiques fondamentales des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la distribution des pores et la surface spécifique. Ces grandeurs sont mesurées expérimentalement au moyen des isothermes d'adsorption de l'azote. Par ailleurs, la catalyse hétérogène est majoritairement un phénomène de surface (la réaction a lieu à l'interface solide-fluide), et les lois cinétiques qui régissent les réactions catalytiques sont très distinctes de celles des réactions

en phase homogène. Les catalyseurs sont généralement classés en trois catégories, à savoir : les métaux, les semi-conducteurs (oxydes, sulfures ...) et les oxydes isolants, acides ou basiques. Comme le montre clairement ce diagramme énergétique, l'action d'un catalyseur consiste à réduire la barrière énergétique, ayant pour hauteur l'énergie d'activation, pour que les réactifs la franchissent beaucoup plus facilement. Autrement dit, un catalyseur agit en offrant un nouveau chemin réactionnel aux réactifs. Notons que les espèces intermédiaires, qui marquent la transition entre les réactifs et les produits, n'appartiennent ni aux réactifs ni aux produits. Ils sont des molécules hybrides caractérisées par une durée de vie très courte. ΔH°_R , est l'enthalpie de réaction standard.

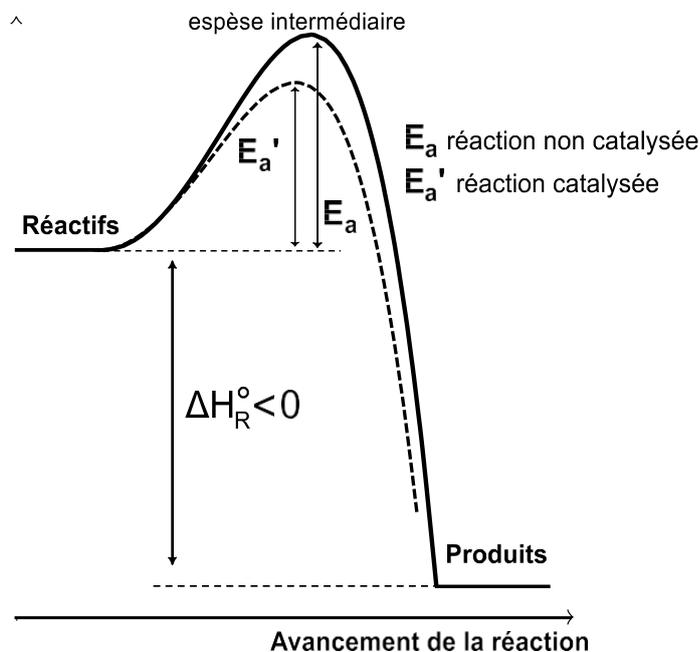


Figure 5.1: Action d'un catalyseur

Catalyseurs	Métaux	Réactions
métaux	Ni, Co, Fe, Pd, Cu, Ag	hydrogénation, déshydrogénation, cyclisation
sulfures	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , WS ₂	hydrogénation, déshydrogénation
oxydes	ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃ , MoO ₃	déshydrogénation, oxydation, cyclisation

Le tableau ci-dessus répertorie quelques types de catalyseurs ainsi que le type de réaction catalysée.

CHAPITRE VI : EXERCICES

Exercice 1

1-Comparer l'énergie de tension superficielle d'une gouttelette d'un liquide de 10 μm de diamètre avec l'énergie développée par celle-ci lorsqu'elle effectue une chute libre d'une hauteur de 10 m.

2-Même question pour un rayon de 5 mm ?

3-Discuter les résultats ?

On donne : $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$; $g = 10 \text{ ms}^{-2}$; $\gamma = 72 \text{ mJ.m}^{-2}$

Exercice 2

Sur une surface de 2 cm^2 d'eau, on rajoute 1 cm^3 d'huile. Par l'agitation, on obtient une dispersion d'huile en petites gouttelettes de 0,1 μm de diamètre.

Calculer l'énergie développée pour avoir cette dispersion.

$\gamma = 50.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$.

Exercice 3

Un liquide a une constante de tension superficielle $\gamma = 25.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$. Avec ce liquide, on souffle une bulle de savon de rayon $R = 3 \text{ cm}$.

1-Calculer la surpression à l'intérieur de cette bulle ?

La pression extérieure étant égale à 10^5 Pa ,

2-calculer le travail total dépensé pour souffler la bulle ?

Exercice 4

La densité de l'acide ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) est de 0,85.

Calculer la longueur de cette molécule, sachant que sa surface critique lorsqu'elle forme un film mono moléculaire sur la surface de l'eau est de 20 \AA^2 . $\text{UMA} = 1,6.10^{-27} \text{ kg}$.

C^{12} , O^{16} , H^1 .

Exercice 5

Déterminer le cas de mouillement et de non mouillement de:

1-Une goutte de paraffine sur une surface d'eau propre.

2- Une goutte d'acide oléique sur une surface similaire.

$$\gamma_E = 72 \text{ mJ.m}^{-2} ; \gamma_{E/P} = 55 \text{ mJ.m}^{-2} ; \gamma_{E/OI} = 15 \text{ mJ.m}^{-2} ; \rho = 1 \text{ g.cm}^{-3} ; g = 10 \text{ ms}^{-2}.$$

Exercice 6

Les valeurs des travaux de cohésion et d'adhésion des systèmes Alcane-eau (1) et Alcool-eau (2) sont mesurées : $W_{\text{Alcane}} = 43.5 \text{ mJ/m}^2$, $W_{\text{Alcool}} = 54.9 \text{ mJ/m}^2$, $W_{\text{Eau}} = 144.93 \text{ mJ/m}^2$, $W_{\text{systeme 1}} = 43.5 \text{ mJ/m}^2$ et $W_{\text{systeme 2}} = 91.93 \text{ mJ/m}^2$.

1-Rappeler les définitions du travail d'adhésion et de cohésion.

2- Calculer les tensions interfaciales eau/alcane et eau/alcool.

Exercice 7

Calculer l'angle de contact d'une goutte de **B** et d'une goutte de **A** déposées sur une surface d'un solide **S**.

