

Chapitre 5 : Adsorption compétitive et cinétique hétérogène

5.1. Adsorption compétitive

L'adsorption compétitive désigne la situation où plusieurs espèces (A, B, C...) présentes en solution ou en phase gazeuse tentent d'occuper les mêmes sites actifs à la surface d'un solide adsorbant. Comme les sites sont limités, les molécules entrent en compétition.

➤ Principes essentiels

- 1) **Nombre de sites actifs limité** : une molécule adsorbée peut empêcher une autre de s'adsorber.

- 2) **Affinité différente pour la surface**

Une espèce peut s'adsorber préférentiellement selon :

- sa polarité
- sa taille
- son énergie d'adsorption
- la nature chimique de la surface.

- 3) **L'isotherme de Langmuir multicomposants**

Pour deux espèces A et B en compétition, la fraction de surface occupée par A est :

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

De même pour B :

$$\theta_B = \frac{K_B \cdot C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

➤ Applications

- Adsorption de plusieurs polluants sur un charbon actif
- Compétition O₂ / N₂ sur un tamis moléculaire
- Adsorption simultanée d'inhibiteurs de corrosion et d'ions agressifs (Cl⁻, SO₄²⁻)

5.2. Chaleur d'adsorption

➤ Définition

La chaleur d'adsorption est l'énergie libérée (adsorption) ou consommée (désorption) lors de la fixation d'une molécule sur un solide.

➤ Deux types

1. Adsorption physique (physisorption):

- Forces de Van der Waals
- Chaleur faible : **5–40 kJ·mol⁻¹**
- Réversible
- Multicouche possible

2. Adsorption chimique (chemisorption) :

- Formation d'une liaison chimique
- Chaleur élevée : **40–400 kJ·mol⁻¹**
- Souvent irréversible
- Monocouche

➤ Évolution de ΔH_{ads}

Lorsqu'on augmente la quantité adsorbée, les sites les plus énergétiques se remplissent d'abord → ΔH_{ads} **diminue**.

➤ Méthode de calcul

Depuis l'isotherme, on peut identifier ΔH_{ads} via l'équation de Clausius–Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_q = - \frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

Où :

- **P : Pression d'équilibre** du gaz au-dessus de la surface. C'est la pression pour laquelle une quantité adsorbée donnée q est mesurée. Unité typique : atm, bar, Pa.
- **T : Température absolue** (en Kelvin, K). On varie T et on observe comment la pression d'équilibre change.
- **$\ln P$: Logarithme népérien** (logarithme naturel) de la pression. Cela permet de linéariser l'équation (pour obtenir une droite).
- **$1/T$: L'inverse de la température**. L'équation de Clausius–Clapeyron montre que $\ln P$ varie linéairement avec $1/T$.
- **$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_q$: La pente de la courbe** obtenue en traçant $\ln P$ en fonction de $1/T$. à **quantité adsorbée constante** q . On garde q fixe pour être comparable d'une température à l'autre (isostère).

- **q : Quantité adsorbée** (par ex. mmol·g⁻¹ ou mol·kg⁻¹). Une “isostère” = une ligne où q ne change pas.
- **ΔH_{ads} : Chaleur d’adsorption** (enthalpie d’adsorption). Elle est généralement **négative** car l’adsorption est exothermique. Unité : J·mol⁻¹ ou kJ·mol⁻¹. Plus ΔH_{ads} est négative → plus l’adsorption est forte (affinité élevée).
- **R : La constante universelle des gaz.** R=8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.

On mesure P pour différentes valeurs de T, à quantité adsorbée constante q. On trace ln P vs 1/T. La pente de cette droite vaut :

$$pente = -\frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

Ce qui permet d’obtenir la **chaleur d’adsorption**.

5.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

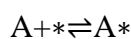
Modèle fondamental de **cinétique hétérogène**, utilisé pour décrire des réactions se produisant **sur une surface catalytique**.

