

# Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL

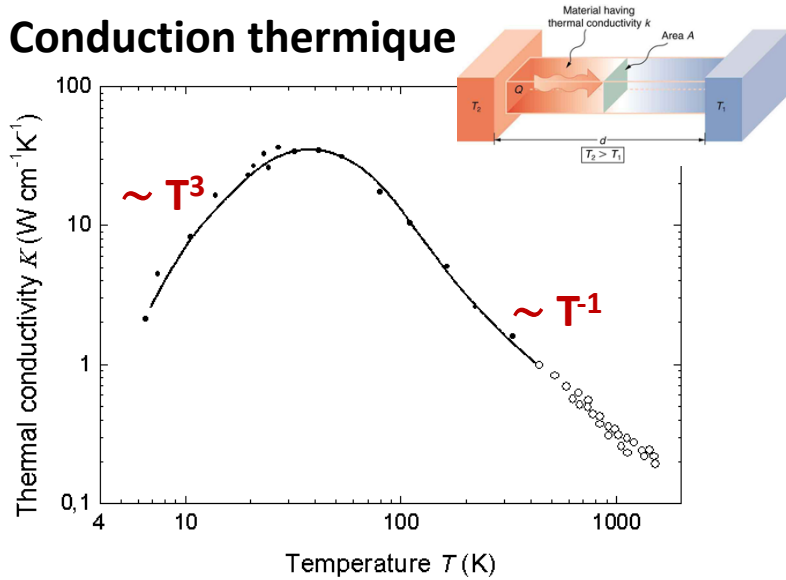


# 9. Chimie de la surface

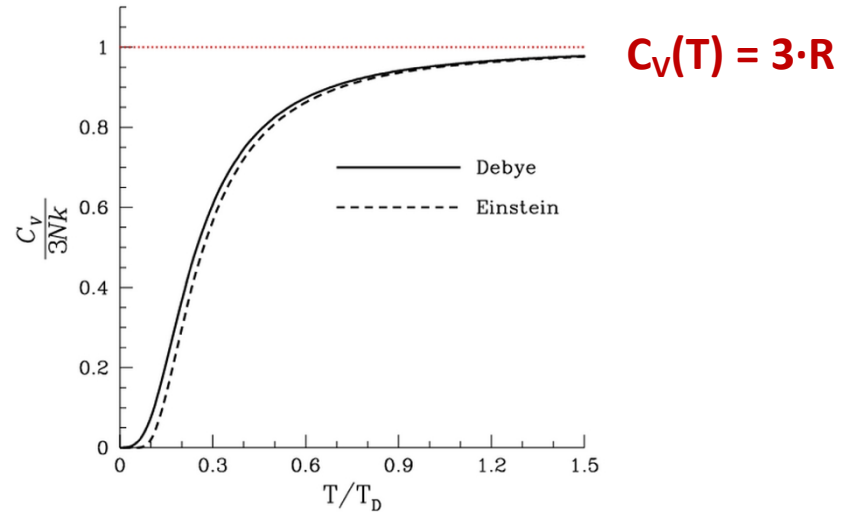
## RAPPEL

## Propriété des Métaux

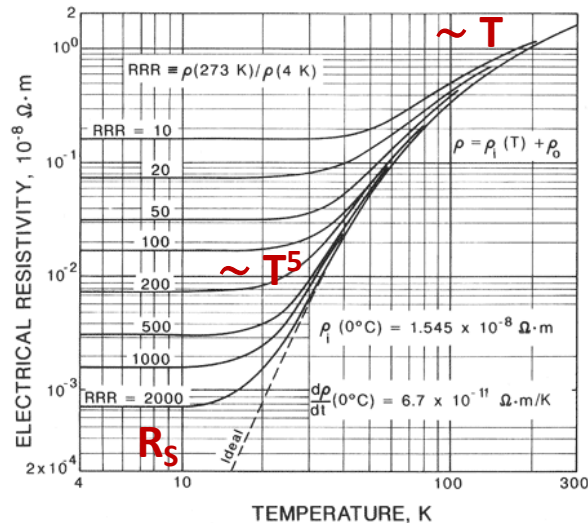
### Conduction thermique



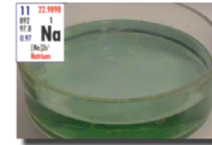
### Chaleur spécifique



### Résistance électrique



### Propriété chimique





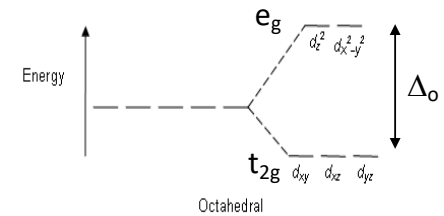
## 9. Chimie de la surface

### RAPPEL Complexe des éléments de transition

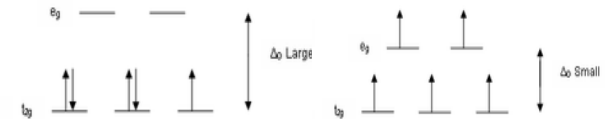
1. Écrire la **configuration électronique** des cations des métaux de transition