On donne : $\gamma_{B/\text{air}} = 0.072 \text{ N/m}$, $\gamma_{B/S} = \gamma_{A/S} = 0.050 \text{ N/m}$, $\gamma_{S/\text{air}} = 0.019 \text{ N/m}$.

Exercice 8

Le travail d'adhésion du même système eau-alcool vaut 94.50 mJ/m^2 , mesurées à 20 C° .

1. Calculer la valeur de la tension interfaciale eau/alcool.
2. Calculer le travail de cohésion de l'alcool.

On donne : $\gamma_{\text{eau}} = 0.0728 \text{ J/m}^2$ à 20 C°

Exercice 9

La tension de surface d'un acide organique en fonction de sa concentration en milieu aqueux et à 20 C° est donnée par la relation empirique de Szyszkowski :

$$\gamma_0 - \gamma = 29.80 \times \text{Log}_{10}(1 + 19.64 \times C)$$

- Calculer la concentration superficielle Γ_s pour $C = 0.015 \text{ mol/L}$. Commenter.
- Quelle serait la valeur de Γ_s lorsque $C \rightarrow \infty$

On donne : $\gamma_0 = 72.8 \text{ mN/m}$, $R = 8.314 \text{ J/mol K}$

Exercice 10

Montrez que, dans le cas où la surface du solide est très faiblement recouverte de molécules sorbées, l'équation de Langmuir correspond à l'expression de Freundlich avec la valeur de n égale à l'unité.

Exercice 11

L'adsorption de l'oxyde carbone sur 2,964 g de charbon activé est étudiée à 0 °C. On mesure la quantité x ramenée aux conditions TPN de gaz adsorbé sous différentes pressions P . Les résultats apparaissent dans le tableau qui suit :

P (mmHg)	73	180	309	540	882
x (cm³)	7,5	16,5	25,1	38,1	52,3

1-Montrez graphiquement que les résultats se satisfont de l'isotherme de Freundlich.

Calculez les constantes de cette équation.

2-Montrez aussi que ce système suit l'isotherme de Langmuir et calculez les coefficients a et b de cet isotherme.

Exercice 12

Le volume d'azote V adsorbé par gramme de charbon actif en fonction de la pression partielle p de l'azote est donné par le tableau ci-dessous :

P (torr)	112	217	289	396	478
V (ml)	2,45	4,41	5,58	7,13	8,22

Montrer que ces résultats vérifient l'isotherme de Langmuir ? en déduire les 2 constantes ?

Exercice 13

Freundlich a montré que, dans certaines conditions, l'adsorption d'un soluté sur un solide dispersé dans une solution est gouvernée par la loi : $y = k C^{1/n}$

Dans cette équation : y = masse de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant;

C = concentration à l'équilibre du soluté dans le solvant;

k et n sont des constantes propres au système considéré. Dans le cas de l'adsorption de l'acétone par du charbon, on obtient les valeurs suivantes :

y (10^{-3} moles / g)	0,208	0,618	1,075	1,50	2,08	2,88
C (10^{-3} moles / litre)	2,34	14,65	41,03	88,62	177,69	268,97

Évaluer dans ce cas les valeurs de k et de n de l'équation de Freundlich.

Exercice 14

Soient deux bulles sphériques d'eau savonneuse de rayons r_1 et r_2 ($r_2 > r_1$). Elles sont formées en soufflant dans les tuyaux A et B. On ferme ensuite ces robinets et on ouvre le robinet C afin de mettre en contact l'air des deux bulles.

- Expliquer pourquoi la petite bulle se vide dans la grosse bulle.
- Décrire à l'aide d'un schéma le phénomène observé.
- Que se passera-t-il si $r_1 = r_2$?
- Calculer le travail dépensé pour former la bulle de rayon $r_1 = 0.7 \text{ cm}$. Avec $l = 2.53 \times 10^{-2} \text{ (N/m)}$ et $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$.

Exercice 15

Lorsqu'on verse une goutte d'huile à la surface de l'eau, les molécules d'huile s'orientent de façon à ce que leurs têtes hydrophiles sont en contact avec l'eau et leurs queues hydrophobes sont hors de l'eau. L'huile s'étale alors à l'interface afin de former une monocouche dont l'épaisseur est égale à la longueur d'une seule molécule.

- Le diamètre de la goutte déposée vaut 0.6 mm . Calculer la longueur d'une molécule d'huile en supposant que la tache d'huile forme un volume cylindrique : $V = S e$. Avec e , est l'épaisseur de la tache. Conclure.

Exercice 16

Un film de molécules d'un tensioactif ayant une masse de 1.5×10^{-6} g, occupe une surface de 235 cm^2 à l'interface eau-vapeur. Il n'y a pratiquement pas d'interaction entre les molécules. Ce film a pour conséquence la réduction de la tension de surface d'une quantité 0.32 dynes/cm , mesurée à 20 C .

1- Donner, avec démonstration, " l'équation d'état" qui régit le comportement de ces tensioactifs à la surface de l'eau.

2- Déterminer la masse molaire de cette substance.

Exercice 17

D'après la structure des poumons du corps humain la surface totale des alvéoles pulmonaires lors de l'expiration est de 75 m^2 est le nombre des alvéoles est de 4.10^8 .

1- Calculer le rayon de ces alvéoles pendant l'expiration ?

Au cours de l'inspiration, le volume alvéolaire est de $4,5 \text{ l}$

2- Quel est alors la surface alvéolaire à l'inspiration ?

Sachant que la surface alvéolaire est recouverte d'un film lipidique avec un coefficient de tension superficielle $\sigma = 2.10^{-2} \text{ N/m}$.

3- Calculer l'énergie nécessaire pour l'augmentation de la surface des alvéoles ?

4- Du fait de conséquence pathologique (maladie), la tension superficielle de la surface alvéolaire est $\sigma = 5.10^{-2} \text{ N/m}$. Calculer l'énergie nécessaire à l'inspiration ?