➤ Hypothèses

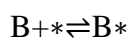
1. Les réactifs doivent **s’adsorber** avant de réagir.
2. La réaction se produit **entre deux espèces adsorbées** (A* + B* → Produits).
3. La désorption des produits libère les sites.

➤ Étapes du mécanisme

1. Adsorption de A :



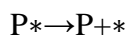
2. Adsorption de B :



3. Réaction en surface :



4. Désorption du produit :



➤ Vitesse de réaction (cas classique, A + B)

$$r = \frac{k K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

Où

- **r (vitesse de réaction) : Vitesse volumique de réaction** ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) ou massique selon le contexte. Taux de formation du produit ou disparition des réactifs.
- **k (constante cinétique de surface) :** C'est la constante de la réaction **entre les deux espèces adsorbées A* et B***. Dépend exponentiellement de la température (Arrhenius). Unité : s^{-1} (si écriture normalisée L-H). Etape chimique $\text{A}^* + \text{B}^* \rightarrow \text{produit}$
- **K_A (constante d'adsorption de A) :** Mesure l'affinité de A pour la surface. Plus K_A est grand, plus A s'adsorbe facilement. Unité typique : $(\text{pression})^{-1} = \text{bar}^{-1}$ ou Pa^{-1} .
- **K_B (constante d'adsorption de B) :** Même idée que K_A , mais pour l'espèce B. Unité : bar^{-1} ou Pa^{-1} .
- **P_A (pression partielle du réactif A) :** Pression du gaz A dans la phase fluide. Unité : bar, Pa...
- **P_B (pression partielle du réactif B) :** Même rôle pour B que P_A pour A.

➤ Résumé

Symbole	Signification
r	Vitesse de réaction
k	Constante de réaction de surface
K_A	Constante d'adsorption de A
K_B	Constante d'adsorption de B
P_A	Pression partielle de A
P_B	Pression partielle de B
$(1 + K_A P_A + K_B P_B)^{-2}$	Saturation et compétition des sites

➤ Interprétation

- Si les pressions sont faibles \rightarrow cinétique d'ordre 1.
- Si la surface est saturée \rightarrow cinétique d'ordre zéro.

➤ Applications

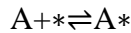
- Réactions catalytiques industrielles (Haber–Bosch, cracking, oxydation du CO).
- Cinétique de dégradation de polluants.
- Réactions d'hydrogénation hétérogène.

5.4. Modèle de Eley-Rideal

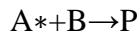
Modèle cinétique où **une molécule adsorbée réagit avec une molécule en phase fluide** (non adsorbée).

➤ Étapes

1. Adsorption de A :



2. Réaction directe avec B (gaz ou soluté) :



➤ Vitesse de réaction

$$r = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

➤ Différence clé avec L-H

- Dans **Langmuir–Hinshelwood**, A* réagit avec B*
- Dans **Eley–Rideal**, A* réagit avec B(g)

La cinétique est généralement **plus simple** pour E–R.

➤ Quand ce modèle est pertinent ?

- Lorsque B ne peut pas s'adsorber (trop volumineux, répulsion, surface saturée).
- Réactions rapides en phase gazeuse.

➤ Exemples

- Oxydation de CO sur platine (une partie du mécanisme).
- Réaction $H_2(g) + O^*$
- Certaines réactions plasma–surface.

5.5. Conclusion générale

Le chapitre 5 introduit les phénomènes avancés liés à l'adsorption sur solides :

- **L'adsorption compétitive** montre comment plusieurs espèces se partagent la surface selon leur affinité.
- **La chaleur d'adsorption** permet d'identifier le type d'interaction : physisorption ou chimisorption.
- **Les modèles cinétiques hétérogènes** (Langmuir–Hinshelwood et Eley–Rideal) décrivent les **réactions en surface**, essentielles en catalyse, épuration et corrosion.

Ces modèles sont la base de la compréhension moderne des matériaux adsorbants, des catalyseurs et des inhibiteurs de corrosion.