



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



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Cours et applications

Chimie des surfaces et catalyse

Licence L3
Chimie fondamentale

Dr. Sarra BOURAHLA

2020-2021

Sommaire

Partie 1 : Chimie des surfaces

Chapitre I : Phénomènes de surface

I.1. Introduction	1
I.2. Mise en évidence	1
I.3. Notion de la tension superficielle	2
I.4. Tensions superficielles de quelques liquides	3
I.5. Forme thermodynamique des phénomènes de surface	3
I.6. Relation entre de la tension superficielle et la température	4
I.7. Tension superficielle de solutions aqueuses	6
I.7.1. Equation d'adsorption de Gibbs	6
I.7.2. Calcul de l'aire moléculaire	7
I.7.3. Règle de Traube	8
I.7.4. Règle de SZYSZKOWSKI	9
I.8. Surface courbe	9
I.8.1. Chute de pression à travers une surface courbe (loi de LAPLACE)	9
I.8.2. Application : Bulle de savon	10
I.9. Méthodes de mesure de la tension superficielle	10
I.9.1. Loi de Jurin (Ascension capillaire et dépression capillaire)	10
I.9.2. Arrachement d'un anneau immergé	11
I.9. 3. Pression maximum de bulle (Soufflage)	12
I.9. 4. Méthode de goutte (Stalagmomètre)	12
I.10. Exercices d'application	14

Chapitre II : Interfaces et phénomène de mouillage

II.1. Introduction	15
II.2. Travail d'adhésion et de cohésion	15
II.3. Mouillage	16
II.4. Mesure de l'angle de contact	16
II.5. Coefficient d'étalement S	17
II.6. Relation entre l'angle θ et le travail d'adhésion	18
II.7. Exercices d'application	19

Chapitre III : Tensioactivité

III.1. Introduction	20
III.2. Définition	20
III.3. Classification	20
III.3.1. Tensioactif anionique	20
III.3.2. Tensioactif cationique	20
III.3.3. Tensioactif neutre	20
III.3.4. Tensioactif amphotère	21
III.4. Propriétés des tensioactifs	21
III.5. Mécanisme de détergence	21
III.6. Concentration micellaire critique CMC	22
III.6.1. Adsorption aux interfaces	22
III.6.2. Micellisation	22
III.6.3. Facteurs influençant la CMC	23

III.6.4. Notion de HLB	23
III.6.4.1. Définition	23
III.6.4.2. Calcul du HLB	23
III.7. Température de Krafft	24
III.8. Application des tensioactifs	25
III.8.1 Détergence	25
III.8.2 Cosmétique	25
III.9. Exercices d'application	26

Chapitre IV : Phénomène d'adsorption

IV.1. Introduction	29
IV.2. Différents types d'adsorption	29
IV.2.1. Adsorption physique	29
IV.2.2. Adsorption chimique	30
IV.3. Paramètres affectant l'adsorption	30
IV.3.1. Taille des molécules adsorbés	30
IV.2.2. Adsorption chimique	31
IV.3. Paramètres affectant l'adsorption	31
IV.3.1. Taille des molécules adsorbés	31
IV.2.2. Adsorption chimique	31
IV.3. Paramètres affectant l'adsorption	31
IV.4.1. Utilisation de la chaleur d'adsorption	34
IV.5. Différents types d'isothermes d'adsorption	34
IV.5. 1. Capacité d'adsorption	34
IV.4.1. Utilisation de la chaleur d'adsorption	35

IV.5. Différents types d'isothermes d'adsorption	35
IV.6. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption	37
IV.7. Modèle d'isothermes d'adsorption	37
IV.7.1. Isotherme de Langmuir	37
IV.7.2. Isotherme de Freundlich	39
IV.7.3. Isotherme B. E. T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER)	40
IV.8. Evaluation de la surface spécifique	44
IV.9. Détermination de l'aire moléculaire	44
IV.10. Détermination de la porosité	44
IV.11. Exercices d'application	46

Partie 2 : Catalyse

Chapitre I : Catalyse homogène

I.1. Introduction	48
I.2. Catalyse enzymatique	48
I.2.1. Définition d'une enzyme	48
I.2.2. Propriétés générales des enzymes	49
I.2.3. Site actif d'une enzyme	49
I.2.4. Mécanisme de base de la catalyse enzymatique	50
I.3. Cinétique enzymatique d'un substrat	50
I.3.1. Définition	50
I.3.2. Les différentes phases de la réaction enzymatique	50
I.3.3. Le modèle de base de la cinétique enzymatique	51
I.3.3.1. Modèle de Michaëlis-Menten	52
I.3.3.2. La signification des constantes cinétiques	53

I.3.3.3. Linéarisation de l'équation de Michaelis-Menten	54
I.4. Activités enzymatiques et paramètres cinétiques	54
I.5. Influence de la température sur la cinétique	55
I.7. Exercices d'application	57

Chapitre II : Catalyse hétérogène

II. 1. Introduction	58
II.2. Définition de la catalyse hétérogène	58
II.3. Phénomène d'adsorption	58
II.4. Hydrogénation catalytique (exemple de nickel comme catalyseur)	58
II.5. Cinétique chimique en catalyse hétérogène	59
II.5.1. Vitesses d'adsorption et de désorption	60
II.5.2. Vitesse de réaction à la surface	61
II.5.3. Réaction monomoléculaire gaz-solide : Modèle de Langmuir-Hinshelwood	61
II.6. Exercices d'application	64

Chapitre III : Aspect pratique de la catalyse hétérogène

III.1. Les supports de catalyseurs	66
III.1.1. Principe	66
III.1.2. Les supports	66
III.2. Mise en forme des catalyseurs	67
III.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs	67
III.3.1. Activité	67
III.3.2. Sélectivité	67
III.3.3. Stabilité	68

III.4. Méthodes de Préparation des catalyseurs supportés	68
III.4.1. Méthodes de préparation	68
III.4.2. Séchage	69
III.5.3. Calcination	69
III.6. Application de la catalyse hétérogène	69
III.7. Méthodes de caractérisation	70
III.7.1 Spectroscopie UV-Visible	70
III.7.2 Diffraction des rayons X (D.R.X.)	71
III.7.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	72
III.7.4 Mesure de l'aire spécifique des catalyseurs et du volume poreux (BET)	72
Références Bibliographiques	74

Partie 1 : Chimie des surfaces

Chapitre I : Phénomènes de surface

I.1. Introduction

La chimie des surfaces, c'est un phénomène qui s'intéresse à l'étude des forces qui se produisent à l'échelle moléculaire dans une interface (liquide-liquide, liquide-solide et liquide-gaz).

Ces forces sont complémentaires aux forces qui se trouvent à la surface du liquide. C'est la force de la tension superficielle.

Remarque : Dans cette partie de cours les deux termes surface et interface sont fréquemment évoqués.

Définition de la surface et interface :

Surface : Partie extérieure d'un corps, qui le circonscrit en tous sens ; face apparente.

Interface : Zone limite située entre deux phases adjacentes (solide-solide, liquide-liquide).

I.2. Mise en évidence

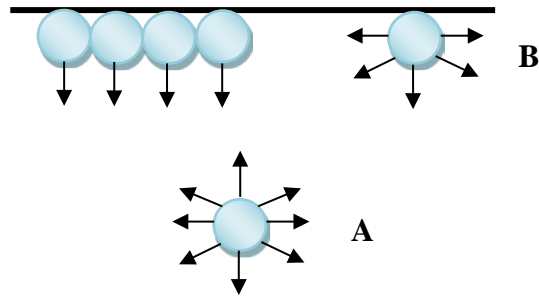
Différents exemples permettent d'illustrer l'influence des phénomènes de surface :

- ✓ Bien que l'acier ait une masse volumique plus de 7 fois supérieure à celle de l'eau, on peut poser à la surface de l'eau une aiguille à coudre ou un trombone sans qu'ils ne coulent au fond du récipient.
- ✓ Certains insectes se déplacent à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple.
- ✓ On observe des ménisques sur les bords des verreries (verres, pipettes, récipients...) contenant un liquide.
- ✓ Lorsqu'on met en contact un milieu poreux ou des tubes très fins (capillaires) avec un liquide, celui-ci monte dans le milieu.
- ✓ Des gouttes de liquide posées sur un plan horizontal ne s'étalent pas, mais prennent une forme oblongue...

Tous ces exemples s'expliquent par la présence d'une force complémentaire à la force du liquide : *la force de tension superficielle*.

I.3. Notion de la tension superficielle

Les molécules des régions intérieures (A) d'un corps condensé sont attirées uniformément (attraction égale) dans toutes les directions par contre les molécules superficielles (B) ne sont pas dans le même état thermodynamique que celles de l'intérieur et subissent des attractions différentes de la part des couches internes et du milieu adjacent à la couche superficielle.



Donc sur la surface de séparation (interface) liquide-air, les molécules du liquide de la couche superficielle sont attirées plus fortement vers l'intérieur du liquide, ainsi les propriétés des couches superficielles sont distinctes de celles des parties internes.

Plus la surface d'un corps augmente plus l'action des propriétés superficielle augmente.

Pour augmenter la surface d'un corps condensé, il faut faire du travail contre les forces d'attraction vers l'intérieur donc l'énergie des molécules superficielles est supérieure à celle des molécules internes qui se trouvent dans la masse, il vient que les molécules constituant la surface d'un corps sont dans une phase différente de celle du reste de la substance. Les molécules superficielles ont des composantes non équilibrées.

Les molécules des régions intérieures sont l'objet de la part des autres molécules d'une attraction égale en moyenne dans toutes les directions.

On remarque que les molécules à la surface du liquide sont rappelées à l'intérieur du liquide. Le liquide a tendance à présenter une surface minimale qui correspond à état d'énergie minimale. C'est la raison pour laquelle des petites gouttelettes soumises aux seules forces de surface sont sphériques. On dit que le liquide est soumis à une tension superficielle.

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité ΔA , il est nécessaire de fournir une énergie ΔG pour vaincre les forces de cohésion des molécules, tel que :

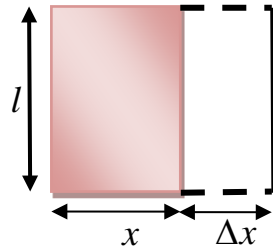
$$\Delta W = \Delta G = \gamma \cdot \Delta A \quad (I.1)$$

La grandeur qui caractérise une surface est le travail à fournir pour augmenter la surface libre d'une aire unité. Cette grandeur s'appelle tension superficielle. Son unité est:

$$\gamma = \frac{W}{A} \Rightarrow [\gamma] = \frac{J}{m^2} = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m} \quad (I.2)$$

Note : Dans plusieurs ouvrages de références, la tension de surface est exprimée en unités dyne/cm ou erg/cm² (1N/m = 1000 dynes/cm).

Puisque en augmentant l'aire interfaciale, son énergie libre augmente un travail doit être fait. Une force F est nécessaire pour étendre la surface d'une quantité Δx c'est-à-dire la surface du liquide se comporte comme une feuille élastique, le travail $F \cdot \Delta x$ est égale à l'augmentation de l'énergie de surface.



- ✓ La surface augmente de : $\Delta A = l \cdot \Delta x$
- ✓ Le travail nécessaire pour cette augmentation est : $\Delta W = F \cdot \Delta x$
- ✓ L'énergie correspondante est : $\Delta W = \sigma \cdot \Delta A$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta W = F \cdot \Delta x \\ \Delta A = l \cdot \Delta x \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{F}{l} \quad (I.3)$$

Donc; $\Delta W = \gamma \cdot \Delta A$

I.4. Tensions superficielles de quelques liquides

C'est l'eau qui a la tension superficielle la plus élevée parmi les liquides et cela est dû aux forces de cohésion qui existent entre les molécules d'eau. On a la température de 20°C les valeurs de tension superficielle de quelques liquides :

Liquide	γ (N/m)
Eau	73×10^{-3}
Huile végétale	32×10^{-3}
Ethanol	22×10^{-3}
Ether	17×10^{-3}
Mercure	480×10^{-3}

Les métaux fondus ont des tensions superficielles plus élevées, de l'ordre de $500 \cdot 10^{-3}$ N/m.

I.5. Forme thermodynamique des phénomènes de surface

Les fonctions thermodynamiques de base sont l'énergie interne U et l'entropie S , on montre que :

$$dU = TdS + dW + \sum \mu_i dn_i \quad (I.4)$$

Où, T est la température absolue.

dW : le travail élémentaire fourni au système.

μ_i : représente le potentiel chimique du composant i.

n_i : le nombre de moles de ce composé présente dans le système à l'instant t.

De même, on définit l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs par :

$$H = U + PV \quad (I.5)$$

$$G = H - TS \quad (I.6)$$

P et V sont la pression appliquée au système et son volume ; à partir des équations précédentes, on montre que :

$$dW = -PdV \quad (I.7)$$

$$dH = TdS + dW + \sum \mu_i dn_i + VdP + PdV \quad (I.8)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (I.9)$$

A pression et à température constante, la variation de l'énergie libre est donc égale au travail chimique.

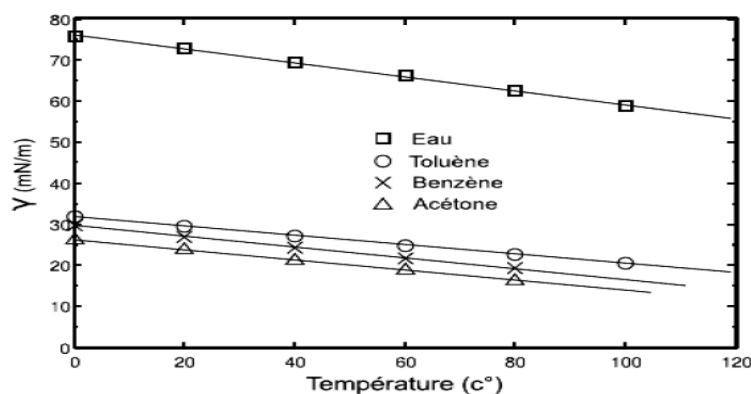
I.6. Relation entre de la tension superficielle et la température

La tension superficielle varie en fonction de la température, dans ce cas chaque mesure effectuée correspond à une température.

La tension superficielle diminue donc avec la température. En effet, lorsque la température augmente, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent, donc, la tension superficielle diminue. La tension superficielle s'annule à la température critique qui le point de séparation entre la phase liquide et sa vapeur). Ainsi, Eotvos a démontré expérimentalement la relation :

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (I.10)$$

Avec, T_c est la température critique et γ_0 est une caractéristique du liquide considéré.



Effet de la température sur la tension de surface de quelques liquides.

D'autres relations expérimentales qui indiquent le changement de la tension de surface en fonction de la température ont été établies :

a. Relation entre la tension superficielle et la viscosité

Guggenheim a établi la formule suivante pour composés organiques :

$$\gamma^{1/4} = \frac{\log(\log \eta) + 2,9}{I/[P]} \quad (I.11)$$

γ : en dynes/cm.

η : viscosité en millipoises à la même température que γ .

I : constante.

$[P]$: parachor.

a.1. Corrélation de Mac-Leod-Sugden

Propose une équation de la forme :

$$[P] = \frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} \quad (I.12)$$

Si $\rho' \ll \rho$: $\rho - \rho' \approx \rho$

Avec : M : masse molaire du liquide.

ρ : masse volumique du liquide.

ρ' : masse volumique de la vapeur.

$[P]$: Parachor.

Le parachor est un volume molaire comparatif si on néglige la masse volumique ρ' par rapport à ρ et que la température est telle que $\gamma = 1$, alors le parachor est égal à $\frac{M}{\rho} = V_m$; donc le parachor est le volume molaire d'une substance lorsque sa tension superficielle est égale à 1.

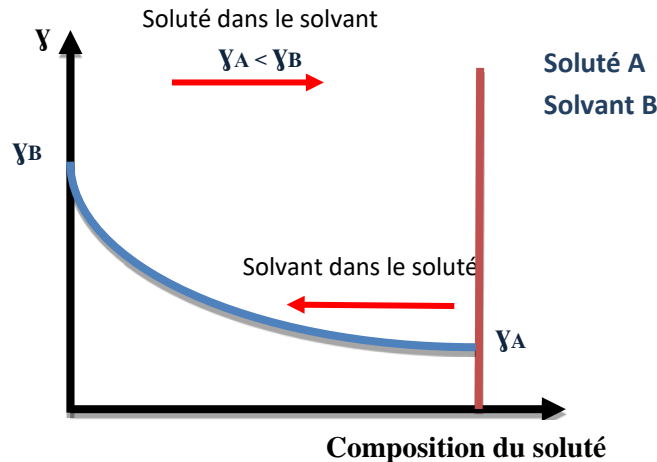
I.7. Tension superficielle de solutions aqueuses

Si les tensions superficielles de deux liquides sont différentes, alors l'addition de petites quantités de liquide de plus faible tension superficielle peut tomber la tension superficielle d'une manière sensible.