Exercice 18

Comparer l'énergie de tension superficielle d'une gouttelette d'un liquide de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre avec l'énergie développée par celle-ci lorsqu'elle effectue une chute libre d'une hauteur de 10 m .

Même question pour une gouttelette de rayon de 5 mm . Discuter les résultats?

On donne : $\sigma = 72 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$, $g = 10 \text{ ms}^{-2}$.

Exercice 19

Un petit flacon de 14 cm² de surface, rempli d'un liquide de volume $v = 6 \text{ cm}^3$. On se propose de le pulvériser totalement en gouttelettes sphérique de rayon 0,1 nm.

Quelle est l'énergie nécessaire pour effectuer cette pulvérisation ?

Exercice 20

Un liquide a une tension superficielle $= 25 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Avec ce liquide, on souffle une bulle de savon de rayon $R = 2,5 \text{ cm}$. σ

1-Calculer la surpression à l'intérieur de cette bulle?

2-Calculer le travail dépensé pour souffler la bulle de savon?

Exercice 21

Une bulle savonneuse de rayon R_1 et de pression extérieure $P_e(1)$ qui est égale à la moitié de sa pression intérieure $P_i(1)$.

Calculer son rayon R_2 et sa pression intérieure $P_i(2)$ lorsque sa pression extérieure s'annule ?

Exercice 22

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

Exercice 23

- Démontrer les expressions analytiques des isothermes dans le cas des adsorptions compétitive et dissociative-compétitive.

Exercice 24

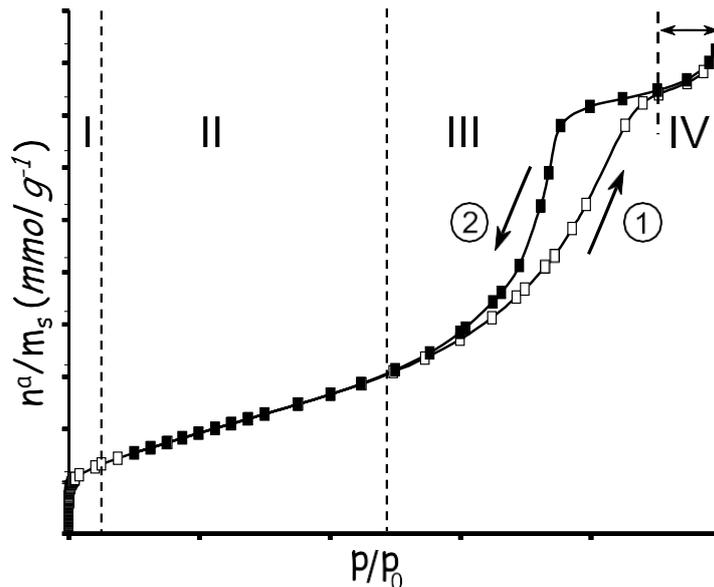
– Quelles sont les caractéristiques fondamentales d'un adsorbant efficace ?

– Comment peut-on optimiser l'efficacité de l'élimination, par adsorption, des polluants organiques ?

- Quels sont les objectifs du traitement des eaux ?
- Discuter l'influence de la température sur l'adsorption et la désorption.

Exercice 25

Les résultats de l'isotherme d'adsorption-désorption du N₂ à 77 K observés pour une poudre nanométrique d'oxyde de silicium sont représentés graphiquement par :



1. Décrire les types d'interactions qui régissent la physisorption et la chimisorption.
2. Donner le type de l'isotherme présentée dans la figure ci-dessus. Quels sont les autres types?
3. Décrire les mécanismes d'adsorption se produisant dans les régions I, II, III et IV.
Commenter les flèches 1 et 2 ? Expliquer l'origine de l'existence de ces deux chemins.
4. Rappeler les hypothèses simplificatrices sur lesquelles sont basés les modèles de Langmuir et de Freundlich.
5. Calculer, au moyen de la méthode BET, la surface spécifique du solide adsorbant en exploitant les données ci-dessous.

Exercice 26

L'adsorption, par chromatographie inverse, du chloroforme gazeux par deux solides adsorbants Sa et Sb, à 40 C°, a générée les résultats suivants :

Q_a (mmol/g)	0.205	0.306	0.353	0.357	0.360
Q_b (mmol/g)	0.206	0.306	0.350	0.521	0.827
P (mmHg)	25	50	100	200	300

1. Tracer les isothermes $Q_a = f(P)$ et $Q_b = f(P)$. En déduire la distribution des pores des deux solides.
2. Quels sont les modèles qui régissent ces deux isothermes. Interpréter tous les paramètres présents dans ces modèles.
3. Déterminer la surface spécifique des deux solides sachant que $\sigma_{CHCl_3} = 40A^\circ \times A^\circ$

Exercice 27

La détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption, à 90 C°, du Méthane sur un solide adsorbant a donné les résultats suivants :

P (Pa)	1.7	1.5	1.34	1.11	0.96	0.86	0.74	0.67	0.59	0.3	0.1
V_a (cm ³ /g)	85.3	85.1	85.2	80.4	75.9	71.6	67.9	64.2	61.2	41	17.6

- Montrer à l'aide d'un graphique approprié que cette isotherme d'adsorption vérifie celle de Langmuir. Commenter.
- Rappeler les hypothèses simplificatrices utilisées pour le modèle de Langmuir.
- Quel est le type de pore du solide adsorbant.
- En assimilant le comportement du Méthane à celui d'un gaz parfait, déterminer les constantes d'ajustement b et $n1$. Que représentent ces deux constantes ?
- Déterminer la surface spécifique du solide adsorbant ($CH_4 = 19.1 A^{o2}$).

Exercice 28

- Donner la définition et les propriétés d'un tensioactif.
- Expliquer pour quelle raison il est impossible d'enlever une tache huileuse avec uniquement de l'eau.

- Décrire le mécanisme de formation des micelles.
- Faire un schéma explicite de la façon dont une molécule de tensioactif se place à l'interface eau-huile.