$\text{Fe}^{2+}$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

2. Connaître le **diagramme de séparation des énergies** induite par un arrangement octaédrique des ligands. Connaître la nomenclature des **orbitales  $t_{2g}$ ,  $e_g$** .



3. En utilisant la théorie du champ cristallin octaédrique, écrire la configuration électronique de ces cations dans un complexe à **champ fort (spin faible) et champ faible (spin fort)**



4. Reconnaître un complexe diamagnétique et paramagnétique. **Calculer le spin total. Calculer le moment magnétique (en multiple de  $\mu_B$ )**

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

$n$ : nombre d'électrons célibataires  
 $\mu_B = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$

5 Calculer la longueur d'onde (et la fréquence) de la lumière absorbée par ces complexes à partir de **l'énergie du champ cristallin  $\Delta_0$**  (et vice versa)

$$\lambda = h \cdot c / \Delta_0$$

$$h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

6. Estimer la couleur d'un complexe à partir d'une valeur de  $\Delta_0$  en utilisant le diagramme des **couleurs complémentaires**.



# Programme du cours

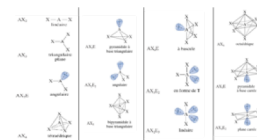
## 1. Structure de la matière (1 + 2)

modèle atomique, interaction photons/matière, classification périodique des éléments.



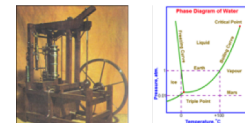
## 2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

différents types de liaison, hybridation, géométries de molécules, Quantités chimiques. réaction équilibrée, réaction complète, stœchiométrie.



## 3. Thermodynamique (5 + 6)

énergie chimique, enthalpie, entropie, trois principes de la thermodynamique. Thermodynamique des mélanges, Équilibres chimiques

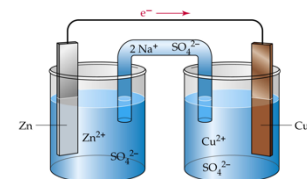


## 4. Acides et bases (7 + 8)

modèle de Bronsted,  $pK_a$  et  $pK_b$ , Lewis acide, solutions tampon, titrage.

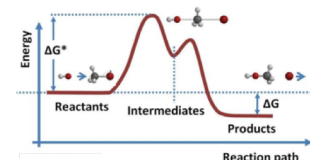
## 5. Electrochimie (9)

Pile thermodynamique, potentiel standard, Loi de Faraday, Loi de Nernst



## 6. Cinétique chimique (10)

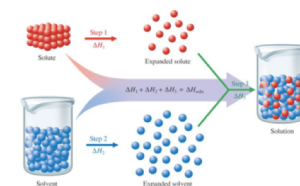
vitesse de réaction, ordre de réaction, énergie d'activation, réactions élémentaires, catalyse.



# Programme du cours

## 7. Propriétés des solutions (11)

Enthalpie de dissolution, Produit de solubilité, Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau), Propriétés colligatives des solutions



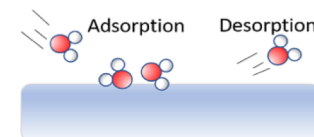
## 8. Propriétés des métaux (12)

Liaison et structure des bandes, structure cristalline, Phonon, propriétés thermique, propriétés électrique, propriétés chimique, alliages. Complexes des métaux de transition