Raison : Une substance qui diminue la tension de surface tend à s'accumuler à l'interface ou la tension superficielle est mesurée.

L'interface est donc plus riche en constituant de faible tension superficielle qu'en milieu du liquide. Par contre, si le soluté augmente la tension superficielle, sa concentration est plus faible que dans le reste de la solution, on parle du premier cas adsorption positive et d'une adsorption négative dans le deuxième cas. Ce type de comportement est présenté par les électrolytes ; puisqu'une substance qui diminue la tension superficielle s'accumule à l'interface, la tension superficielle de la solution s'approchera de la tension superficielle du soluté, cependant lorsque la tension superficielle

augmente par addition de soluté, le soluté est rejeté de la surface et donc la tension superficielle de la solution ne va pas être très différente de celle du solvant pur.



Tension superficielle en fonction de la concentration du soluté.

I.7.1. Equation d'adsorption de Gibbs

Le changement d'énergie libre qui résulte d'une augmentation ou d'une diminution de la surface exposée est pris en compte en incluant le terme γA (γ tension superficielle par cm^2 , A l'aire de surface). L'énergie libre d'un système est donnée par :

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \gamma A \quad (\text{I.13})$$

le nombre de moles de solvant (eau) correspond à n_1 , et le nombre de moles de soluté est n_2 .

μ étant le potentiel chimique ; une différentiation de cette équation donne :

$$dG = n_1d\mu_1 + \mu_1dn_1 + n_2d\mu_2 + \mu_2dn_2 + \gamma dA + Ad\gamma \quad (\text{I.14})$$

Quand le système aura atteint l'équilibre, on peut alors écrire :

$$dn_1 = dn_2 = dA = 0; \quad dG = 0$$

Avec : $n_1 \ll n_2$

$$dG = n_2d\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (\text{I.15})$$

Par définition, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_2 = RT \ln C_2 \Rightarrow d\mu_2 = RT \frac{dC}{C_2} \quad (\text{I.16})$$

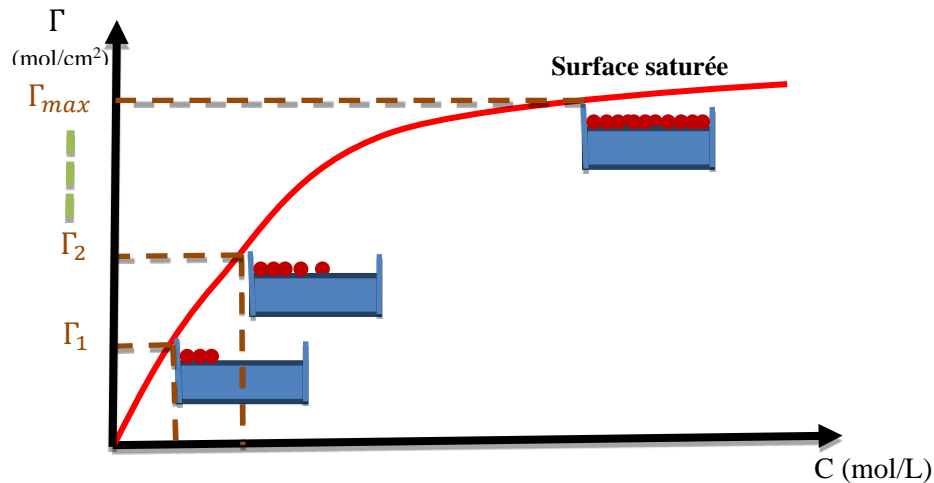
Remplaçons l'équation (I.17) dans l'équation (I.16) :

$$\frac{n_2}{A} = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (\text{I.17})$$

Le terme $\frac{n_2}{A}$ représente un nombre de moles par unité de surface, il est appelé « concentration superficielle » Γ , d'où :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC} \right)_{T,P} \quad (\text{I.18})$$

Cette Expression est celle de l'isotherme de Gibbs – Duhem, La concentration de l'espèce soluble dans la phase superficielle, rapportée à l'unité de surface du solide est égale à la variation de la tension superficielle en fonction de la variation de la concentration du corps dissous dans la phase liquide.



Concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté.

I.7.2. Calcul de l'aire moléculaire

Les courbes $\Gamma = f(C)$ pour une série homologue donnent un maximum Γ_{max} plus ou moins au même endroit. Si on admet que Γ_{max} représente un état où la surface de la solution est complètement saturée de molécules de soluté, il devient possible de calculer l'aire (a_m) occupée par chaque molécule.

La surface d'une mole est :

$$A = \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad (I.19)$$

Et la surface occupée par molécule de soluté :

$$a_m = \frac{1}{\Gamma_{max} N} \text{ (cm}^2\text{)} \quad (I.20)$$

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

Si on exprime a_m en \AA^2 , en tenant compte que $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$.

$$a_m (\text{\AA}^2) = \frac{10^{16}}{\Gamma_{max} N} \quad (I.21)$$

I.7.3. Règle de Traube

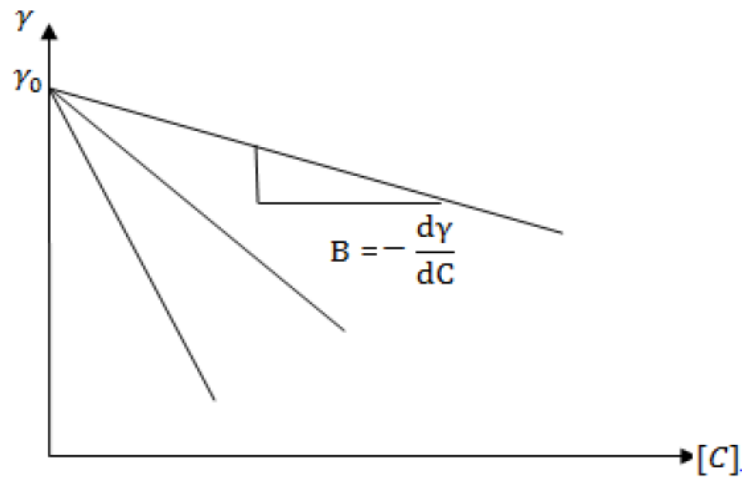
Pour des solutions diluées (faible concentration) on remarque que la courbe $\gamma = f(C)$ est une droite, TRAUBE a proposé l'équation suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad (I.22)$$

γ_0 : Tension superficielle de l'eau.

γ : Tension superficielle de la solution.

B : Constante, pente de la droite, caractéristique du soluté.



Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées.

Une conclusion remarquable obtenue à l'aide de l'équation de TRAUBE et GIBBS – DUHEM concerne le comportement physique des molécules dans la couche superficielle, une différentiation de l'équation (I.22) s'écrit :

$$B = - \frac{d\gamma}{dC} \quad (I.23)$$

On la substituant dans l'équation (I.18) de l'isotherme de Gibbs, il vient :

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = \frac{CB}{RT} \quad (I.24)$$

De l'équation (I.22) on déduit B :

$$B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{C} \quad (I.25)$$

On remplace dans (I.24), il vient :

$$\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (I.26)$$

Puisque, $\Gamma = \frac{n}{A}$, la concentration superficielle peut être écrite : $\Gamma = \frac{1}{A}$, où A est l'aire (surface) occupée par une mole de soluté d'où :

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

$$(\gamma_0 - \gamma)A = RT \quad (I.28)$$

$(\gamma_0 - \gamma)$: est la pression superficielle noté π

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

$$\pi A = nRT \quad (I.29)$$

À faible concentration le soluté se comporte comme un gaz parfait à deux dimensions. Cette expression permet de calculer le poids moléculaire d'une substance en effet : $\pi A = nRT$ et $n = \frac{m}{M}$.

Soit :

$$\pi A = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{m RT}{\pi A} = \frac{RT}{\pi (A/m)} = \frac{RT}{\pi a} \quad (\text{I.30})$$

Avec : $a = \frac{A}{m} \Rightarrow$ Surface correspondant à l'unité de poids de la substance dispersée $[a] = \frac{1}{[\Gamma]} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right)$.

I.7.4. Règle de SZYSZKOWSKI

Pour les solutions plus concentrées :

$$\gamma_0 - \gamma = a \log(1 + bC) \quad (\text{I.31})$$

a, b : constantes caractéristiques du soluté.

I.8. Surface courbe

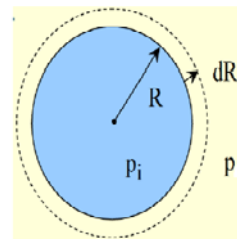
I.8.1. Chute de pression à travers une surface courbe (loi de LAPLACE)

Soit une bulle : un espace au sein duquel de la vapeur (aire) est emprisonné pour une mince pellicule. 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.

La relation de Laplace indique que la pression du côté concave d'une interface P_i est toujours supérieure à la pression du côté convexe P_e .

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 $A \cdot dr = 4\pi R^2 dR$, où A est la surface de la goutte.



Travail des forces de pression au cours de cette opération :

$$dW_e = - P_e 4\pi R^2 dR \quad (\text{I.32})$$

$$dW_i = P_i 4\pi R^2 dR \quad (\text{I.33})$$

Le travail total est donc :

$$dW = (P_i - P_e) 4\pi R^2 dR \quad (\text{I.34})$$

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

$$dW = \gamma dA \quad (\text{I.35})$$

La surface d'une sphère vaut :

$$A = 4\pi R^2 \quad (\text{I.36})$$

Son augmentation dA est égale à :

$$dA = 8\pi R dR \quad (\text{I.37})$$

Il s'ensuit :

$$\Delta P = P_i - P_e = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{I.38})$$

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

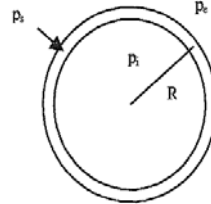
I.8.2. Application : Bulle de savon

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

$$P_i - P_s = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{I.39})$$

$$P_s - P_e = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{I.40})$$

$$\Delta P = P_i - P_e = \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{I.41})$$



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.

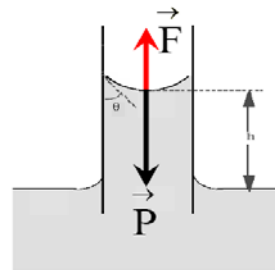
I.9. Méthodes de mesure de la tension superficielle

I.9.1. Loi de Jurin (Ascension capillaire et dépression capillaire)

a. Ascension capillaire

Un tube capillaire est plongé dans un liquide mouillant (l'eau). On observe que le liquide monte dans le tube capillaire.

Le liquide forme un angle θ avec la surface du tube. Dans ce cas on a une ascension capillaire



L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi (Loi de Laplace).

Le poids de la colonne de liquide dans le tube :

$$P = mg = \pi R^2 \rho g h \quad (\text{I.42})$$

Est équilibré par la force de tension superficielle :

$$F = 2\pi R \gamma \cos \theta \quad (\text{I.43})$$

On obtient ainsi la relation :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{R\rho g} \Rightarrow \text{Loi de Jurin} \quad (\text{I.44})$$

R : rayon intérieur du tube.

ρ : masse volumique du liquide.

g : accélération de la pesanteur.

γ : tension superficielle du liquide.

θ : angle de raccordement liquide/solide.

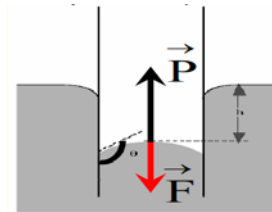
$\cos \theta$: parce que seule la composante verticale contribue à la résultante F . Dans le cas du mouillage parfait, $\cos \theta = 1$.

La hauteur h de liquide dans le capillaire est proportionnelle à la tension de surface du liquide et inversement proportionnelle au rayon r du capillaire.

b. Dépression capillaire

Si l'angle $\theta > \pi/2$, la loi de Jurin donne h négatif. Alors dans ce cas on a une dépression capillaire. C'est le cas des liquides non mouillants (exemple : mercure).

Dans ce cas, les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion, le liquide ne mouille pas le verre du tube capillaire.



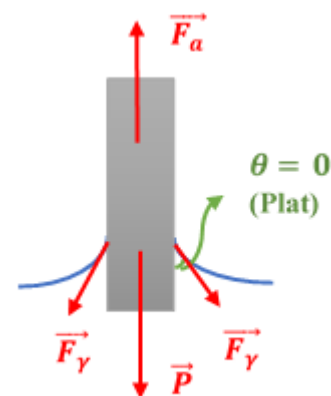
Le niveau du liquide chute dans le tube capillaire au-dessous du niveau de la surface libre du récipient. Le liquide forme un angle θ supérieur à 90° avec le tube.

I.9.2. Arrachement d'un anneau immergé

Principe :

Mesure de la force d'attraction qui exerce les particules du fluide sur les parois internes et externes d'un anneau, au moment de l'arrachement de la surface.

La traduction de l'immobilité de l'anneau sous l'action de son poids P , de la force d'arrachement vertical F_a et de la force superficielle à son périmètre donne la relation suivante :



$$\vec{F}_a + \vec{P} + \vec{F}_\gamma = 0 \quad (\text{I.45})$$

Après projection :

$$F_a + mg + 4\pi r \gamma \cos \theta = 0, (\cos \theta = 1, \text{ car } \theta = 0) \quad (\text{I.46})$$

On obtient :

$$\gamma = \frac{F_a - mg}{4\pi r} \quad (I.47)$$

I.9. 3. Pression maximum de bulle (Soufflage)

Soufflage des bulles fournit un autre procédé de mesure de la tension superficielle. Pour former une bulle à l'extrémité d'un tube de rayon r immergé dans un liquide à une profondeur x , on doit appliquer une pression donnée par la relation suivante :

$$P = \rho g x + \frac{2\gamma}{b} \quad (I.48)$$

Avec :

$\rho g x$: Valeur nécessaire pour vaincre la pression hydrostatique du liquide.

$\frac{2\gamma}{b}$: Pression sur le coté concave de la bulle de rayon b .

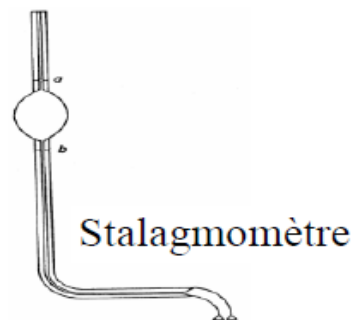
Lorsque la bulle est hémisphère de rayon égal au rayon du tube, la pression est maximale :

$$P_{max} = \rho g x + \frac{2\gamma}{r} \quad (I.49)$$

Toutes augmentation de la pression provoque la disparition de la bulle qui se détache.

I.9. 4. Méthode de goutte (Stalagmomètre)

Le poids d'une goutte tombant de l'extrémité d'un tube (lorsque son poids n'est plus équilibré par la tension superficielle qui s'exerce le long de la périphérie extérieure de tube, elle se détache), dépend du rayon du rayon du tube et de la tension superficielle du liquide.



Selon W.D. Harkins et F.F. Brown la masse apparente m d'une goutte tombant d'un tube de rayon r est donnée par :

$$mg = 2 \pi r \gamma \emptyset \quad (I.50)$$

Où : $m = m_0 \frac{(\rho - \rho')}{\rho}$, avec :

m_0 : masse de la goutte dans le vide.

ρ : masse volumique du liquide.

ρ' : masse volumique du milieu environnement.

\emptyset : facteur de correction dépendant de $\frac{\gamma}{V^{1/3}}$, avec V volume de la goutte.

On a : Liquide 1 : $m_1, \gamma_1, \emptyset_1$

Liquide 2 : $m_2, \gamma_2, \emptyset_2$

On obtient :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\gamma_1 \varnothing_1}{\gamma_2 \varnothing_2} \quad (\text{I.51})$$

Si les volumes des gouttes ne sont pas très différents :

$$\varnothing_1 \simeq \varnothing_2 \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \Rightarrow \text{Relation de Tate} \quad (\text{I.52})$$

I.10. Exercices d'application**Exercice 1**

Le tableau suivant donne la valeur de la tension superficielle γ_L de l'eau pure en fonction de la température T.

T (°C)	10	15	20	25	30	40	50
γ_L (mJ/m ²)	74,22	73,49	72,75	71,97	71,18	69,56	67,91

On admettra : $\gamma_L = a + b T^n$. Déterminer :

1. La valeur de chaque constante.
2. Les valeurs de γ_L à 0 et 273 °K.
3. La température critique de l'eau.
4. La chaleur à fournir au système lorsque sa surface augment de 2cm² à 20 °C est 92,68 mJ. En déduire l'énergie interne de surface correspondant à cette transformation.