Exercice 29

On étudie la variation de la tension superficielle de l'eau en fonction du pourcentage de phénol ajouté, dans un volume V d'eau. On donne : $\gamma = 73.2$ dyne/cm

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

% Poids de phénol	0.024	0.047	0.118	0.475
γ (dyne/cm)	72.6	72.2	71.3	66.5

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

Exercice 30

0.5 mM de SDS (le sodium dodecylsulfate, $\text{NaSO}_4 (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) sont ajoutés à l'eau pure à 25°C. Ceci mène à une diminution dans la tension superficielle de 71.99 mJ/m² à 69.09 mJ/m². Quel est l'excès superficiel de SDS ? Pour de si faibles activités on utilisera comme approximation, l'activité a = la concentration.

Exercice 31

Un tube capillaire a été étalonné à 20 °C avec de l'eau qui s'élevée de 8,37 cm pour que l'équilibre soit atteint. Avec le même capillaire un échantillon de mercure (Hg) s'abaissé de 3,67 cm. Sachant que les masses volumiques de l'eau et de mercure sont 0,9982 (g/cm³) et de 13, 5939 g/cm³ et sachant que la tension superficielle de l'eau à 20 °C est de 72,75 (dyne/cm).

- 1-Montrer que le liquide forme un angle θ :
 - a-Inférieur à 90° avec le tube capillaire, monte dans celui-ci.
 - b-Supérieur à 90° avec le tube capillaire, descend dans celui-ci.

2. Calculer le diamètre maximal de capillaire utilisé.

Exercice 32

La tension de surface de solutions de sulfonate de dodecyl- sodium (SDS) à différentes concentrations à 20°C et en présence de 0.1 NaCl est reportée au tableau.

SDS (mM)	2	1	0.5	0.2	0.1	0.04	0.02	0.01
γ (mN/m)	37.9	38.26	45.28	53.87	60.04	66.13	69.31	71.44

En supposant que la tension de surface d'une solution aqueuse de 0.1 M NaCl est de 72.93 mN/m.

1-Calculer la quantité d'excès en fonction de la concentration en SDS en utilisant l'équation d'adsorption de Gibbs.

2-Utilisez les valeurs obtenues en a) pour tracer la courbe pression de surface versus aire moléculaire pour une couche moléculaire de SDS à la surface.

Exercice 33

Une solution d'acide palmitique dans le benzène a une concentration de 4,24g/l.

- Quel est le volume nécessaire de cette solution pour couvrir 500 cm² de la surface d'eau par une couche monomoléculaire d'acide sachant que son poids moléculaire est de 256 g/mol et la surface occupée par une molécule est de 21 Å².

Exercice 34

Quelle est la surface d'eau occupée par 1 mg d'une protéine de masse moléculaire 60000 g/mol qui conduit à un abaissement de 0,005 N/m en tension superficielle à 25°C.

- Supposer que le film formé se comporte comme un film gazeux.

Exercice 35

Quel est le volume de l'oxygène gazeux, mesuré à 25°C et à 1 atm nécessaire pour la formation d'une couche d'oxyde sur une surface de 1 m² d'un métal sachant que la concentration superficielle est de 1015 molécules/cm².

Exercice 36

À 20 °C, la tension de surface de l'eau est de 72.8 mJ/m², celle du n-octane est de 21.8 mJ/m² et la tension interfaciale de n-octane-eau est de 50.8 mJ/m². Calculez :

- a) le travail de cohésion de n-octane et de l'eau
- b) le travail de l'adhésion entre l'octane et l'eau
- c) le coefficient initial d'étalement (S).

Exercice 37

Une huile de silicone possède une tension de surface d'environ 20 mJ/m². Une petite goutte d'eau est placée sur un film d'huile. L'angle de contact mesuré immédiatement après que l'eau soit placée sur le film est 110°.

- Quelle est la tension interfaciale entre l'eau et l'huile ?

Exercice 38

La tendance qu'a le mercure à se disperser en très petites gouttelettes qui roulent aisément sur la plupart des surfaces est une caractéristique très bien connue de ce liquide. Discutez de ce comportement en termes de :

- a. Travail d'adhésion et de coefficient d'étalement ?
- b. Tension de surface versus angle de contact (mesuré dans le mercure) ?

La tension de surface du mercure est d'environ 485 mJ/m² à température ambiante ?

Exercice 39

Déposons une goutte d'huile d'olive sur de l'eau. Sachant que "eau-air = 73 N.m⁻¹, "huile-air = 32 N.m⁻¹ et "huile-eau = 18 N.m⁻¹, dire s'il y a étalement ou non ?

Exercice 40

La chaleur de vaporisation du tétrachlorure de carbone est 29.7 kJ/mole. Afin d'estimer la tension de surface, on peut voir les molécules comme de simples cubes. La densité du CCl₄ est 1.6 x 10³ kg/m³.

- Calculer la tension superficielle du tétrachlorure de carbone.

Exercice 41

On considère deux liquides L1 (γ_1, ρ_1) et L2 (γ_2, ρ_2) où γ et ρ représentent la tension superficielle et la densité du liquide 1 et du liquide 2 respectivement. Les deux liquides montent à des hauteurs h_1 et h_2 et forment des angles de contact θ_1 et θ_2 avec la paroi d'un tube capillaire de rayon r .

1. donner la relation entre h_1 , h_2 , γ_1 , γ_2 , ρ_1 , ρ_2 , θ_1 et θ_2
2. en déduire la relation entre γ_1 et γ_2 pour la même ascension des deux liquides dans le tube capillaire. Conclure.

Exercice 42

Montrer qu'un liquide L formant un angle θ :

- a. inférieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire monte dans celui-ci.
- b. supérieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire descend dans celui-ci.

Exercice 43

Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle γ et de masse volumique ρ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par h la dénivellation du liquide dans le tube. Avec l'eau, on trouve $h_0 = 92,3$ mm ($\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3$ kg.m⁻³, $\gamma_0 = 71,93 \cdot 10^{-3}$ N.m⁻¹). Pour le benzène, on trouve $h = 42,4$ mm.

- En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique ρ a pour valeur $0,8840 \cdot 10^3$ kg.m⁻³.

