

## **Chapitre 5 : Adsorption compétitive et cinétique hétérogène**

### 5.1. Adsorption competitive

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 O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> sur un tamis moléculaire
- Adsorption simultanée d'inhibiteurs de corrosion et d'ions agressifs (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

### 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<sup>-1</sup>**
- Réversible
- Multicouche possible

#### 2. Adsorption chimique (chemisorption) :

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

### ➤ Évolution de ΔH<sub>ads</sub>

Lorsqu'on augmente la quantité adsorbée, les sites les plus énergétiques se remplissent d'abord → **ΔH<sub>ads</sub> diminue**.

### ➤ Méthode de calcul

Depuis l'isotherme, on peut identifier ΔH<sub>ads</sub> 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.  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  ou  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Une “isostère” = une ligne où q ne change pas.
- **$\Delta H_{\text{ads}}$**  : Chaleur d’adsorption (enthalpie d’adsorption). Elle est généralement **négative** car l’adsorption est exothermique. Unité :  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Plus  $\Delta H_{\text{ads}}$  est négative → plus l’adsorption est forte (affinité élevée).
- **R** : La constante universelle des gaz.  $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

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 :

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

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

### 5.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

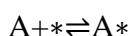
Modèle fondamental de **cinétique hétérogène**, utilisé pour décrire des réactions se produisant **sur une surface catalytique**.

#### ➤ Hypothèses

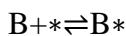
1. Les réactifs doivent **s’adsorber** avant de réagir.
2. La réaction se produit **entre deux espèces adsorbées** ( $A^* + B^* \rightarrow \text{Produits}$ ).
3. La désorption des produits libère les sites.

#### ➤ Étapes du mécanisme

1. Adsorption de A :



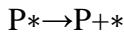
2. Adsorption de B :



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

## Chapitre 5 : Adsorption compétitive et cinétique hétérogène

---

- **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 :  $\text{s}^{-1}$  (si écriture normalisée L–H). Etape chimique  $\text{A}^*+\text{B}^*\rightarrow\text{produit}$
- **K<sub>A</sub> (constante d'adsorption de A) :** Mesure l'affinité de A pour la surface. Plus K<sub>A</sub> est grand, plus A s'adsorbe facilement. Unité typique :  $(\text{pression})^{-1} = \text{bar}^{-1}$  ou  $\text{Pa}^{-1}$ .
- **K<sub>B</sub> (constante d'adsorption de B) :** Même idée que K<sub>A</sub>, mais pour l'espèce B. Unité :  $\text{bar}^{-1}$  ou  $\text{Pa}^{-1}$ .
- **P<sub>A</sub> (pression partielle du réactif A) :** Pression du gaz A dans la phase fluide. Unité : bar, Pa...
- **P<sub>B</sub> (pression partielle du réactif B) :** Même rôle pour B que P<sub>A</sub> pour A.

### ➤ Résumé

Symbol	Signification
r	Vitesse de réaction
k	Constante de réaction de surface
K <sub>A</sub>	Constante d'adsorption de A
K <sub>B</sub>	Constante d'adsorption de B
P <sub>A</sub>	Pression partielle de A
P <sub>B</sub>	Pression partielle de B
$(1 + K_A P_A + K_B P_B)^{-1}$	Saturation et compétition des sites

### ➤ Interprétation

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

### ➤ Applications

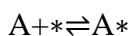
- Réactions catalytiques industrielles (Haber–Bosch, cracking, oxydation du CO).
- Cinétique de dégradation de polluants.
- Réactions d'hydrogénéation hétérogène.

### 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

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

#### ➤ 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.