Exercice 2

La tension superficielle γ_{sol} (N.m⁻¹) d'une solution en fonction de la concentration C (mol/L) du soluté est donnée par la relation suivante à 18 °C.

$$\gamma_{sol} = 50 - a \ln(1+bC)$$

1. Déterminer la valeur de γ_0 .
2. Etablir l'expression de la concentration superficielle Γ en fonction de la concentration.
3. Quelle est la valeur de la concentration superficielle maximale Γ_{max} .

$$b = 2 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$a = 20 \text{ N.m}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 3

Un liquide a une tension superficielle de $25 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. 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.
2. La pression extérieure étant égale à 10^5 Pa , calculer le travail total dépensé pour souffler cette bulle.

Exercice 4

La tension superficielle de l'eau à 20°C est de $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ et celle d'une solution d'alcool éthylique à 33,24 % en volume est de $33,24 \cdot 10^{-4} \text{ N/m}$. Sachant que la densité de l'éthanol est de $0,9614 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ et celle de l'eau est de $0,9982 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$. Quelle sera la différence entre les hauteurs atteintes dans le tube capillaire par l'eau et par la solution d'éthanol ?

Exercice 5

Soit un tube en U renversé dans une solution de tension superficielle γ . Les rayons respectifs des 2 extrémités sont de $r_1 = 5\text{mm}$ et de $r_2 = 1\text{mm}$. L'ascension capillaire du liquide dans le tube donne

une variation de hauteur de $\Delta h = 2\text{cm}$. Sachant que ρ du liquide est de $0,80\text{ g/cm}^3$. Calculer la valeur de la tension superficielle du liquide.

Chapitre II : Interfaces et phénomène de mouillage

II.1. Introduction

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

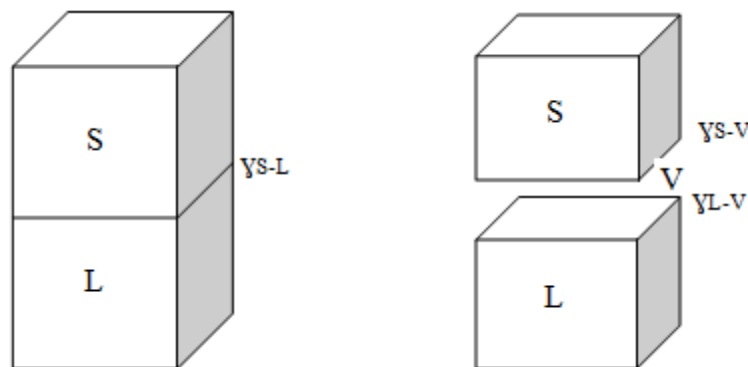
Dès qu'une des phases est en contact avec un solide, on parle alors d'adhésion.

Deux molécules de liquide sont liées, on parle alors de cohésion.

II.2. Travail d'adhésion et de cohésion

En outre, le bilan des tensions de surface peut être exprimé, en termes de travail d'adhésion et de travail de cohésion. Dans ce cas, il est essentiel de définir les deux travaux.

Lorsqu'on a deux surfaces en contact, il faudra fournir un travail pour les séparer, ce travail qui est en fonction de tension superficielle de différentes interfaces, on l'appelle le travail d'adhésion ; c'est le travail nécessaire pour séparer un solide et un liquide d'une aire unité.



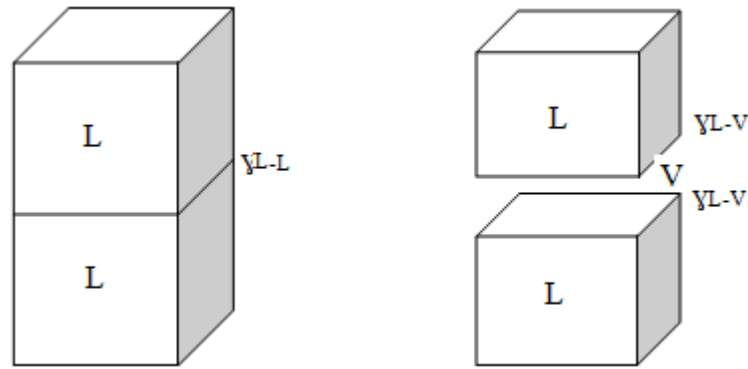
Séparation de deux phases solide – liquide S – L.

Donc le travail d'adhésion est :

$$W_{adhésion(L-S)} = \gamma_{L-V} + \gamma_{S-V} - \gamma_{L-S} \quad (II.1)$$

L'équation (II.1) appelée relation de DUPRE, elle est valable quelque soit la nature de deux phases en présence ; S peut être un autre liquide.

De la même façon le travail de cohésion, qui définit entre les molécules du même liquide, comme étant le travail nécessaire qu'il faut fournir pour séparer les molécules d'un liquide d'une aire unité.



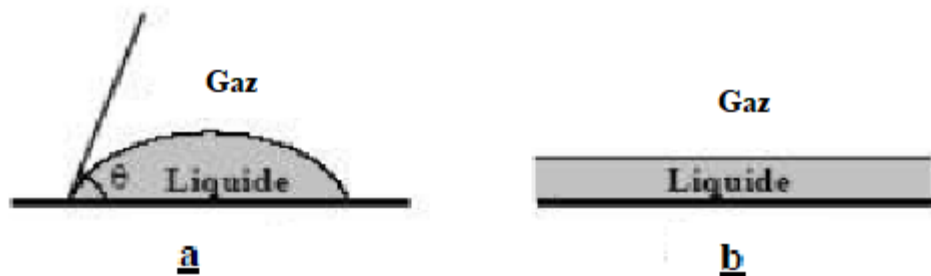
Séparation de deux phases liquide – liquide.

Le travail de cohésion se définit par :

$$W_{cohésion(L-L)} = 2\gamma_{L-V} \quad (\text{II.2})$$

II.3. Mouillage

Supposons qu'un liquide L repose sur la surface d'un solide S et qu'il vienne en équilibre avec l'angle de contact mesuré dans le liquide. A l'équilibre des forces agissant aux interfaces doivent s'équilibrer, et en supposant que celles-ci peuvent être représentées par les tensions superficielles agissant dans la direction des surfaces.



Différents types de mouillage, a : mouillage partiel, b : mouillage total.

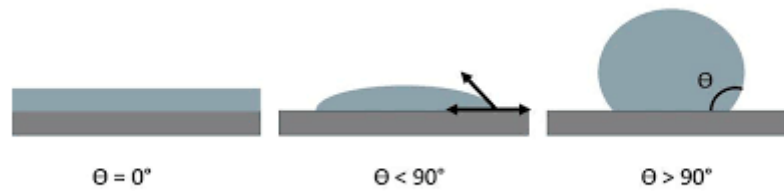
II.4. Mesure de l'angle de contact

Le pouvoir d'un liquide qui s'étaler sur une surface par mouillabilité offre la possibilité de mesure de l'angle de contact. La méthode de mesure de l'angle de contact permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

Lorsqu'une petite quantité d'un liquide, est placé sur une surface plane, l'aspect de la goutte dépendra de la nature des forces entre les deux phases. S'il y a répulsion, le liquide aura tendance à former un globule à angle θ élevé : solide non mouillable.

Par contre, si l'adhésion du liquide est bonne, θ est petite, la goutte s'aplatit, on dit que le solide est mouillable par le liquide. Le cas extrême de la mouillabilité $\theta = 0$, est réalisable en pratique. Par contre, la mouillabilité nulle $\theta = \pi$, ne peut être rigoureusement atteinte.

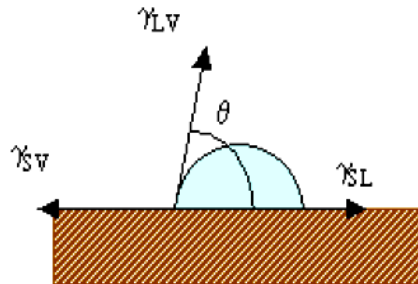
L'angle entre le solide et le liquide s'appelle : angle de contact.



Différentes classes du mouillage.

À l'équilibre les forces agissant aux interfaces doivent s'équilibrer, et en supposant que celle-ci peuvent être représentées par les tensions superficielles agissant dans la direction des surfaces, il vient :

- ✓ La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} .
- ✓ La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} .
- ✓ La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} .



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

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

- ❖ Si le liquide mouille le solide le ménisque est concave (vers le bas).
- ❖ S'il ne le mouille pas, il est convexe (vers le haut).

II.5. Coefficient d'étalement S

Le terme qui caractérise la capacité d'étalement d'une phase (1) sur une surface libre d'une phase (2), est appelée le coefficient d'étalement :

$$S = W_{adhésion} - W_{cohésion} \quad (\text{II.5})$$

$$S = \gamma_{L2V} - (\gamma_{L1L2} + \gamma_{L1V}) \quad (\text{II.6})$$

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (\text{II.7})$$

En combinant l'équation (II.3) et (II.7), on obtient :

$$S = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (\text{II.8})$$

Lorsque $S < 0$, dans ce cas on parle de mouillage partiel et $S = 0$ on a un mouillage parfait.

L'étalement à lieu de façon spontanée lorsque, $S > 0$:

$$W_{adhésion(L-S)} > W_{cohésion(L-L)}$$

II.6. Relation entre l'angle θ et le travail d'adhésion

En combinant entre l'équation (II.1) et (II.3), on aura :

$$W_{adhésion (L-S)} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (II.9)$$

L'angle de contact θ dépend des valeurs relatives du travail d'adhésion du solide et du liquide et du travail de cohésion du liquide.

Le travail d'adhésion maximum, s'obtient quand $\theta \rightarrow 0$, c'est-à-dire, que le liquide aura tendance à s'étaler au maximum sur le solide (l'attraction relative du solide et du liquide et entre les molécules du liquide est la même).

Remarque :

Ce phénomène a une grande importance dans de nombreux domaines domestiques et industriels, pour tous ce qui concerne les opérations de nettoyage par exemple les lessives et détergents doivent à la fois mouiller les surfaces sales et dissoudre ou disperser les impuretés. Ces produits abaissent donc les tensions superficielles ou interfaciales au sein du milieu à traiter pour ensuite pénétrer, s'étaler et prendre contact avec les surfaces à la place des souillures.

II.7. Exercices d'application

Exercice 1

1. La tension interfaciale entre l'eau et le n-octyl alcool à 20°C est de 8,5 dyne/cm. Sachant que $\gamma = 27,53$ dyne/cm pour l'alcool et de 72,75 dyne/cm pour l'eau à cette température.

Déterminer s'il y'a mouillage quand une goutte d'eau entre en contact avec l'alcool.

2. Une goutte d'eau s'étale sur du fer et sous l'influence de 3 tensions superficielles, on constate un angle de contact de 10°. Calculez la tension superficielle solide-vapeur sachant que : $\gamma_{LS} = 15$ dyne/cm et $\gamma_{LV} = 72,8$ dyne/cm

Exercice 2

1. Qu'est ce qui se passe lorsqu'on met une goutte d'acide oléique sur la surface d'eau ?

2. Même question pour une goutte de paraffine.

Le tableau suivant donne les valeurs des tensions superficielles pour les différents produits :

Produit	Eau	Acide oléique	Paraffine	Paraffine/eau	A. Oléique/eau
γ (dyne/cm)	72	28	25	55	15

Exercice 3

Calculer l'énergie d'adhésion de l'eau liquide sur la surface des corps solides suivants :

(a) Paraffine

(b) polystyrène

(c) acier

Données : $\gamma_{H_2O} = 72$ dyne/cm

Système	Paraffine/eau	Polystyrène/eau	Acier/eau
Angle de contact (°)	110	91	70

Chapitre III : Tensioactivité

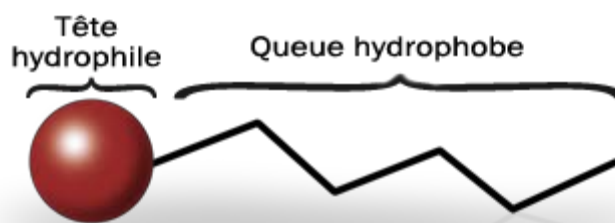
III.1. Introduction

Il existe un type de substance chimique bien particulier qui est à la fois soluble dans l'eau et soluble dans des huiles hydrocarbonées ou végétales appelés les tensioactifs ; surfactants ou encore détergents.

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente.

III.2. Définition

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles comportant deux parties distinctes : une tête hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe, que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir.



Structure des tensioactifs.

III.3. Classification

Du point de vue commercial les tensioactifs sont classés suivant leur application. Toutefois, on constate que beaucoup de tensioactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions.

On est donc amené à classer les tensioactifs d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau.

III.3.1. Tensioactif anionique

La fonction chimique est liée de façon covalente à la chaîne hydrocarbonée. Le tensioactif porte une charge négative.

III.3.2. Tensioactif cationique

La partie polaire du tensioactif porte une charge positive.

III.3.3. Tensioactif neutre

Cette catégorie possède des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse (alcool, amine) ayant des hétéroatomes (*N* ou *O*).

III.3.4. Tensioactif amphotère

Ce sont des agents de surface qui comporte deux charges, une positive et une négative.

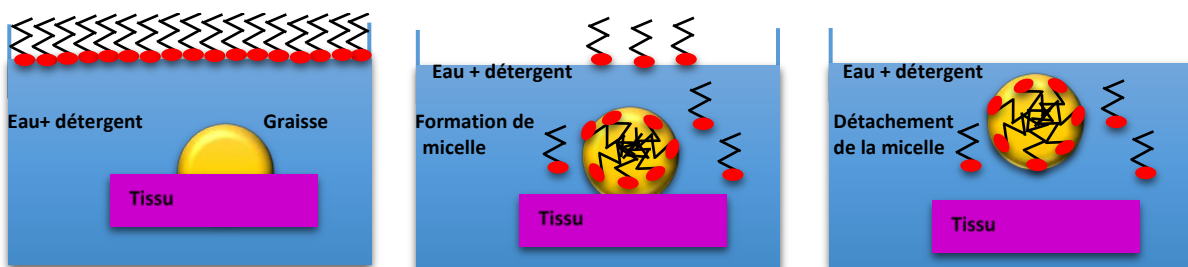
III.4. Propriétés des tensioactifs

Ils peuvent être :

- ✚ Mouillants : ils diminuent la tension entre un liquide et un solide ; ils permettent donc de la mieux étaler le produit sur la peau.
- ✚ Détergents : ils facilitent l'élimination des impuretés en les décochant.
- ✚ Moussant : ils favorisent la dispersion d'un gaz dans un liquide ; et permettent ainsi de former de la mousse.
- ✚ Dispersants ou dispersif : ils permettent la solubilisation de substance en formant des micelles.
- ✚ Emulsionnants : ils diminuent la tension entre deux liquides pour favoriser la formation d'un mélange homogène.
- ✚ Solubilisant : ils stabilisent l'interface entre les gouttelettes de la phase dispersée et la phase dispersante ; ou ils limitent la rencontre des gouttelettes en créant une répulsion entre elles.

III.5. Mécanisme de déterision

La déterision est définie comme étant le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse contenant un agent de surface de toute sorte de graisse rencontré à la surface des solides. Le capacité de déterision prend origine a la formation des micelles.



Mécanisme de formation de micelles.

Mode d'action des tensioactifs :

1. Mouillage des support (tissu).
2. Les agents de surface se déposent en couches monomoléculaires aux interfaces graisse-tissu-bain (les parties hydrophobes pénètrent dans la phase de la graisse).
3. Les particules de graisse, entourées par les molécules d'agents de surface, s'agrandissent alors en micelles.
4. Les particules de graisse dispersées dans le bain sont d'autant plus stables qu'elles sont chargées (+ ou -). (Exemple : le savon est un tensioactif anionique entouré d'ion Na^+).

D'après de ce qui a été discuté précédemment, on peut conclure que les agents de surface se caractérisent essentiellement, d'après leur structure chimique, par deux caractéristiques fondamentales qui sont l'adsorption aux interfaces et l'agrégation en solution.

III.6. Concentration micellaire critique CMC

III.6.1. Adsorption aux interfaces

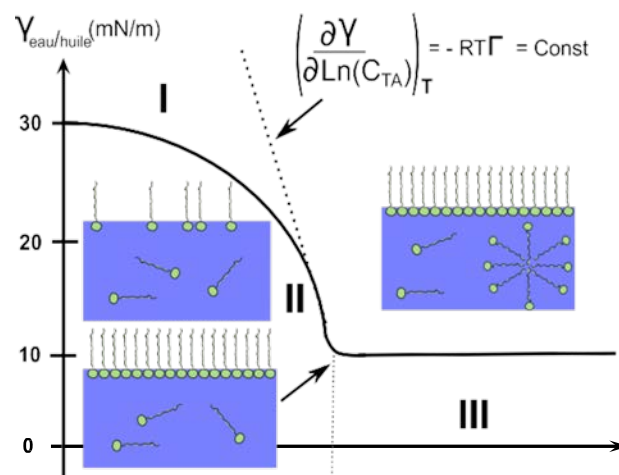
Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives. Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme le montre la figure ci-dessous.