Exercice 44

Sachant que la force d'arrachement d'un anneau ($r = 0.8$ cm) de l'eau et d'une solution de tensioactif à 20°C est respectivement de 8.13 et 7.5 mN, calculer la tension superficielle de la solution de tensioactif. La tension superficielle de l'eau à 20°C est théoriquement de 72.75 mN/m. La circonférence d'un cercle est $2 \pi r$.

Exercice 46

À 20 °C, la tension de surface de l'eau est de 72.8 mJ/m², celle du n-octane est de 21.8 mJ/m² et la tension interfaciale de n-octane-eau est de 50.8 mJ/m². Calculez :

- a) le travail de cohésion de n-octane et de l'eau
- b) le travail de l'adhésion entre l'octane et l'eau
- c) le coefficient initial d'étalement (S).

Exercice 47

Une huile de silicone possède une tension de surface d'environ 20 mJ/m². Une petite goutte d'eau est placée sur un film d'huile. L'angle de contact mesuré immédiatement après que l'eau soit placée sur le film est 110°.

- Quelle est la tension interfaciale entre l'eau et l'huile ?

Exercice 48

La tendance qu'a le mercure à se disperser en très petites gouttelettes qui roulent aisément sur la plupart des surfaces est une caractéristique très bien connue de ce liquide. Discutez de ce comportement en termes de :

- a. Travail d'adhésion et de coefficient d'étalement
- b. Tension de surface versus angle de contact (mesuré dans le mercure)

La tension de surface du mercure est d'environ 485 mJ/m² à température ambiante.

Exercice 49

Déposons une goutte d'huile d'olive sur de l'eau. Sachant que "eau-air = 73 N.m⁻¹, "huile-air = 32 N.m⁻¹ et "huile-eau = 18 N.m⁻¹, dire s'il y a étalement ou non ?

Correction des quelques exercices

Exercice 1

1- Pour la première gouttelette de 10 μm de diamètre

$$r_1 = 5 \mu\text{m} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m} ; r_2 = 5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; \rho = 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ Kg/m}^3 ;$$

$$\gamma = 72 \text{ mJ.m}^{-2} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$$

L'énergie de tension superficielle de la première gouttelette est : $W_1 = \gamma S$

La surface est celle de la sphère : $S = 4\pi r_1^2$

$$W_1 = 4\sigma\pi r_1^2 = 4 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2 = 2,26 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

Son énergie mécanique de chute libre est : $W_2 = P \cdot h = m \cdot g \cdot h = \rho \cdot V \cdot g \cdot h$

Le volume est celui de la sphère : $V = 4/3 \cdot \pi r_1^3$

$$W_2 = \rho \cdot V \cdot g \cdot h = 4/3 \cdot \rho \cdot \pi r_1^3 \cdot g \cdot h = 4/3 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 10 \cdot 1 = \mathbf{5,23 \cdot 10^{-12} \text{ J}}$$

* Pour la deuxième gouttelette de 10 mm de diamètre

On refait les mêmes calculs de W_1 et W_2 .

$$W_1 = 4\sigma\pi r_2^2 = 4 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ J}$$

$$W_2 = \rho \cdot V \cdot g \cdot h = 4/3 \cdot \rho \cdot \pi r_2^3 \cdot g \cdot h = 4/3 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10 \cdot 1 = \mathbf{5,23 \cdot 10^{-3} \text{ J}}$$

Discussion :

En comparant les valeurs d'énergie de tension superficielle et celle mécanique dans le premier et le deuxième cas on constate :

- 1- au niveau du premier cas, les valeurs des énergies de tension superficielle et celle mécanique sont comparables (au même niveau).
- 2- au niveau du deuxième cas, la différence entre les deux valeurs des énergies est importante.

3- Suite à cela, l'énergie de tension superficielle est négligeable en ce qui concerne les grandes valeurs d'énergie mécanique. Par contre, à l'échelle moléculaire les valeurs d'énergie mécanique sont petites et donc l'énergie de tension superficielle devient non négligeable.

Exercice 2

$$s = 2 \text{ cm}^2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 ; r = d/2 = 0,1 \cdot 10^{-6} / 2 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m} ; V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

- A l'état initial, l'énergie de tension superficielle est : $W_1 = \gamma \cdot s$

La surface (s) est celle de l'eau, car l'huile s'étale sur toute la surface de l'eau.

$$W_1 = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 100 \cdot 10^{-7} = \mathbf{10^{-5} \text{ J}}$$

- Après agitation, l'huile se disperse en petites gouttelettes et chaque gouttelette possède une surface qui est celle de la sphère. La surface totale sera celle de toutes les gouttelettes.

$S = s \cdot n$ où (n) est le nombre des gouttelettes formées $n = V / v$;

V : Volume total de l'huile, v : Volume de chaque gouttelette (volume de la sphère) :

$$v = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3$$

$$W_2 = \gamma \cdot S = \sigma \cdot s \cdot n = (3 \cdot \gamma \cdot 4\pi r^2 \cdot V) / 4\pi r^3 \Rightarrow W_2 = (3 \cdot \sigma \cdot V) / r \Rightarrow W_2 = (3 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6}) / 5 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow W_2 = 3 \text{ J}$$

L'énergie développée pour avoir cette dispersion sera l'énergie finale moins celle initiale :

$$W = W_2 - W_1 = 3 - 10^{-5} \approx \mathbf{3 \text{ J}}$$

Exercice 3

$$P_i - P_e = 4A/R = 4 \times 25 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-2} = 10/3$$

$$P_i - P_e = 3,3 \text{ Pa}$$

Travail pour créer une surface dS : $dW = \gamma \cdot dS$; $W = \gamma \cdot S$

Surface d'une sphère : $4\pi R^2$ mais ici la paroi de la bulle est constituée de 2 surfaces, donc la surface est $8\pi R^2$.

$$W = A \cdot 8\pi R^2 = 25 \cdot 10^{-3} \times 8 \times \pi (3 \cdot 10^{-2})^2 \quad ; \quad \mathbf{W = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ J}}$$

Exercice 4

$$S = 20 \text{ \AA}^2 = 20 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

On commence par calculer la masse volumique de l'acide à partir de la densité :

$$d_a = \rho_a / \rho_e \text{ (masse volumique de l'acide sur celle de l'eau)} ; \rho_a = d_a \cdot \rho_e$$

$$\text{La masse volumique de l'eau est de } 1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ Kg/m}^3 ; \rho_a = 0,85 \cdot 10^3$$

$$\rho_a = m / V \text{ (la masse volumique est égale au rapport de la masse au volume)} \Rightarrow V = m / \rho_a$$

$$\text{La masse d'une molécule d'acide est de : } (18 \cdot 12 + 36 \cdot 1 + 16 \cdot 2) \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} = 454,4 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Le volume est celui d'un cylindre (la molécule est supposée cylindrique)

$$V = S \cdot h \text{ (h : hauteur de la molécule qui représente sa longueur) avec } S \cdot h = m / \rho_a$$

$$h = m / (\rho_a \cdot S) ; \text{AN : } h = 454,4 \cdot 10^{-27} / (0,85 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-20})$$

$$\text{La longueur de la molécule est } h = 26,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Exercice 5

Pour pouvoir décider des cas de mouillement et de non mouillement, on doit comparer les énergies d'adhésion et de cohésion :

1- Cas de la goutte du paraffine et l'eau :

$$W_{\text{add}}/S = \gamma_P + \gamma_E - \gamma_{E/P} \Rightarrow W_{\text{add}}/S = 25 + 72 - 55 = 42 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$W_c = 2 \cdot \gamma_P = 2 \cdot 25 = 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \quad W_c > W_{\text{add}} \Rightarrow \text{Cas de non de mouillement}$$

2- Cas de la goutte de l'acide et de l'eau :

$$W_{\text{add}}/S = \gamma_O + \gamma_E - \gamma_{E/OI} \Rightarrow W_{\text{add}}/S = 28 + 72 - 15 = 85 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$W_c = 2 \cdot \gamma_P = 2 \cdot 28 = 56 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \quad W_{\text{add}} > W_c \Rightarrow \text{Cas de mouillement}$$

Exercice 6

On calcul les tensions interfaciales eau/alcane et eau/alcool.

- Cas de l'alcane et l'eau :

$$W_{\text{add}}/S_1 = \gamma_{\text{Alcane}} + \gamma_{\text{Eau}} - \gamma_{\text{eau/alcane}} \Rightarrow \gamma_{\text{eau/alcane}} = -W_{\text{add}}/S_1 + \gamma_{\text{Alcane}} + \gamma_{\text{Eau}}$$

$$W_{\text{cohesion alcane}} = 2 \cdot \gamma_{\text{alcane}} \Rightarrow \gamma_{\text{alcane}} = W_{\text{cohesion alcane}} / 2 = 43.5/2 = 21,75 \text{ N/m}$$

$$W_{\text{cohesion eau}} = 2 \cdot \gamma_{\text{eau}} \Rightarrow \gamma_{\text{eau}} = W_{\text{cohesion eau}} / 2 = 144.93/2 = 72,36 \text{ N/m}$$

$$\gamma_{\text{eau/alcane}} = -W_{\text{add}}/S_1 + \gamma_{\text{Alcane}} + \gamma_{\text{Eau}} = -43.5 + 21,75 + 72,36 = 50,61 \text{ N/m}$$

- Cas de l'alcool et de l'eau :

$$W_{\text{add}}/S_1 = \gamma_{\text{Alcool}} + \gamma_{\text{Eau}} - \gamma_{\text{E/alcool}}$$

$$W_{\text{alcohol}} = 2 \cdot \gamma_{\text{alcool}} \Rightarrow \gamma_{\text{alcool}} = W_{\text{cohesion alcool}} / 2 = 54.9 / 2 = 27,45 \text{ N/m}$$

$$\gamma_{\text{eau/alcool}} = -W_{\text{add}}/S_2 + \gamma_{\text{Alcool}} + \gamma_{\text{Eau}} = -91.93 + 27,45 + 72,36 = 8,88 \text{ N/m}$$

Exercice 7

On calcule l'angle θ de contact d'une goutte de **B** :

$$\gamma_{s/\text{air}} = \gamma_{B:s} + \gamma_{B/\text{air}} \cos\theta \Rightarrow \cos\theta = (\gamma_{s/\text{air}} - \gamma_{B:s}) / \gamma_{B/\text{air}} = (0.019 - 0.050) / 0.072$$

On Calcule l'angle θ de contact d'une goutte de **A** :

$$\gamma_{A/\text{air}} = \gamma_{B/\text{air}} / 2 = 0.072 / 2 = 0,036 \text{ N/m}$$

$$\gamma_{s/\text{air}} = \gamma_{A:s} + \gamma_{A/\text{air}} \cos\theta \Rightarrow \cos\theta = (\gamma_{s/\text{air}} - \gamma_{A:s}) / \gamma_{A/\text{air}} = (0.019 - 0.050) / 0,036$$

Exercice 8

1. On calcule la valeur de la tension interfaciale eau/alcool.

$$W_{\text{add de l'alcool}} = \gamma_{\text{Alcool}} + \gamma_{\text{Eau}} - \gamma_{\text{Eau/alcool}} \Rightarrow \gamma_{\text{Eau/alcool}} = -W_{\text{add de l'alcool}} + \gamma_{\text{Alcool}} + \gamma_{\text{Eau}}$$

$$\gamma_{\text{Eau/alcool}} = -0,0945 + 0,0728 + 0,036 = \mathbf{0,0143 \text{ J/m}^2}$$

2. On Calcule le travail de cohésion de l'alcool

$$W_{\text{cohesion}} = 2 \cdot \gamma_{\text{alcohol}} = 2 \cdot 0,0143 = \mathbf{0,0286 \text{ J/m}^2}$$