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux.

III.6.2. Micellisation

Les micelles sont des petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage immergés dans l'eau.

On note la formation de micelles dans les solutions de molécules amphiphiles lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé *concentration micellaire critique (CMC)*.



Tension superficielle en fonction de la concentration des tensioactifs.

III.6.3. Facteurs influençant la CMC

- ✓ L'augmentation de la partie hydrophobe de la molécule de surfactant favorise la formation des micelles (Au-delà de C_{18} la CMC tend à devenir constante à cause de l'enchevêtrement de chaîne hydrocarbonées dans l'eau).

- ✓ Dans la plupart des cas, le CMC augmente avec la température (plus la température augmente plus la solubilité augmente).
- ✓ La longueur de la chaîne hydrocarbonée influence le rayon de la chaîne sphérique.

III.6.4. Notion de HLB

III.6.4.1. Définition

La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin, qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente. Inversement, diminuer la longueur de la chaîne ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.

III.6.4.2. Calcul du HLB

Pour connaître cette valeur HLB, on utilise une échelle comprise entre 0 et 20, qui permet de calculer l'indice HLB pour n'importe quelle molécule. Elle repose sur la structure des molécules tensioactives, et plus précisément, sur le pourcentage en poids de chacun des groupes hydrophiles et/ou lipophiles :

$$HLB = (\sum HLB_{groupes\ hydrophiles} - \sum HLB_{groupes\ hydrophobes}) + 7 \quad (III.1)$$

Il existe des tables regroupant les valeurs HLB pour les principaux groupes.

Ou bien :

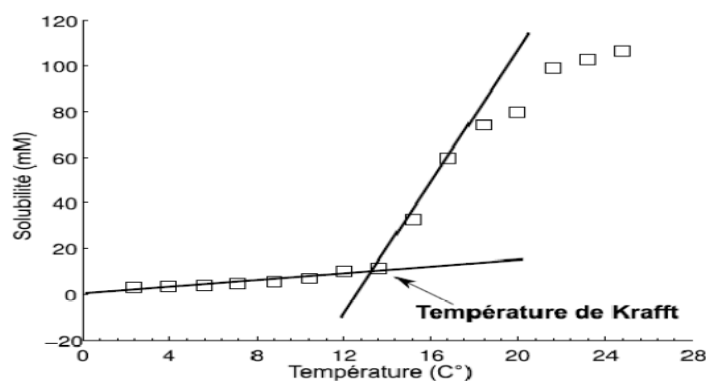
$$HLB = 20 \cdot \frac{\text{Masse moléculaire de la partie hydrophile}}{\text{Masse moléculaire de la molécule}} \quad (III.2)$$

Ainsi, on attribue à chaque tensioactif un indice HLB, si :

- ✓ HLB compris entre 0 et 8, alors molécules à caractère lipophile.
- ✓ HLB compris entre 8 et 12, alors intermédiaire.
- ✓ HLB compris entre 12 et 20, alors molécules à caractère hydrophile.

III.7. Température de Krafft

On générale, la température influence positivement la solubilité des molécules d'agents de surface. Il a été observé que lorsque la température augmente, la solubilité de tensioactif augmente, cette température on l'appelle température de Krafft.



Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium.

III.8. Application des tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ces substances jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation des produits détergents ; cosmétiques et autres ; soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile ; des métaux ; du cuir ; du pétrole etc....

III.8.1 Détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents ; ils représentent en moyenne 20% de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent qui peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide. Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle ; cette dernière concerne spécifiquement les industries et les institutions (écoles ; hôpitaux ; etc...). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection représente le plus gros marché. La détergence ménagère ; quant à elle ; regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives ; les adoucissants ; les produits vaisselle et d'entretien ; le secteur des lessives est plus gros consommateur de tensioactif ; il représente plus de 50% du marché mondial.

III.8.2 Cosmétique

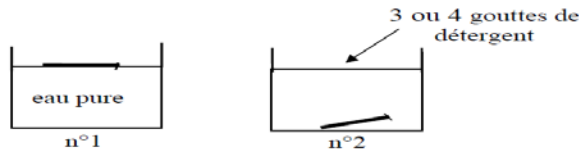
Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavant, tels que les shampooings ; gels douche et dentifrices, dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée. La cosmétique blanche met à profit les propriétés dispersantes et stabilisantes ; et concerne les produits de beauté ; les maquillages et d'autres produits de soins.

III.9. Exercices d'application

Exercice 1

1. n° 1 : Poser délicatement à la surface de l'eau une épingle dégraissée.

n° 2. Ajouter 3 ou 4 gouttes de détergent.



Pour les deux expériences noter les observations avec interprétation des résultats.

2. Le pouvoir mouillant d'un liquide sur un corps dépend de la tension superficielle de ce liquide et des forces de cohésion entre ce liquide et ce corps. Déposer sur une plaque de verre dégraissée une goutte d'eau pure.

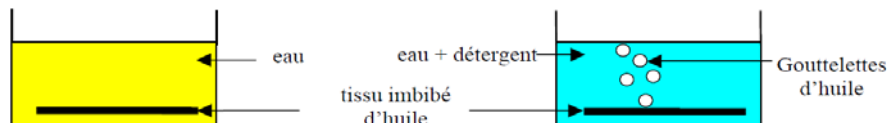


Goutte d'eau sur une plaque de verre dégraissée

- a. Prendre une épingle sèche, percer la goutte d'eau.
- b. Prendre une épingle trempée dans de l'eau savonneuse, percer la goutte d'eau.

Noter les observations et interpréter les expériences.

3. Placer au fond des béchers un morceau de tissu imbibé d'huile (maintenir le tissu avec des masses)



Noter les observations et interpréter les expériences.

Chapitre IV : Phénomène d'adsorption

IV.1. Introduction

A la surface des solides, il y a des liaisons non utilisées, on peut la considérer comme un polyradicale dont les liaisons peuvent être saturées par des molécules étrangères à la surface. Contrairement à l'intérieur du solide, les molécules sont maintenues à des positions d'équilibre bien définies.

L'adsorption est un phénomène de surface ou il y a fixation ou bien accumulation des molécules de fluide à la surface d'un solide.

IV.2. Différents types d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent se produire selon la façon positionnement des molécules de fluide à la surface du support:

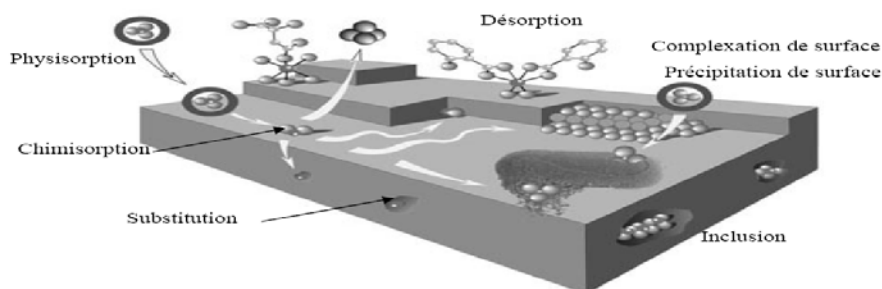
- ✓ Adsorption physique.
- ✓ Adsorption chimique.

IV.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique elle est non spécifique (elle est générale). Elle est similaire au processus de condensation, phénomène réversible. Les forces attirant les molécules fluides à la surface du solide sont relativement faibles et la chaleur libérée durant le processus d'adsorption (exothermique) est de 0,5 à 5 Kcal/mol.

L'équilibre entre la surface du solide et les molécules de gaz est atteint rapidement parce que les demande en énergie sont faibles

Dans ce type d'adsorption, la durée d'accumulation de la substance adsorbée est court et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.



Principales interactions entre une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

IV.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est une interaction chimique qui est due à la formation de fortes liaisons chimiques, entre l'adsorbé et l'adsorbant. Par rapport à l'adsorption physique, selon Langmuir, les molécules adsorbées sont retenues à la surface par le même type de forces que celles ayant lieu entre les atomes dans les molécules.

A cause de la chaleur d'adsorption élevée, l'énergie possédée par les molécules adsorbées est différente de celles des molécules isolées.

Tableau IV.1. Adsorption physique versus adsorption chimique.

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbé	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbé
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

IV.3. Paramètres affectant l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui est influencée par plusieurs paramètres liés au support et au substrat, il s'agit de :

IV.3.1. Taille des molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du support peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit

inférieure au diamètre du port d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

IV.3.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

IV.3.3. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...)

IV.3.4. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

IV.3.5. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.

IV.4. Chaleur d'adsorption

La chaleur d'adsorption, qui est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique), peut être calculé 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). Considérons un système composé d'une surface solide propre en contact avec un gaz. S'il y a adsorption spontanée du gaz, l'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie ($\Delta S < 0$). Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre ($\Delta G < 0$), on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique :

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

On définit trois types de chaleurs d'adsorption :

- **La chaleur intégrale d'adsorption** : c'est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire d'adsorbat.
- **La chaleur différentielle d'adsorption Q_a** : c'est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite d'adsorbat. Cette chaleur varie avec la quantité d'adsorbat adsorbée.
- **La chaleur isostérique Q_{st} d'adsorption** : correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant. HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption Q_a par la relation :

$$Q_{st} = Q_a + RT \quad (IV.2)$$

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est-elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption.

Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{(V_{gaz} - V_{adsorbat})T} \quad (IV.3)$$

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

$$\frac{dP}{dt} = \frac{-Q_a}{(V_{gaz} - V_{adsorbat})T} = \frac{-Q_a}{\Delta VT} \quad (IV.4)$$

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

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

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

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

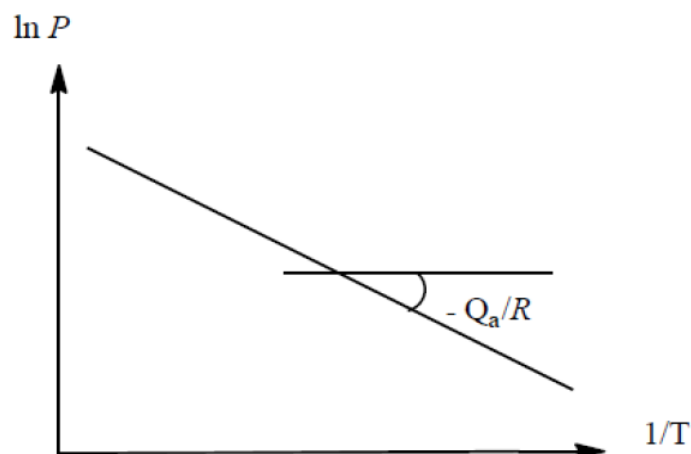
Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = \frac{-Q_a}{R^2 T^2} \quad (IV.7)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\ln P = \frac{-Q_a}{RT} + C \quad (IV.8)$$

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

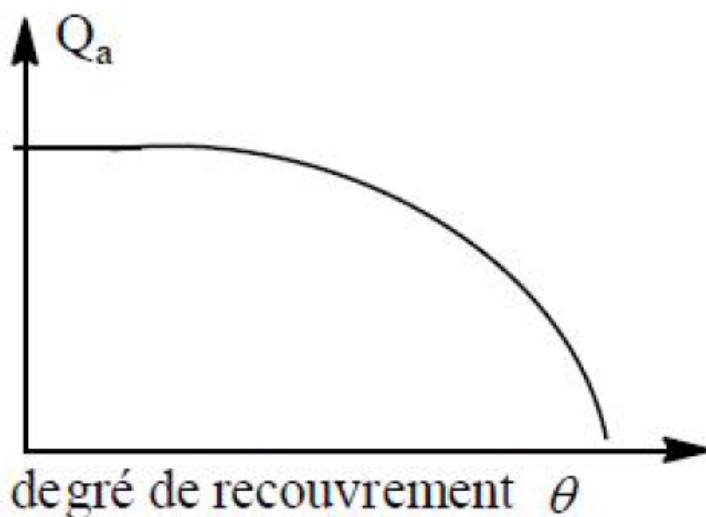


Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

La chaleur d'adsorption, Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente 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 θ à $\theta + d\theta$, où, θ est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être sorbées}} \quad (\text{IV.9})$$

La chaleur d'adsorption différentielle dépend donc du taux de recouvrement de la surface du solide (Figure ci-dessous).



Variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

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

$$\Delta H_a = \frac{1}{a} \int_0^a Q_a dt \quad (\text{IV.10})$$

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

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

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

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

IV.4.1. Utilisation de la chaleur d'adsorption

- ✓ La chaleur d'adsorption est le principe critère dont la distinction entre la chimisorption et la physisorption.
- ✓ Elle permet de se renseigner sur les sites énergétiques de la surface d'adsorption (chaleur = Cst ⇒ surface homogène). Si la quantité de chaleur varie en fonction de la quantité adsorbée ⇒ surface hétérogène, c.a.d. présence des sites d'adsorption plus énergétique que l'autre.
- ✓ Elle permet de distinguer les différences étapes (phase) de l'attaque d'un catalyseur.

IV.5. Différents types d'isothermes d'adsorption

IV.5. 1. Capacité d'adsorption

C'est la quantité de l'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant à une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour

l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (\text{IV.11})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

IV.5.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Sont des courbes expérimentales représentant les variations (masse ou volume) de l'adsorbat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- ❖ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

IV.5.3. Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940) ont établi une classification des cinq types d'isothermes rencontrés, de I à V (B.D.D.T.), auxquels on a ultérieurement ajouté un type particulier, numéroté VI. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure ci-dessous.

❖ *Isotherme de type I*

Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation.

❖ *Isotherme de type II*

Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.

❖ *Isotherme de type III*

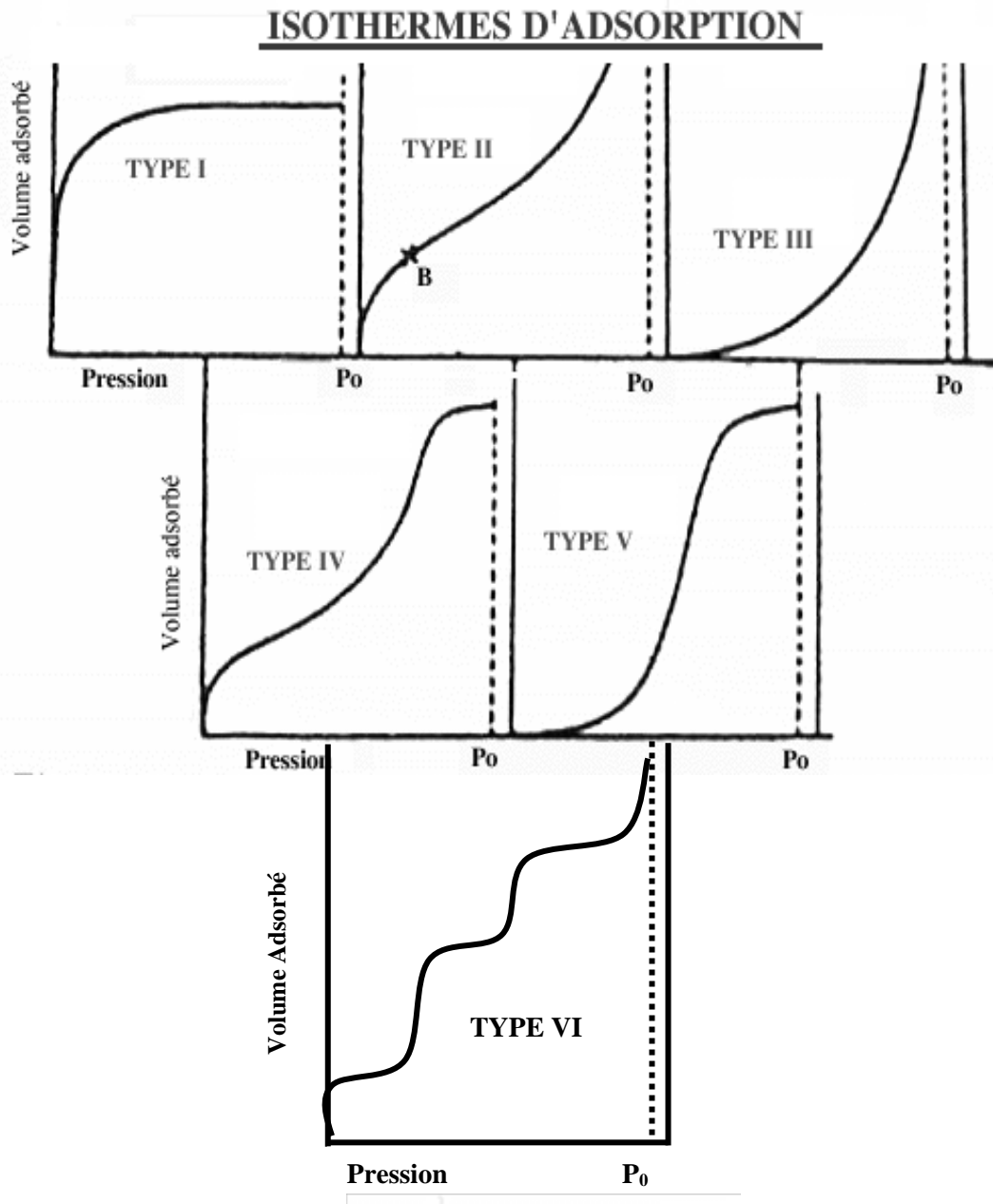
Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide.