Exercice 10

L'isotherme d'adsorption de Langmuir stipule qu'à l'équilibre, la vitesse de désorption est égale à la vitesse d'adsorption. Plus précisément, la relation 10.4 établit que la fraction de la surface du solide q occupée est donnée par :

$$k_{\text{ad}} P (1 - \theta) S = k_{\text{dés}} \theta S$$

$$\text{ou encore : } k_{\text{ad}} P - k_{\text{ad}} P \theta = k_{\text{dés}} \theta$$

Si la fraction de la surface est très petite, alors le produit $k_{\text{ad}} P \theta$ devient aussi très petit devant $k_{\text{ad}} P$ (ou encore le facteur $(1 - \theta)$ tend vers l'unité quand θ tend vers zéro). Par conséquent, $k_{\text{ad}} P \approx k_{\text{dés}} \theta$ et $\theta = k_{\text{ad}} P / k_{\text{dés}} = b P$

Comme la quantité de molécules sorbées est proportionnelle à la surface occupée, alors :

$$y = k \theta = k b P$$

Cette relation est identique à celle de Freundlich pourvu que la valeur de l'exposant $1/n$ soit égal à 1, ou encore que n soit aussi égal à l'unité, la constante k étant égal au produit $k b$.

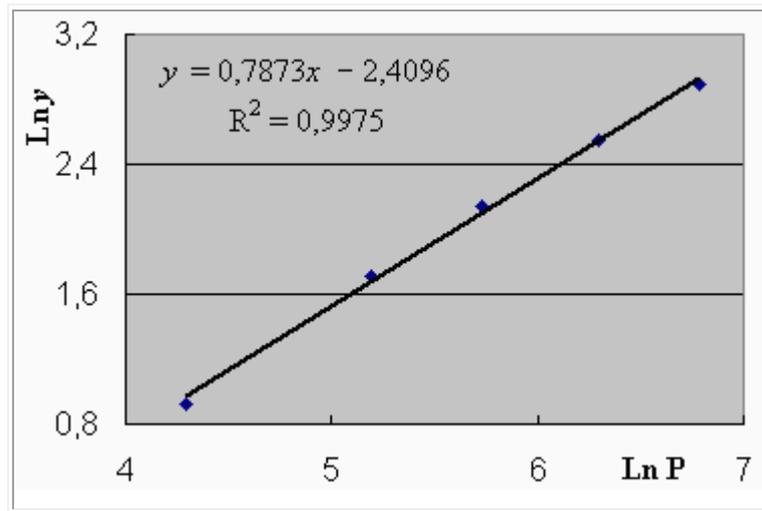
$$y = k P^{1/n}$$

Exercice 11

1- L'isotherme de Freundlich est de la forme :

$$\mathbf{\ln y = \ln k + (1/n) \ln P}$$

La variable y représente la quantité exprimée dans les conditions TPN de gaz adsorbé sur le charbon actif à la pression expérimentale P . Le traitement des données numériques par un outil comme Excel donne les résultats observables dans la figure qui suit (en n'oubliant pas de ramener les quantités adsorbées par gramme de sorbant) :



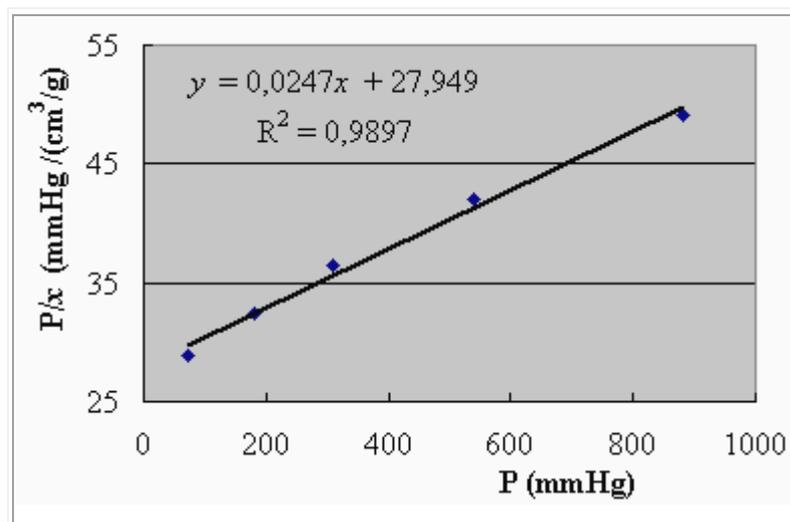
Le coefficient de corrélation de la droite $\text{Ln } y = f(\text{Ln } P)$ est voisin de l'unité. Par conséquent ce système est bien représenté par l'isotherme de Freundlich. De plus, la régression linéaire indique que l'ordonnée à l'origine est égale à $-2,4096 = \text{Ln } k$ et la pente à la droite est égale à $1/n = 0,7873$. Par conséquent,

$$k = 0,0899 \quad \text{et} \quad n = 1,27.$$

2- L'isotherme de Langmuir s'écrit :

$$\frac{P}{x} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P$$

À nouveau le traitement des données par Excel donne les résultats qui apparaissent sur la figure qui suit :



La relation $P/x = f(P)$ est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de

Langmuir. De l'ordonnée à l'origine on obtient la valeur de a :

$$1/a = 27,949 \text{ et } a = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ (cm}^3\text{/g)/ mmHg}$$

$$\text{et } b/a = 0,0247; \text{ Donc } b = 0,0247 \times 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ (mmHg)}^{-1}$$

$$b = 0,884 \cdot 10^{-4} \text{ (mmHg)}^{-1}$$

REFERENCES

- B.G. Lim, C.B. Ching, R.B.H. Tan (1995). Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent. *Separations Technology*, 5, 213-228.
- K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi (2007). Constraint in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75, 246-249.
- M. Borkovec (2008). Surface analysis by surface tension measurements. *Lab journal of analytical chemistry II*.
- R.I. Masel (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, New York.
- J.N. Israelachvili (1991). *Intermolecular and surface forces*. 2^{eme} édition. Orlando : Academic Press.
- A.W. Adamson (1981). *Physical chemistry of surfaces*. 2^{eme} édition : John Wiley.
- J.D. Andrade, S.M. Ma, R.N. King and D.E. Gregonis (1979). Contact angle at the solid-water interface. *J. Coll. Inter. Sci.*, 72, 488-494.
- M.J. Pilling, P.W. Seakins (2003). *Reaction Kinetics*. Oxford Science Publications. New York.
- S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson,
- F. Rigas. (1998) *Fundamentals of Adsorption*. Elsevier. Paris.
- L. Courard, F. Michel. *Énergies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux*, Université de Liège, Belgique.
- C. E. Chitour (2004). *Physico-chimie des surfaces*. 2^{eme} édition augmentée. Office des publications universitaire, Alger. *Enseignant : Samir Kenouche - Départ. des sciences de la matière*
- J. Comyn (1992). Contact angles and adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12, 145-149.