❖ *Isotherme de type IV et V*

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat.

❖ *Isotherme de type VI*

Présente plusieurs "marche" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.



Les différents types des isothermes d'adsorption.

IV.6. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

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

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

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

$$K_d = \frac{c_{ad,é}}{c_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad (IV.12)$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

$C_{ad,é}$: La quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/l).

$C_{éq}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (IV.13)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (IV.14)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente.

IV.7. Modèle d'isothermes d'adsorption

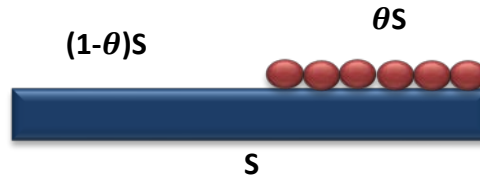
Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation existant entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

IV.7.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface du solide est uniforme, tous les sites sont identiques.
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption est localisée et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ L'adsorption se produit en monocouche.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.



Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

Soient S la surface réelle 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 (c'est-à-dire à $(1 - \theta).S$) et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

$$\text{A l'équilibre : } V_{adsorption} = V_{désorption} \quad (\text{IV.15})$$

$$\text{Avec : } V_{adsorption} = k_{ads} P (1 - \theta)S \quad (\text{IV.16})$$

$$V_{désorption} = k_{dés} \theta S \quad (\text{IV.17})$$

Remplaçons l'équation (IV.16) et (IV.17) dans l'équation (IV.15), on obtient :

$$k_{ads} P (1 - \theta)S = k_{dés} \theta S \quad (\text{IV.18})$$

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

$$\frac{k_{ads} P}{k_{dés} + k_{ads} P} = \theta = \frac{bP}{1 + bP} = \frac{V}{V_m} \quad (\text{IV.19})$$

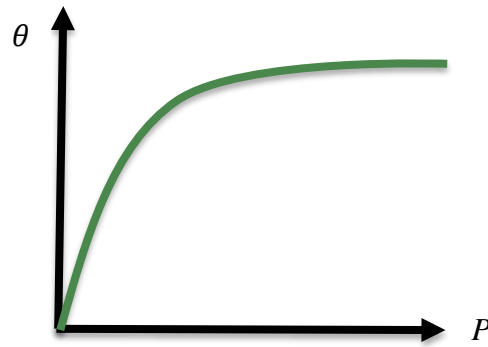
Avec :

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

V : volume adsorbé par quantité d'adsorbat.

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

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

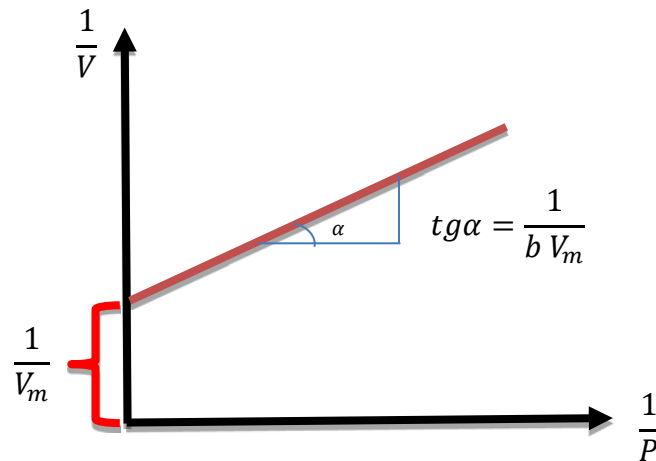


Représentation de l'isotherme de LANGMUIR.

À une pression quelconque, il est préférable de transformer la fonction hyperbolique $\theta = f(P)$ en une fonction linéaire ; sous la forme :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{b V_m} \times \frac{1}{P} \quad (\text{IV.20})$$

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



Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR.

Dans le cas d'une adsorption en phase liquide, Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (\text{IV.21})$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- ✚ Défavorable pour $R_L > 1$.
- ✚ Irréversible pour $R_L = 0$.
- ✚ Favorable pour $0 < R_L < 1$.

IV.7.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n) et consiste en une distribution

exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en site localisé. Il peut être décrit par l'équation :

$$V = K_F P^{1/n} \quad (\text{IV.22})$$

Avec :

K_F et n : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

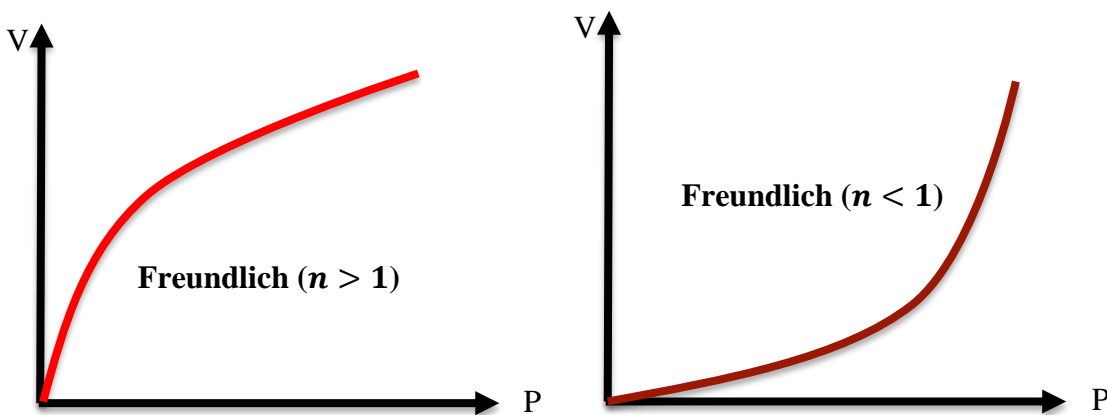
Des valeurs de $n > 1 \Rightarrow n \in [2,10] \Rightarrow$ On a une adsorption favorable.

Des valeurs de $n < 1 \Rightarrow$ on a une faible adsorption.

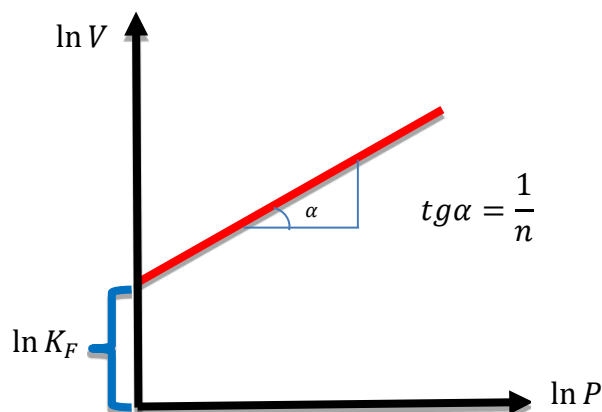
L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln V = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P \quad (\text{IV.23})$$

Ainsi, si l'on porte $\ln V$ en fonction de $\ln P$, on doit obtenir une droite en pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.



Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.



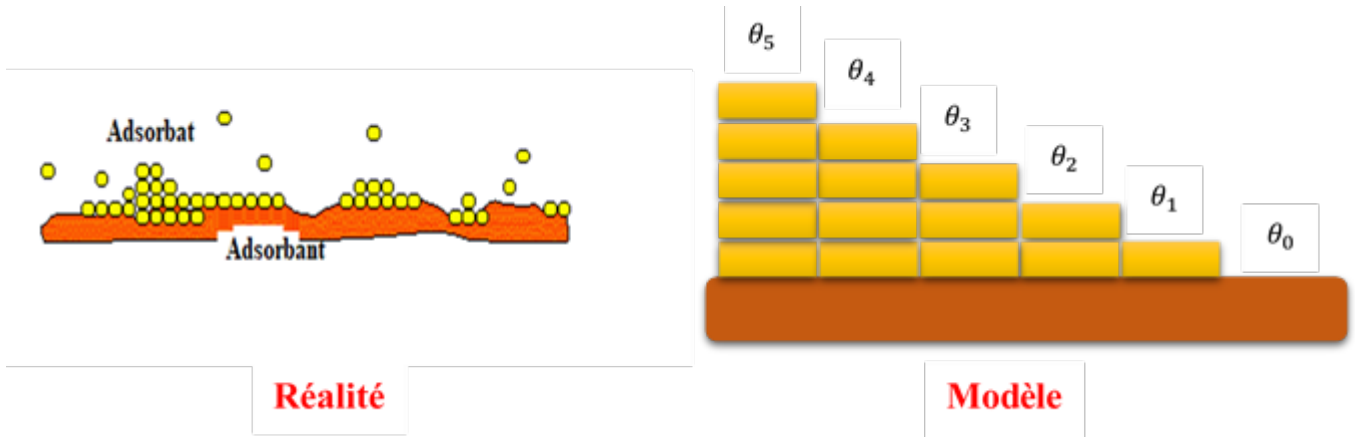
Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich.

IV.7.3. Isotherme B. E. T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté

des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. Les hypothèses de cette isotherme reposent sur :

- ❖ Formation de multicouches.
- ❖ La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- ❖ Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.



Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

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

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

Avec :

P : Pression du gaz.

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

$\frac{P}{P_0}$: Pression réduite.

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

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

$$\frac{1}{v\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{IV.25})$$

L'équation (IV.25) est en général valable dans le domaine $0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$ où l'on obtient une droite en traçant $\frac{1}{v\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$ en fonction de la pression relative $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ de la phase gazeuse en solution, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{V_m C}\right)$ et la pente $\left(\frac{(C-1)}{V_m C}\right)$ permettent d'évaluer le volume V_m qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant

suivant une couche monomoléculaire de soluté et C est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante (IV.26) :

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

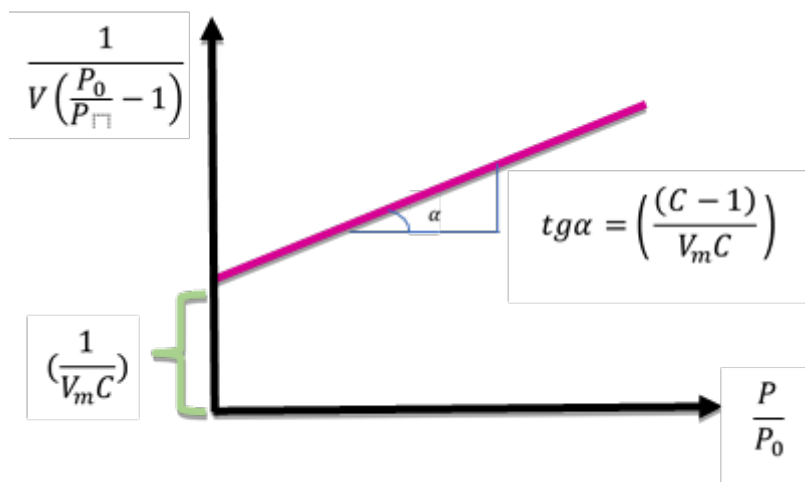
ΔH_{ads} est la chaleur d'adsorption de la première couche et ΔH_{cond} la chaleur de liquéfaction (condensation). C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide : si elle est élevée $\Delta H_{ads} \gg \Delta H_{cond}$ et C est élevé, tandis que si l'affinité est faible $\Delta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

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

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 + C\frac{P}{P_0}\right]} \quad (IV.27)$$

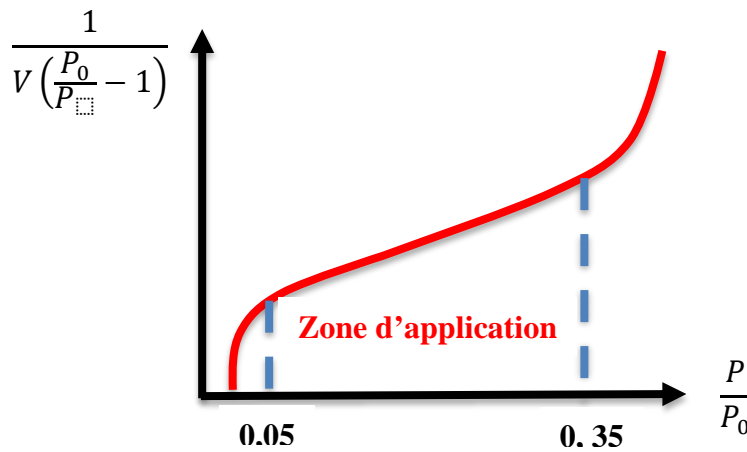
$C > 1$ et $n > 1$: on obtient une isotherme de type 2.

$C < 1$ et $n > 1$: une isotherme de type 3.



Représentation linéaire de l'isotherme de B.E.T.

La détermination du volume adsorbé au complètement de la monocouche est déduite à partir de la droite correspondante appelée transformée BET. Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pressions relatives restreint ($0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$). Tout se passe comme si après l'adsorption de ces quelques couches, la surface du solide se rapetissait, expliquant ainsi la courbure observée pour des valeurs de $\frac{P}{P_0} > 0,35$.



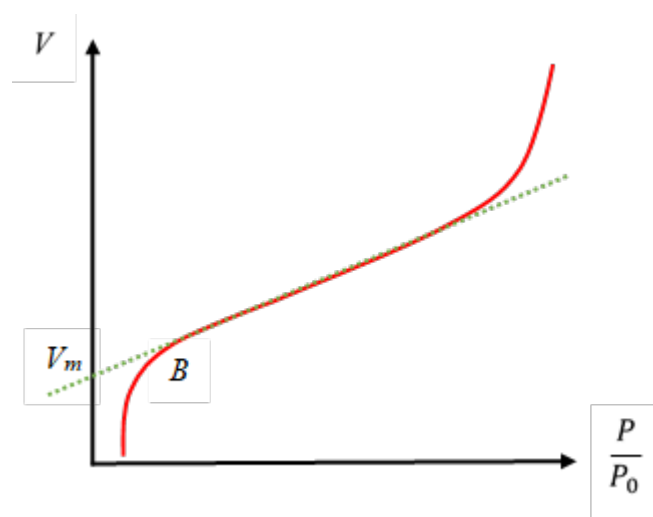
Représentation réelle de l'isotherme de B. E. T.

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

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

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

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



Application de la méthode du point B sur un isotherme de type II.

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

IV.8. Evaluation de la surface spécifique

La surface spécifique est une donnée importante pour caractériser les solides. Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche V_m .

La capacité de la monocouche V_m est exprimée le plus souvent en cm^3 de gaz par gramme de solide, ce volume est ramené dans les conditions normales de pression et de température (cm^3 à T.P.N). Nous allons évaluer cette surface comme suit :

$$S = \frac{V_m}{22400} \varepsilon N 10^{-20} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right) \quad (\text{IV.28})$$

On obtient :

$$S = 0,269 V_m \varepsilon \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right) \quad (\text{IV.29})$$

Avec :

V_m : Volume maximal adsorbable.

ε : Surface occuper par une molécule (\AA^2).

IV.9. Détermination de l'aire moléculaire

Plusieurs formules ont été proposées pour déterminer l'aire de la molécule ε ; elles sont basées sur un certain nombre d'hypothèses tels que l'arrangement en surface, le comportement de l'adsorbat à l'état adsorbé...

Si on suppose, pour simplifier, que les molécules de l'adsorbat adsorbé sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact, on peut en déduire une valeur de ε selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = f \left(\frac{M}{N \rho_L}\right)^{2/3} \quad (\text{IV.30})$$

Où f : facteur de remplissage qui correspond à un arrangement hexagonal $f = 1,091$.

M : masse molaire de l'adsorbat.

N : nombre d'Avogadro.

ρ_L : masse volumique de l'adsorbat adsorbé, à l'état liquide et à la température de l'adsorption.

IV.10. Détermination de la porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention du substrat.

$$\varepsilon_p = \frac{V_{pores}}{V_T} \quad (\text{IV.31})$$

La porosité est classifiée de la manière suivante :

Les micropores : le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.

Les mésopores : le diamètre est situé entre 2 et 50 nm.

Les macropores : le diamètre des pores est supérieur à 50 nm ; ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les mésopores et les micropores.

IV.11. Exercices d'application

Exercice 1

On réalise l'adsorption d'argon à -183°C sur un échantillon de charbon actif. Les résultats relatifs à l'isotherme sont rassemblés dans le tableau suivant :

V (cm ³ CTPN d'argon)	23,7	29,4	34,6	36,2	37,5	38,6	39,5	40,0	40,3
P (mmHg)	50	90	180	240	320	440	600	750	900

La pression de vapeur saturante de l'argon à -183°C est $P_0 = 990$ mmHg.

1. Tracer l'isotherme d'adsorption. A quel type de la classification des isothermes appartient-elle ?
2. Montrer qu'une équation du type de LANGMUIR s'applique à cette isotherme. Déterminer les valeurs des constantes figurant dans cette équation.

Exercice 2

L'adsorption de l'oxyde carbone sur du charbon activé a été étudiée à 0°C . On mesure le volume de gaz adsorbé, sous différentes pressions P et ramené aux conditions NTP. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

P(mm Hg)	73	180	309	540	882
V(cm ³ TPN/g)	7,5	16,5	25,1	38,1	52,3

1. Montrez, graphiquement, que les résultats satisfont l'isotherme de FREUNDLICH. Calculez les constantes de cette équation.
2. À partir de ces résultats, calculez le volume d'oxyde de carbone adsorbé par 1 g de charbon activé en équilibre avec une pression de 400 mmHg de CO.

Exercice 3

L'adsorption de l'azote sur un adsorbant donne les valeurs suivantes :

P/ P ₀	0,039	0,065	0,143	0,198	0,245	0,277	0,347	0,484
V (cm ³ /g)	12,1	12,9	16,7	19,7	21,9	23,6	27,4	31,5

1. Montrer que ces valeurs vérifient la théorie de BET.
2. Déterminer les valeurs des constantes de l'isotherme BET. Quelles sont les unités de ces constantes.
3. Calculez l'aire de la surface spécifique en m²/g.

Données : Surface occupée par une molécule d'azote $\varepsilon = 0,162$ nm².

Exercice 4

Les pressions ci-dessous représentent les pressions de CO nécessaires pour avoir un volume d'adsorption de 10 cm^3 aux différentes températures. L'échantillon utilisé étant du charbon, trouver l'enthalpie d'adsorption correspondant à ce recouvrement.

T (°K)	200	210	220	230	240	250
P (mmH/g)	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Partie 2 : Catalyse

Chapitre I : Catalyse homogène

I.1. Introduction

On appelle catalyse l'accélération d'une réaction chimique sous l'effet d'un produit n'apparaissant pas dans le bilan de la réaction. Ce phénomène est d'une importance économique considérable, puisque de très nombreux produits industriels sont fabriqués grâce à des catalyseurs : matières plastiques, carburants, détergents, solvants, etc. La catalyse est également omniprésente dans le monde vivant, toutes les réactions métaboliques se faisant avec l'assistance de catalyseurs biologiques, dont la plupart sont des enzymes.

La catalyse est un phénomène très vaste, car les mécanismes catalytiques relèvent de domaines très variés de la chimie. Outre les catalyses acides et basiques, fréquentes en chimie organique, on peut citer la catalyse organométallique, dans laquelle les réactifs sont rassemblés autour d'un métal de transition tel le fer, le platine, l'iridium, le rhodium, le palladium, etc. Ces métaux peuvent d'ailleurs intervenir dans le site actif de certaines enzymes.

La catalyse est un domaine de recherche extrêmement actif, encore renforcé par la raréfaction des ressources pétrolières et le renchérissement général des matières premières. L'un des objectifs les plus cruciaux en chimie est en effet de trouver des catalyseurs permettant non seulement d'augmenter la vitesse des réactions, mais également de favoriser les réactions intéressantes au détriment des réactions parasites.

On dit que la catalyse est homogène si le catalyseur fait partie de la même phase que le système réactionnel, et dans le cas contraire on parle de catalyse hétérogène.

Un catalyseur est une substance :

- a. Que l'on retrouve inchangée à la fin de la réaction.
- b. Qui modifie la vitesse des réactions thermodynamiquement possibles (voir cours de thermodynamique chimique : énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre) puisqu'il ne modifie pas l'énergie du système réactionnel.

I.2. Catalyse enzymatique

I.2.1. Définition d'une enzyme

La majeure partie des réactions biochimiques sont catalysées par des enzymes, qui sont des protéines. Ce ne sont cependant pas les seuls catalyseurs biologiques.

Les enzymes sont généralement des catalyseurs d'une très grande spécificité. Certaines ne permettent qu'une seule réaction sur un seul réactif (son substrat). D'autres sont moins spécifiques et

permettent de réaliser une même réaction chimique sur toutes les molécules d'une même famille, même si dans la nature, elles ne traitent que quelques représentants de cette famille.

I.2.2. Propriétés générales des enzymes

Les enzymes possèdent des caractéristiques qui les rendent uniques

a. Propriétés d'un catalyseur chimique

- ✓ Un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais la présence de catalyseur ne provoque pas la réaction, ou rend possible une réaction qui ne l'est pas sur le plan thermodynamique ($\Delta G < 0$).
- ✓ Un catalyseur abaisse l'énergie d'activation.
- ✓ Il se trouve intacte à la fin de la réaction.
- ✓ Au cours des réactions chimiques réversibles, le catalyseur accélère de la même manière les 2 vitesses de réaction évoluant simultanément en sens inverse. Il ne modifie pas l'équilibre final de la réaction.

Toutes ces caractéristiques sont applicables aux enzymes, mais les enzymes sont plus efficaces que les catalyseurs :

- ✓ Ils agissent à très faible dose.
- ✓ Ils abaissent l'énergie d'activation d'une manière plus importante qu'un catalyseur.

I.2.3. Site actif d'une enzyme

La spécificité très grande des enzymes est due au fait que leur action se fait au niveau d'un site actif, c'est-à-dire une portion de leur structure, de géométrie et de composition chimique très précises, et spécialement adaptées à la fois à la nature chimique du substrat et à la nature de la réaction induite.

Les enzymes sont des protéines, elles ont des interactions avec d'autres molécules qui peuvent être protéique ou non protéique ; ces molécules sont appelées ligands. Les interactions entre enzymes et substrat (ligands) font intervenir des liaisons non covalentes :

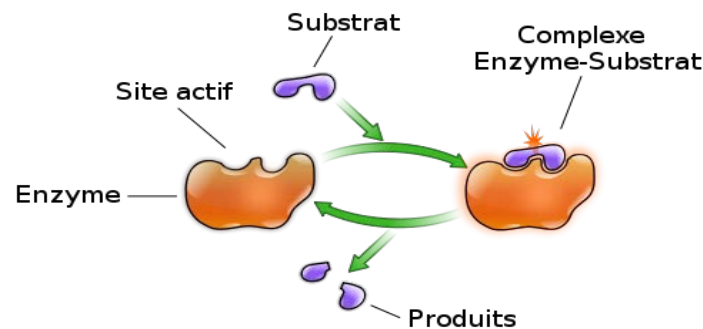
- Liaisons hydrogènes.
- Liaisons de Van der Waals.

Ces interactions entre enzymes et substrat sont des réactions spontanées, qui ne nécessitent aucune énergie, et qui font intervenir :

- Un phénomène de reconnaissance très spécifique.
- Un phénomène d'attraction.

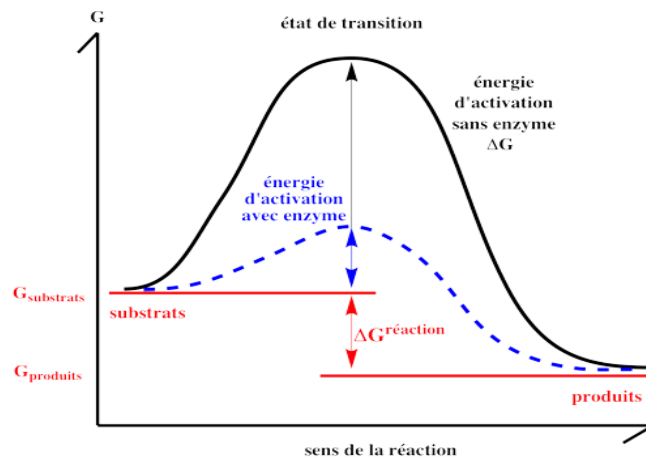
Le site actif est une zone privilégiée, qui a la forme d'une cavité, situé dans la zone hydrophobe de la protéine, au niveau de laquelle s'exerce électivement le pouvoir catalytique de l'enzyme. Il est subdivisé en 2 parties :

- a. Site de liaison, fixation, et reconnaissance : Reconnaît la complémentarité de forme avec un substrat spécifique de l'enzyme.
- b. Site catalytique : Permet la réaction transformant le substrat en produit.



I.2.4. Mécanisme de base de la catalyse enzymatique

- L'enzyme accélère la réaction sans modifier l'état d'équilibre.
- Les enzymes abaissent l'énergie d'activation du substrat.
- La première étape implique la formation d'un complexe enzyme-substrat.
- L'énergie d'activation ou l'énergie libre d'activation (ΔG_a) est l'énergie qui doit être adsorbée par le réactif pour que leurs liaisons soient brisées.
- Les réactifs doivent atteindre un état de transition instable dans lequel les liaisons sont plus faciles à briser.
- Les enzymes ont la capacité d'abaisser l'énergie d'activation pour des réactions spécifiques pour que ces réactions puissent se faire à la température normale de la cellule.



Mécanisme de la cinétique enzymatique.

I.3. Cinétique enzymatique d'un substrat

I.3.1. Définition

C'est l'étude des vitesses de réactions et de leurs modifications, en réponse aux changements des conditions expérimentales.

I.3.2. Les différentes phases de la réaction enzymatique

La cinétique enzymatique à un seul substrat elle est divisé en trois phases :

Pré-stationnaire

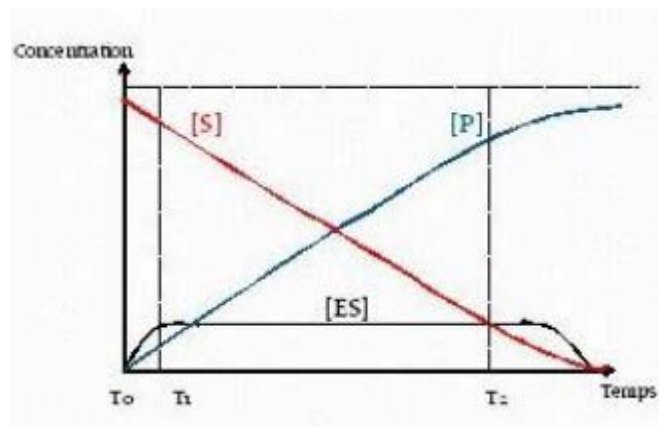
- ✓ Enzyme mise en présence d'excès de substrat → Combinaison ES très rapide.

Stationnaire

- ✓ Enzyme saturée par le substrat.
- ✓ Vitesse de la réaction est constante : (Reste constante tant que le substrat est à concentration saturante de l'enzyme).

Post stationnaire

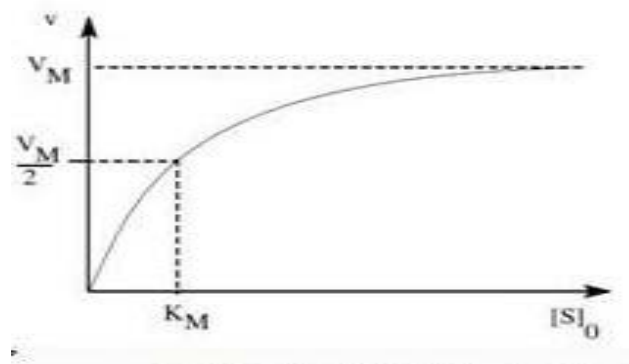
- ✓ Diminution de S de manière significative au bout d'un temps plus au moins long selon l'enzyme.



Evolution de la cinétique enzymatique.

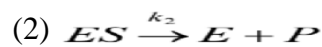
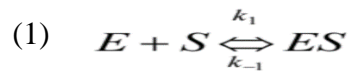
I.3.3. Le modèle de base de la cinétique enzymatique

En 1902, Victor Henri et Adrian Brown suggérèrent indépendamment que dans la réaction enzymatique, l'hypothèse de la formation d'un complexe enzyme-substrat était nécessaire pour interpréter la forme hyperbolique des courbes qui représente la vitesse initiale de la réaction en fonction de la concentration initiale de substrat, les autres paramètres étant constants (concentration enzyme, température, pH, pression ..).



Vitesse initiale de la réaction

Le modèle de base de la cinétique enzymatique s'écrit ainsi :



où E est l'enzyme, S le substrat, P le produit de réaction et les k_i sont les constantes de vitesse des réactions élémentaires :

k_1 = constante d'association de E + S

k_{-1} = constante de dissociation du complexe ES

k_2 = constante de réaction de ES en E + P

Nous allons maintenant voir le traitement de ce système réactionnel en le simplifiant par des hypothèses expérimentales.

I.3.3.1. Modèle de Michaëlis-Menten

Michaelis et Menten ont proposé un modèle permettant d'expliquer la loi de vitesse d'une réaction enzymatique mettant en jeu un seul complexe enzyme-substrat.

Les mesures de cinétique seront toujours faites pour des concentrations de produit très faible : c'est la mesure de la vitesse initiale (v_i) pour $[P] E_0$ et $[S] E [S]_0$ où $[S]_0$ est la concentration du substrat à l'instant initial. Cette hypothèse permet de négliger la réaction élémentaire $E + P \xrightarrow{k_{-2}} ES$

La concentration totale du substrat $[S]_0$ est grande (\gg) devant celle de l'enzyme $[E]_0$.

Dès l'addition de l'enzyme dans la solution de substrat, il s'établit un équilibre rapide entre les formes libres de l'enzyme, du substrat et du complexe (appelé complexe de Michaëlis), pour calculer la vitesse d'apparition du produit, le système d'équations à résoudre est :

$$\frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0 \Rightarrow k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (I.1)$$

Par ailleurs, si $[E]_0$ est la concentration initiale d'enzyme, par conservation de la matière appliquée à E, on a :

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (I.2)$$

En introduisant l'expression (I.2) dans (I.1), on obtient la concentration en complexe :

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (I.3)$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad (I.4)$$

La vitesse de formation du produit P est :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad (I.5)$$

Cette équation se réarrange en divisant le numérateur et le dénominateur par k_1 , ce qui fait apparaître la constante de Michaelis K_M :

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{V_M [S]}{K_M [S]} \quad (I.6)$$

Soit : $V_M = k_2[E]_0$ et $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

I.3.3.2. La signification des constantes cinétiques

a. Vitesse maximale

$V_M = k_2[E]_0 = k_{cat}[E]_0$ est la **vitesse maximale initiale** v atteinte pour la concentration $[E]_0$ et pour une concentration très grande de $[S]_0$ devant K_M :

$$V = \frac{V_M [S]_0}{K_M + [S]_0} \text{ si } [S]_0 \rightarrow \infty \Rightarrow V \rightarrow V_M$$

La vitesse maximale est l'asymptote de la branche hyperbolique représentant l'équation de Michaëlis-Menten dans le modèle de Michaëlis-Menten.

Expérimentalement, ceci est réalisé si $[S]_0 \gg K_M \Rightarrow v = \frac{V_M [S]}{K_M [S]} \cong V_M$

Cette branche hyperbolique $V = Vi = f([S]_0)$ est appelée courbe de saturation de l'enzyme par le substrat.

b. Constante catalytique

k_{cat} (ou k_2) est une **constante de vitesse du premier ordre** (unité s^{-1} , c'est une fréquence). k_{cat} représente la fréquence à laquelle l'enzyme accomplit l'acte catalytique lorsque l'enzyme est saturé en substrat ($k_{cat} = \frac{V_M}{[E]_0}$).