- P. Lidon (2015). Capillarité. Notes de cours, ENS de Lyon.
- A. Clark (1970). The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, New York.
- BROCK J. R., Bird R.B., J. AICHE, 1, 174 (1955)
- MILLER D.J., ind. Eng. Chem. Fund. 2-78 (1963)
- Mc LEOD. J. Trans. Faraday soc. 19, 38, (1923)
- SUDGEN S., J. Chem. Soc. 32, (1924)
- CHITOUR S.E, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, éd. OPU. 2 (1981)
- MEISSNER H.P., A.S. MICHAELS, ind. Eng. Chem. 41, 2782 (1949)
- CHITOUR C.E., Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème édition 1981.
- Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- Laurette S., Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O— et N— glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, 2004.
- Cédric Gommès, Alain Brasseur, René Pirard, Jean-Paul Pirard ; Quand le charbon nettoie Principes physiques de l’adsorption. Laboratoire de Génie Chimique, Université de Liège.
- THOMAS J.M., Introduction to the principals of heterogeneous catalysis; Ed. Acad. Press 1976.
- HEMATI M.; L’adsorption industrielle ; Notes de cours, ENP, ENSIACET
- WEBER B., Panorama des techniques d’étude de surfaces des solides. Cycle de perfectionnement des techniques d’étude des surfaces solides INPL, Nancy, 1979
- Moulay-Rachid BABAA ; Contribution à l’étude de l’adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse Doctorat de l’Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004
- Cours Chimie Inorganique Avancée : Catalyses industrielles ; Adsorption 2011

- SAVENKO P., Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, p : 35-42, 1974.
- PEIERLS D.C., Proc. camb. Phil. Soc. 32.471, 1936.
- WANG J.S., Proc. Roy. Soc. A 161, 127, 1937.
- GRAHAM D.J., Phys. Chem. 57. 665, 1953.
- DUBININ M.M., RADUSHKEVICH, L.V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Physical chemistry proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Vol 55, pp 331–333. 1947.
- Halsey G., Physical adsorption on non-uniform surfaces, Journal of Chemical Physics, Vol. 16, pp 931–937, 1948.
- SOUSTELLE M., Cours de cinétique hétérogène fascicule, Ecole normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975.
- CHITOUR S.E., Chimie des surfaces, introduction à la catalyse. Ed. O.P.U. Alger 1981.
- EMMET P.H., BRUNAUER S., J. am. Chem. Soc. 59, 1553, 1937.
- HARKINS W.D., JURA G., J. am. Chem. Soc. 66, 919, 1944.
- BOER J.H., LIPPENS B.C., Studies on pore systems in catalysis, V. The method journal of catalysis, U.S.A. 4, 319-322, 1965.
- KOZENY J. Ber. Wein. Akad. 136. A 271, 1927.
- Françoise rouquerol et al., texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P1050.
- Sing K.S.W., Gregg S.J., Adsorption, surface area and porosity, acad. Press, 1961
- Lee L.H. and contributors, Fundamentals of Adhesion, Plenum Press, New-York and London, (1991).
- Richard I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wile and Sons, New-York, (1996).
- Gordon M. Barrow, Physical Chemistry 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc.

(1996).

- Chambers, A. Park, C. Baker, R.T.K. Rodriguez, N.M. Hydrogen storage in graphite nanofibers, *Physical Chemistry B* (1998) ;102(22):4253-4256.
- Glasstone, Landler, Eyring, *The theory of rate process*, Mc Graw Hill (1941).
- Chitour S.E. *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, O.P.U. Alger, (1981).
- Soustelle M. *Cours de cinétique hétérogène*, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne, (1976).
- Langmuir J. *Am. Chem. Soc.* 40 1361 (1918).
- Zeldovitch j. *J. acta. Phys. Chim. U.R.S.S.I.* 961, (1935).
- Thomas J.M., and Thomas W.J. ; *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis* ; Academic press, London (1967).
- Slyng A. Frumkin A.A. *Modèle de Langmuir, monocouche*, *Acta. Phys. Chim URSS* 3, 791, (1935)
- Angenault Jacques ; *La Chimie, dictionnaire encyclopédique*, Dunod (1995).
- Otmani Salima ; *Valorisation des charges lourdes Compoundées par le craquage catalytique*, *Mémoire de Magistère ; Université m'hamed bougara boumerdes ; Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques ; 2005/2006*
- Chimie Inorganique Avancée* ; <https://intranet2.espci.fr/enseignement/disciplines/?e=cia>
- Brun P.: « *Catalyse et Catalyseurs en chimie organique* ». Edition Masson et CIE, Paris 1970.
- Coul.Son J.M., Richardson J.F.: « *Chemical engineering* » .Vol 1. London 1976.
- Claudel B. : « *La catalyse au laboratoire et dans l'industrie* ».Édition Masson & Cie, Paris 1976.
- Marceau Eric ; *Catalyse hétérogène: une affaire de surface(s)*, *Journées de Chimie ENSX-ESPCI Paristech, Laboratoire de Réactivité de Surface – UPMC, UMR 7197 CNRS*

-Lepage J.F.: « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.

-Blin R., Poulenc G. & Paller G.: « Adsorption au service du génie Chimie ». Information chimie N° 135 PP 149 -160, Août – Sept 1974.