$\frac{1}{k_{cat}}$ est la durée d'un cycle catalytique lorsque l'enzyme est saturé en substrat. La valeur de k_{cat} donne la mesure de l'efficacité de la catalyse par l'enzyme sur le substrat.

c. Constante de Michaëlis, constante de dissociation

Dans l'équation de Michaëlis-Menten, la constante de Michaëlis $K_M = \frac{(K_{-1} + K_2)}{K_1}$ est égale à $\frac{K_{-1}}{K_1}$ dans le cas où $k_{-1} \gg k_2$. Si k_{-1} est grand devant $k_2 = k_{cat}$, cela signifie que le complexe ES se dissocie en relarguant le substrat libre à une vitesse nettement plus grande qu'il ne subit l'acte catalytique. En

ce cas, la valeur de la constante de Michaëlis est égale à la valeur de la constante de dissociation du complexe ES en S et E, elle traduit l'affinité du substrat pour l'enzyme. L'affinité du substrat pour l'enzyme est d'autant plus grande que la valeur de la constante de Michaëlis est petite.

Lorsque la valeur de $[S]_0$ est égale à la valeur de K_M , la valeur de la vitesse initiale est égale à : $V =$

$$\frac{V_M [S]_0}{[S]_0 + [S]_0} = \frac{V_M}{2}$$

Donc ; $[S]_0 = K_M \Rightarrow V = \frac{V_M}{2}$

d. Constante de spécificité

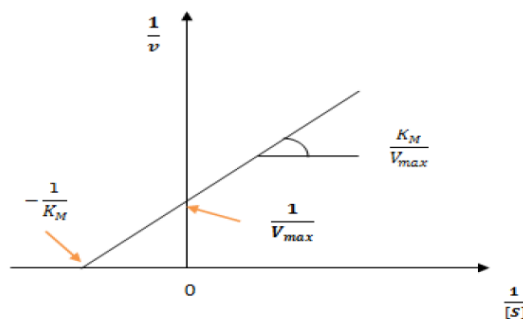
La constante catalytique k_{cat} mesure l'efficacité de la catalyse par l'enzyme sur le substrat et la constante de Michaëlis mesure l'affinité de l'enzyme pour le substrat dans les cas où $k_{-1} \gg k_{cat}$. Un enzyme peut avoir une très grande affinité mais avec une constante catalytique faible et inversement. L'un des deux paramètres ne suffit pas à caractériser le couple enzyme/substrat. C'est le rapport $k_{E/S} = \frac{k_{cat}}{K_M}$ qui reflète la spécificité globale d'un enzyme vis à vis d'un substrat, appelé constante de spécificité.

I.3.3.3. Linéarisation de l'équation de Michaelis-Menten

Malheureusement, l'extrapolation d'une hyperbole à partir de quelques points n'est pas facile. Des erreurs sur l'estimation des paramètres cinétiques (V_{max} et K_M) sont possibles. La linéarisation de la représentation graphique de l'équation de Michaelis-Menten, transforme l'hyperbole en droites de différentes équations (changement des axes). L'exemple en est la transformation de Line weaver et Burke (représentation des doubles inverses) :

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_M} \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{V_M}$$

On obtient une droite dont l'extrapolation coupe l'axe des $\frac{1}{V}$ en un point d'ordonnée $\frac{1}{V_{max}}$ et l'axe des $\frac{1}{[S]}$ en un point d'abscisse $-\frac{1}{K_M}$. Cette équation représente une droite de pente $\frac{K_M}{V_{max}}$.



Représentation linéaire de l'équation de Michaelis-Menten.

I.4. Activités enzymatiques et paramètres cinétiques

Les dosages d'activité enzymatique sont effectués en mesurant la vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un substrat, à l'état stationnaire, dans les conditions optimales de fonctionnement de l'enzyme dans ces conditions, la concentration saturante de substrat,

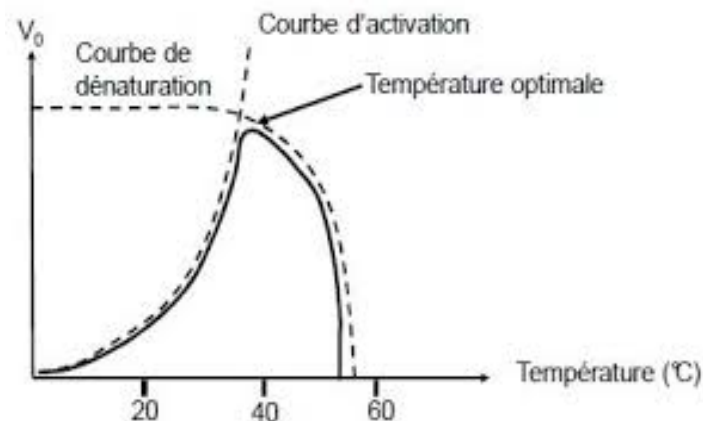
$V = V_{max} = k_{cat} [E]_0$. Les unités employées sont diverses :

- ✓ **Unité internationale (UI.)** : Elle reste largement utilisée. C'est la quantité d'enzyme apte à catalyser la transformation d'une micromole de substrat par minute.
- ✓ **Katal** : quantité d'enzyme qui convertit une mole de produit par seconde ; l'énormité de cette unité amène à recourir au **microkatal**, ou au **nanokatal**, $1\text{UI} = 16,67\text{ nkat}$.
- ✓ **Activité spécifique (AS)** : unités enzymatiques par milligramme de protéines de l'extrait enzymatique ; elle est surtout utilisée pour suivre la purification d'un enzyme
- ✓ **Activité moléculaire** : nombre de molécules de produit formées par unité de site actif et par unité de temps ; elle ne peut être évaluée que pour des enzymes purs dont on connaît le poids moléculaire.

I.5. Influence de la température sur la cinétique

Deux effets sur la réaction enzymatique :

- ✓ Elle accélère la réaction en fournissant l'énergie nécessaire au franchissement de la barrière due à l'énergie d'activation.
- ✓ Une température élevée fragilise les liaisons et rend la structure tertiaire instable, pour dénaturer la protéine.
- ✓ Il y aura diminution de l'activité catalytique.



L'effet de la température sur la cinétique d'une réaction enzymatique.

Température basse : La température augmente la vitesse enzymatique puisque l'interaction entre l'enzyme et son substrat devient plus importante à forte température.

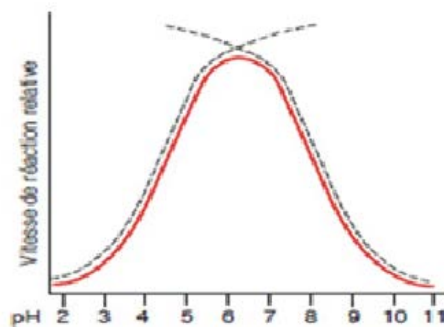
Température élevée : A fortes températures la protéine se dénature et perd donc son activité enzymatique.

L'activité enzymatique augmente jusqu'à une température optimale puis diminue pour atteindre une activité nulle à de grandes températures.

A la température optimale l'activité enzymatique est la plus importante. Cette température optimale varie d'une enzyme à un autre.

I.6. Influence du pH sur la cinétique

Les enzymes sont des protéines constituées d'acides aminés pouvant porter des fonctions chimiques sensibles aux variations de pH. Ces fonctions chimiques peuvent se protoner ou se déprotoner selon le pH du milieu dans lequel se trouve l'enzyme. Les enzymes auront par conséquent des pH optimaux différents, selon leur structure et la nature de leur site actif.



L'effet du pH sur la cinétique d'une réaction enzymatique.

I.7. Exercices d'application

Questions

1. A propos de la catalyse, indiquer quel(s) item (s) est (sont) juste (s) :
 - A. Un catalyseur peut agir en augmentant l'énergie d'activation d'une réaction.
 - B. Les enzymes peuvent jouer le rôle de catalyseurs de réactions chimiques.
 - C. Dans une catalyse acide, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en ions H_3O^+ .
 - D. Dans le cas d'une réaction catalysée, la loi de vitesse suit toujours le modèle de Michaelis-Menten.
 - E. Les items A, B, C et D sont faux.

Exercice 1

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysée par une enzyme E. Le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :



Pour une concentration globale en enzyme $[\text{E}]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les vitesses initiales v_0 de disparition du réactif S, ont été mesurées à 15 °C dans le solvant acétone pour différentes concentrations $[\text{S}]_0$:

$[\text{S}]_0$ (mmol/L)	600	400	300	200	150	100	50
v_0 (mmol/L.min)	4,44	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,14

1. Montrer la loi de vitesse modèle de Michaelis-Menten
2. Montrer que ce résultat est en accord avec les données expérimentales fournies. Calculer V_M et K_M à partir d'une représentation graphique.

Exercice 2

Un enzyme purifié de masse molaire 800 000 g/mol, catalyse la transformation de S (substrat) en P (produit) avec un $K_M = 10^{-5} \text{ M}$. La solution d'enzyme pur, a la concentration de 150 mg/ml, est capable, si la concentration en S est de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, de catalyser la réaction à une vitesse de $3 \times 10^{-5} \text{ M/min}$.

1. Déterminer graphiquement (avec la représentation la plus précise) la vitesse (V) si $[\text{S}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Chapitre II : Catalyse hétérogène

II. 1. Introduction

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de par leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

II.2. Définition de la catalyse hétérogène

Lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Les catalyseurs hétérogènes sont les plus utilisés dans l'industrie. La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support avec une solution métallique, qui est généralement réduite sous courant d'hydrogène.

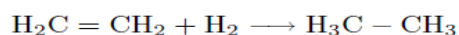
II.3. Phénomène d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption (voir les définitions des deux types dans la partie I chimie de surface, chapitre IV) :

- ❖ Adsorption chimique (chimisorption).
- ❖ Adsorption physique (physisorption).

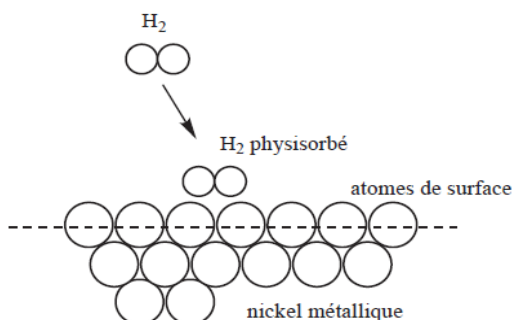
II.4. Hydrogénation catalytique (exemple de nickel comme catalyseur)

Prenons le cas de la réaction d'hydrogénation d'un alcène (l'éthène) en alcane (l'éthane) par le dihydrogène :

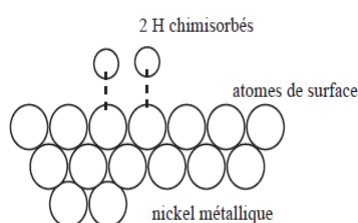


Cette réaction est catalysée par certains métaux, en particulier le nickel, mais aussi le palladium et le platine, et met en jeu l'adsorption du dihydrogène sur le métal, c'est-à-dire son positionnement sur la surface du métal. Le processus se fait en trois temps.

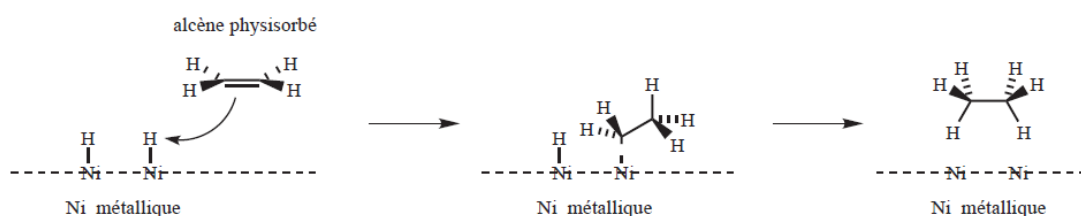
Dans un premier temps, le dihydrogène est mis en présence du métal. Sous l'action des forces intermoléculaires attractive de Van der Waals, le dihydrogène s'approche de la surface du métal ; c'est le phénomène de physisorption.



Bien entendu, plus la surface du solide est grande, plus la quantité de H₂ physisorbé est importante. Dans un second temps, il se produit une réaction chimique entre le dihydrogène physisorbé et les atomes de nickel de la surface. En effet, ceux-ci n'ayant pas autant de voisins que les atomes au cœur du solide, ils sont très réactifs. La liaison H-H est dissociée, et des liaisons Ni-H se forment ; on parle de chimisorption des atomes d'hydrogène sur le métal. L'énergie mise en jeu lors de la chimisorption est plus importante que lors de physisorption.



La liaison H-H est maintenant partiellement, voire totalement, dissociée, et les atomes d'hydrogène sont réactifs vis-à-vis de la liaison π de l'alcène. Celui-ci arrive sur la surface du catalyseur sur lequel il est physisorbé. Dans un premier temps, un premier atome d'hydrogène s'additionne sur la double liaison, conduisant à un composé chimisorbé sur la surface. On a enfin addition du second hydrogène.



Pour finir, l'éthane formé, qui est physisorbé, se désorbe et quitte la surface du métal.

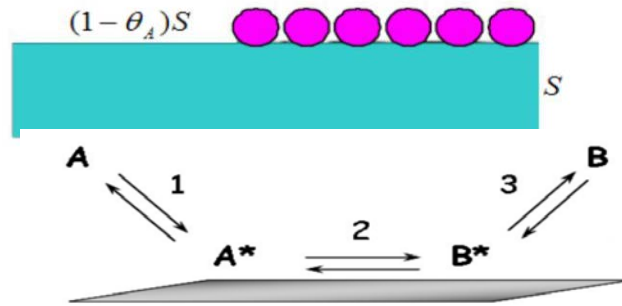
II.5. Cinétique chimique en catalyse hétérogène

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.

II.5.1. Vitesses d'adsorption et de désorption

Le modèle classique le plus couramment utilisé pour représenter les vitesses d'adsorption dans le domaine de la chimisorption est sans conteste celui de Langmuir ; il sert très souvent dans l'établissement des équations de catalyse hétérogène. La vitesse globale d'adsorption est la différence entre vitesse d'adsorption et vitesse de désorption. Elle est nulle à l'équilibre.

$$\text{A l'équilibre, } V_{\text{adsorption}} = V_{\text{désorption}} \Rightarrow \overrightarrow{k_A} P_A (1 - \theta_A) S = \overleftarrow{k_A} \theta_A S \quad (\text{II.1})$$



$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Adsorption : } v_1 = v_{+1} - v_{-1} = k_1 P_A \theta_* - k_{-1} \theta_A \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Désorption : } v_3 = v_{+3} - v_{-3} = k_3 \theta_B - k_{-1} P_B \theta_* \quad (\text{II.4})$$

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

$$k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II.5})$$

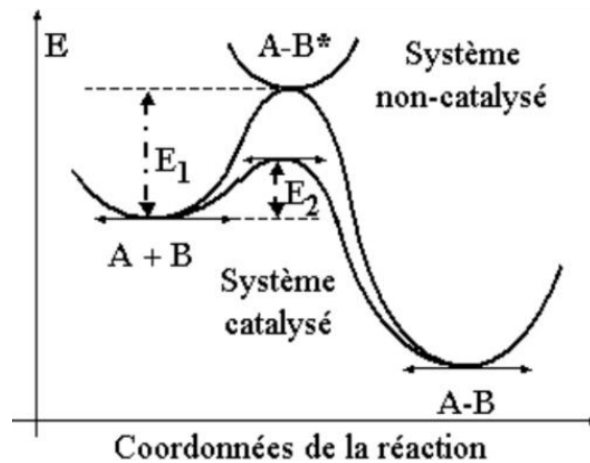
Avec :

E_a : énergie d'activation de la réaction (adsorption) en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} / \text{mol.K}$).

T : température absolue (en K).

L'énergie d'activation (E_a), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. C'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. L'énergie d'activation mesure dans ce cas la hauteur de la barrière de potentiel à franchir (figure ci-dessous). Si E_a augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement.



Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.

$$k_{-i} = k_{-i,0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{II.6})$$

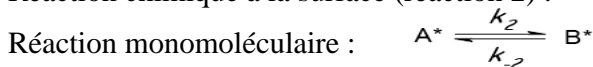
Avec E_d : énergies d'activation pour la désorption.

$$b_i = \frac{k_i}{k_{-i}} = \frac{k_{i,0}}{k_{-i,0}} e^{-\frac{\Delta H_{ad}}{RT}} \quad (\text{II.7})$$

La différence entre les énergies d'activation d'adsorption et de désorption représente la chaleur d'adsorption. $\Rightarrow \Delta H_{ad} = E_a - E_d$ (II.8)

II.5.2. Vitesse de réaction à la surface

Réaction chimique à la surface (réaction 2) :



La vitesse de la réaction en surface s'écrit :

$$v_2 = v_{+2} - v_{-2} = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_B \quad (\text{II.9})$$

En général, les vitesses d'adsorption et de désorption sont rapides devant la réaction de surface. Donc, la réaction à la surface (2) est limitante : $v = v_{+2} - v_{-2}$

II.5.3. Réaction monomoléculaire gaz-solide : Modèle de Langmuir-Hinshelwood

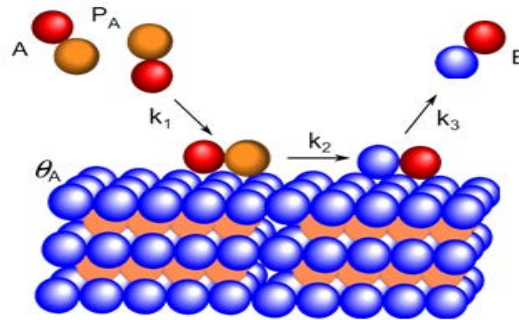
Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'est imposé pour décrire la cinétique de la réaction. Ce modèle a donc été très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalyse hétérogène. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule (adsorption monocouche). On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées.
- Le nombre de site d'adsorption du catalyseur est constant et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat

Soit un gaz A, qui s'adsorbe sur la surface d'un catalyseur, pour donner un produit B. Nous considérerons la possibilité d'une réaction monomoléculaire par rapport à A. Cet acte catalytique peut être décomposé en trois étapes :

1. adsorption à la surface du solide
2. réaction à la surface
3. désorption.

Le schéma ci-dessous illustre ces trois étapes.



Cinétique d'une réaction monomoléculaire.

L'étape qui se produit à la surface du catalyseur, est l'étape limitante donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction. Ainsi, la vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur s'écrit :

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = - \frac{dP_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

m : la masse du catalyseur.

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

k : constante de la vitesse de la réaction catalytique.

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

a - Premier cas

Nous commencerons par étudier le cas où le gaz A est faiblement adsorbé ($P_A \ll P_{0A}$; pression faible) à la surface du catalyseur. $\Rightarrow \theta_A = b_A P_A \ll 1$.

La vitesse s'écrit alors : $V = k b_A P_A$; nous obtenons une réaction d'ordre 1 à la surface du catalyseur. La vitesse présente une tendance linéaire en fonction de la pression du gaz.

b - deuxième cas

Nous considérerons le cas où le gaz A est fortement adsorbé à la surface du catalyseur. $b_A P_A \gg 1$ (pression élevée) . $\Rightarrow \theta_A = 1$.

La vitesse s'écrit alors : $V = k$ et on a une réaction d'ordre apparent égal à zéro : la surface du solide étant entièrement couverte, la pression n'a donc plus d'influence sur la vitesse.

c - troisième cas

Pour le cas intermédiaire entre les deux cas extrêmes que nous avons vu précédemment. Ici le gaz s'adsorbe partiellement à la surface du catalyseur. La cinétique est donnée par :

$V = k P_A^n$. Ce n'est autre que le modèle de Freundlich et on a une réaction d'ordre n .

II.6. Exercices d'application

Exercice 1

La réaction est effectuée en phase gazeuse, à volume constant et suivie par variation de la pression totale :



A partir d'une série d'expériences effectuées à 350°C sur 1g de catalyseur des pressions initiales P_0 de cyclohexane différentes, on détermine les vitesses initiales v_0 par la méthode des tangentes à l'origine des courbes.

P_0 (cmHg)	0,145	0,423	0,538	0,846	1,385	2,538
$10^3 \cdot v_0$ (cmHg/s)	1,25	2,95	3,42	4,67	6,27	8,42

1. Ecrire l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale.
2. Calculer les grandeurs accessibles (constante de vitesse, coefficients d'adsorption).

Exercice 2

Un catalyseur à base de Platine-Rhodium déposé sur un support céramique a été mis au point en vue de la conversion du monoxyde de carbone, des hydrocarbures résiduels et des oxydes d'azote en CO_2 , H_2O et N_2 dans les gaz d'échappement à essences d'automobiles. Sur cet ensemble catalysant et sur le moteur auquel il est destiné, on a procédé aux mesures suivantes :

1. La méthode B.E.T. appliquée aux données de la mesure d'adsorption de l'azote à 78°K a permis de déterminer le volume d'azote V_m nécessaire pour former une monocouche adsorbée. On obtient $V_m = 34,9 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ par gramme de catalyseur. L'isotherme obtenue est de type IV B.E.T.
2. Une mesure d'adsorption d'oxyde de carbone CO à 330°K conduit à une isotherme de type I à partir de laquelle on déduit le volume adsorbé maximum de CO. Ce volume est de $1,8 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ par gramme de catalyseur.

Questions :

a) Préciser les phénomènes intervenant dans les mesures 1) et 2) et tirer les conséquences des indications fournies par chacune de ces mesures.

b) Calculer la surface accessible de l'ensemble catalysant (exprimé en m^2 par gramme).

Données :

Surface de la molécule d'azote = $16,2 \text{ \AA}^2$.

Surface de la molécule de CO = 25 \AA^2 .

Exercice 3

1mL d'une certaine espèce de charbon actif a une superficie de 1000 m^2 . Calculer le volume d'ammoniac (ramené aux conditions normales) adsorbé sur 10mL de ce charbon actif dans le cas limite. La surface qu'occupe une molécule d'ammoniac adsorbée mesure 9 \AA^2 .

Chapitre III : Aspect pratique de la catalyse hétérogène

III.1. Les supports de catalyseurs

III.1.1. Principe

Nous savons qu'en l'absence de limitation diffusionnelle, la vitesse de la réaction doit être proportionnelle à l'aire spécifique de surface active. Pour augmenter cette dernière, il est nécessaire que les particules catalytiques soient petites et par conséquent que le nombre d'atomes exposés à la surface soit élevé (grande dispersion).

Les sites actifs de ce type de catalyseurs sont produits par le dépôt des agents actifs dans des supports poreux. Le support est en général peu actif ou est un matériau neutre. Ces catalyseurs sont préparés sous forme de poudre ou de grains selon le type de réacteur utilisé.

III.1.2. Les supports

D'une façon générale, les supports peuvent être classés en deux grandes familles : les supports organiques et inorganiques. Les supports organiques tels que la cellulose et les charbons actifs ; les supports inorganiques les plus fréquents sont la silice, l'alumine, l'argile et les zéolithes.

✓ **Charbon actif**

L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animal ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz ou des liquides.

✓ **Argiles**

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et la forme généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dites : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphe et des carbonates.

✓ **Silice**

Plusieurs classes de silices amorphes existent selon le mode de préparation et leurs propriétés. Parmi celle-ci les silices, dites microparticulaires forment le groupe le plus important du point de vue commercial, et constituent des supports catalytiques d'aire spécifique élevée, parmi lesquels se détachent le silicagel et l'aérogel.

✓ Alumine

L'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3), est obtenu industriellement à partir de la bauxite ou à partir de la précipitation de sels d'aluminium sous forme de gel. Plusieurs phases sont obtenues, selon les précurseurs et les conditions de traitement thermique.

III.2. Mise en forme des catalyseurs

Selon le type de procédé catalytique envisagé, il est nécessaire d'imposer au catalyseur une morphologie externe : forme et granulométrie.

Les catalyseurs solides peuvent être rangés en trois grandes catégories :

1. Les catalyseurs en granules (échelle 0,5 à 10 mm) constitués de billes ou de pastilles et spécialement adaptés aux technologies en lit fixe. Les technologies en lit mobile utilisent essentiellement des catalyseurs en billes (reformage catalytique).
2. Les catalyseurs en microbilles (50 à 100 μm) adaptés aux technologies en lit fluide (craquage catalytique).
3. Les catalyseurs en petites particules (1 à 30 μm) mis en œuvre en suspension dans une phase liquide inerte aux conditions réactionnelles (hydrogénation).

III.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs

III.3.1. Activité

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

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

III.3.2. Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions, mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés

intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température).

III.3.3. Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

III.4. Méthodes de Préparation des catalyseurs supportés

III.4.1. Méthodes de préparation

La synthèse d'un catalyseur se fait selon deux principales étapes : la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation et précipitation.

a. Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, suivi du séchage et de la calcination. Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- ✓ Le mouillage sans interaction ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support. Grâce à une agitation permanente, la solution imprégnée est pulvérisée sur le support. Ainsi une distribution uniforme du précurseur est réalisée dans des couches les plus profondes du support une fois l'air emprisonné dans celui-ci est enlevé.
- ✓ Le mouillage avec interaction ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support. Il provoque une interaction entre le catalyseur et le support dans des sites bien définis ou l'agent actif est fixé par la présence de liaison catalyseur-support. La concentration en catalyseur précurseur sur le support devient dépendante du type et / ou de la concentration des sites adsorbants en surface, en plus de sa dépendance de la concentration de la solution et du volume poreux. La charge électrostatique du support joue alors un rôle déterminant. Le point de charge nulle, ou point de charge zéro,

nommé PZC (point of zéro charge), contrôlé par le pH. On définit également le point isoélectrique où la charge négative est égale à la charges positive. Comme l'interaction se fait par échange ionique elle est dépendante de la nature, de la charge, du pH, et de la concentration du précurseur Elle dépend également du type de support et son de l'état de surface, relié directement au PZC.

b. Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu.

III.4.2. Séchage

Le séchage est un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C. Selon les systèmes, des variantes spécifiques sont choisies telle que : le taux de chauffage, le temps et la température finale du traitement, ainsi que le type d'atmosphère. Ces conditions affectent les résultats obtenus : un très lent taux de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores due à l'évaporation du solvant, permettant une diffusion profonde du sel dans les pores du solide. En revanche, un taux de séchage trop élevé produit une précipitation due au gradient de température, qui attire la solution vers la couche externe des particules.

III.5.3. Calcination

Ce traitement se faisant sous atmosphère oxydante, permet de décomposer le précurseur métallique en un oxyde, et de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux (CO₂, eau), et les contre ions qui existaient avant. Une agglomération des particules du précurseur, ainsi qu'une réaction oxyde-support peuvent se produire par migration. Les cations résultants de la décomposition du précurseur pendant ce traitement peuvent former des liaisons avec les anions du support. L'insertion des ions actifs dans le support, mène à la formation de composés d'interaction métal-support, tels que les aluminates dans le cas d'un support en alumine. Ces aluminates sont plus stables que les oxydes et exigent des hautes températures pour les réduire.

III.6. Application de la catalyse hétérogène

Dans les processus de catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et la phase réactive est fluide (liquide ou gazeuse). Ces réactions interviennent à l'interface, est font appel à des notions de chimie de surface comme l'adsorption, la désorption, mais aussi les notions de surface spécifique, porosité.

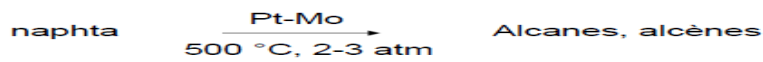
De nombreux procédés industriels font appel à la catalyse hétérogène, en particulier dans des réactions de raffinage, craquage, et autre transformation de chimie des intermédiaires.

Souvent, ces catalyseurs sont actifs dans des conditions de température et de pression assez élevés, pour des réaliser des transformations de base :

- Craquage, vapo-craquage
- Reformage catalytique, et d'autres procédés industrielles...

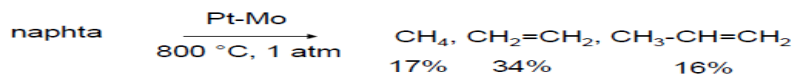
a. Craquage catalytique

Le craquage catalytique est un processus dans lequel des alcanes à longue chaînes se brisent lorsqu'ils sont portés à 500 °C environ en présence de catalyseurs platine-molybdène. En résulte un alcane et un alcène de masse molaire plus faible.



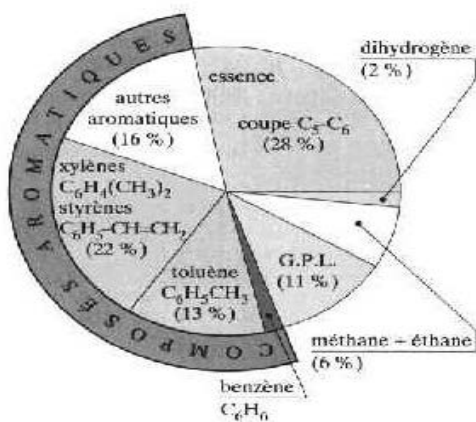
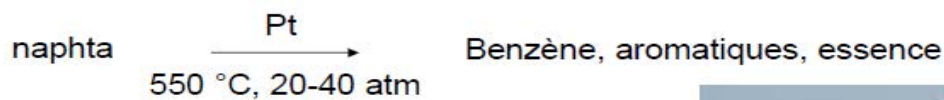
b. Vapocraquage

Les produits de départ sont généralement du naphta, mais peuvent également être de l'éthane ou du GPL. Mélangés avec de la vapeur d'eau, ils sont amenés à environ 800 °C par passage dans des tuyaux en acier (25% chrome, 20% nickel) et fragmentent en produit insaturés, principalement éthylène et propylène, selon la charge utilisée.



c. Reformage catalytique

Le reformage catalytique est un processus dans lequel les composés naphténiques dont le cyclohexane, sont déshydrogénés à 550 °C sous haute pression en présence de catalyseurs à base de platine.



III.7. Méthodes de caractérisation

III.7.1 Spectroscopie UV-Visible

Définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert la densité optique des solutions est déterminée par une spectrophotométrie préalablement étalonnée sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad (\text{III.1})$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \quad \text{c'est-à-dire que} \quad A = -\log T \quad (\text{III.2})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à longueur du trajet optique (Distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l c$$

- ✓ A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ .
- ✓ c (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante.
- ✓ l (en cm) est la longueur du trajet optique.
- ✓ ε_{λ} (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

III.7.2 Diffraction des rayons X (D.R.X.)

L'utilisation de cette technique nous permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans nos échantillons. L'identification des différentes phases cristallines se fait par une comparaison de la position des raies de diffractions obtenues ainsi que de leur intensité avec celles données par la banque de données JCPDS (the Joint Committee of Powder Diffraction Standards), qui ressemble tous les spectres correspondant à environ 30000 substances.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des différentes phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges.

Cette technique nous permet également d'estimer la taille des particules grâce à la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies observées. Ainsi nous pouvons faire un lien avec les autres techniques comme la microscopie électronique.

La taille moyenne des grains (t) est calculée selon la formule :

$$t = k \lambda / \varepsilon \cos\theta \quad (\text{III.3})$$

- λ : est la longueur d'onde.
- ε : est la largeur angulaire à mi-hauteur des raie, avec $\varepsilon = \Delta(2\theta)/2$, exprimée en radians.
- θ : est l'angle de bragg.
- k : est la constante de scherrer ($k=0.9$).

III.7.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des

mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- ✓ Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- ✓ Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- ✓ Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

III.7.4 Mesure de l'aire spécifique des catalyseurs et du volume poreux (BET)

En catalyse hétérogène, l'activité catalytique dépend de la surface active disponible, plusieurs paramètres peuvent influencer l'accessibilité de cette surface au réactif, tels que le nombre, la forme et les dimensions des pores. La technique utilisée pour calculer la surface spécifique est basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte, généralement l'azote, à la température de l'azote liquide (-196°C). Pour déterminer la surface spécifique, deux méthodes de calcul sont appliquées :

- Méthode de Langmuir : qui peut être appliquée seulement si on a formation d'une monocouche.
- Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), cette méthode repose sur l'hypothèse qui considère que l'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche sont considérées comme des sites d'adsorption pour la couche suivante. Le principe de calcul consiste à suivre le moment où la monocouche du gaz est formée sur la surface du catalyseur.

Références Bibliographiques

A.W. Adamson, in : "Physical Chemistry of Surfaces" (John Wiley and Sons, New York, 5th edition, 1990).

P. Atkins, Chimie physique, édition W.H. Freeman, 2001.

S. Moulay, Bref historique des polymères, L'actualité chimique, Société française de chimie, 31-43, décembre 1999.

S.E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, éd. OPU. 2 (1981).

D.J. Miller, ind. Eng. Chem. Fund. 2-78 (1963).

Mc LEOD. J. Trans. Faraday soc. 19, 38, (1923).

C. E. Chitour (2004). Physico-chimie des surfaces. 2eme édition augmentée. Office des publications universitaire, Alger.

V. Monteil, La catalyse de polymérisation : repousser les limites, L'actualité chimique, Société française de chimie, 30-35, décembre 2012.

S. Kennouche, Cours de physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène (2016).

S. Brunauer, The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press (1944).

Langmuir J. Am. Chem. Soc. 40 1361 (1918).

A. Slyng, A.A. Frumkin, Modèle de Langmuir, monocouche, Acta. Phys. Chim URSS 3,791, (1935).

P. Brun, Catalyse et Catalyseurs en chimie organique. Edition Masson et CIE, Paris 1970.

J.F. Lepage, Catalyse de contact. Édition technip, Paris 1971.

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