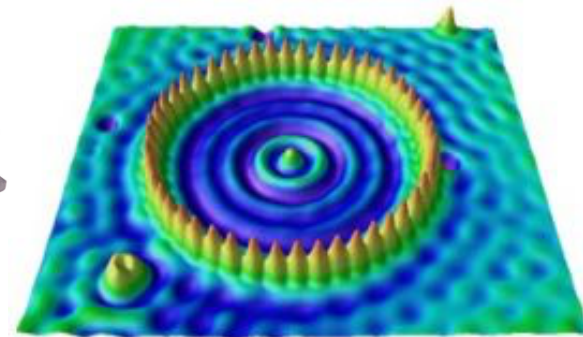
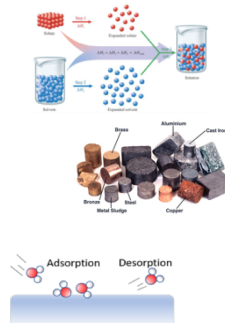
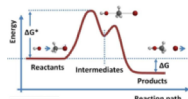
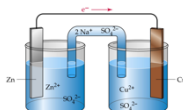
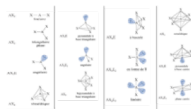
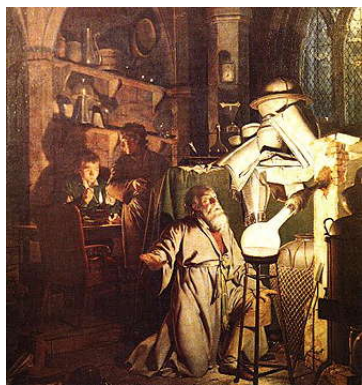


## 9. Chimie de la surface (13)

Structure de la surface, énergie de la surface, physisorption, chimiesorption, Thermo désorption, Spectroscopie



## 10. Résumé (14)



# 9. Chimie de la surface

## SOMMAIRE Chimie de la surface

### 9.1. Surface et Interface

- 9.1.1. "Dispersion", l'autre relation  $A/V$
- 9.1.2. Nombre d'atome à la surface
- 9.1.4. La surface spécifique d'une particule ( $A/m$ )
- 9.1.5. Représentation schématique d'une surface
- 9.1.6. Qu'est-ce qu'une interface?
- 9.1.7. Différents scénarios de surface et d'interface
- 9.1.8. Frittage

### 9.2. La structure d'une surface

- 9.2.1. Structure model de la surface
- 9.2.2. Les trois structures de base sont fcc, hcp et bcc
- 9.2.3. Faces en cristal et Indices Miller
- 9.2. 4. Réseau 2D simple
- 9.2.5. Surfaces de cristal idéales
- 9.2.6. Surfaces cristallines - Reconstruction et super-réseaux
- 9.2.7. Défauts de surface et structures
- 9.2.8. Sites de surface et les adsorbant
- 9.2.9. Notation de Wood et Notation de matrice



## 9. Chimie de la surface

### SOMMAIRE Chimie de la surface

#### 9.3. Propriétés des surfaces

9.3.1. Caractéristiques électroniques et vibratoires des surfaces

9.3.2. Énergie de surface

9.3.3. Tension surface

9.3.4. Mesure de la tension de surface

#### 9.4. Physisorption

9.4.1. Adsorption à la surface

9.4.2. Physisorption et chimisorption

9.4.5. Lennard-Jones potentiel

9.4.6. Isotherme d'adsorption de Langmuir

9.4.7. BET et autres isothermes d'adsorption

9.4.7. BET et autres isothermes d'adsorption

9.4.8. Model d'adsorption BET

9.4.9. Type de l'isotherme d'adsorption BET

9.4.10. Description de l'isotherme d'adsorption BET

9.4.11. Mesurer la surface spécifique au moyen de BET

## 9. Chimie de la surface

### SOMMAIRE Chimie de la surface

#### 9.5. Chimisorption

9.5.1. Désorption thermique

9.5.2. Chaleur d'adsorption par rapport à la couverture

9.5.3. Spectroscopie de désorption thermique

9.5.4. Déterminer l'énergie d'activation

9.5.5. Détermination du temps de résidence

9.5.6. Surfaces équipotentiels pour l'énergie d'interaction H<sub>2</sub> et Cu

9.5.7. Échange isotopique H, D

9.5.8. Calcul DFT de l'énergie de H

9.5.9. Energie d'un atome de H dans un métal (calcul DFT)

Ref.: <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>

## 9. Chimie de la surface

### 9.1. Surface et Interface

Common Sense: Une surface est la coque d'un objet macroscopique (l'intérieur) en contact avec son environnement (le monde extérieur). Une interface est la limite entre deux phases.

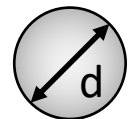
La surface d'un objet détermine son apparence optique, son caractère collant, son comportement au mouillage, son comportement au frottement et sa réactivité chimique, par ex.

- dans les gros objets de faible surface ( $A/V$ ), les propriétés physiques et chimiques sont principalement définies par la masse (à l'intérieur)
- dans les petits objets avec un grand rapport  $A/V$ , les propriétés sont fortement influencées par la surface

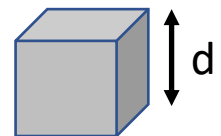
Dans un solide, la densité des atomes est de l'ordre de  $10^{23}$  atome $\cdot$ cm $^{-3}$ , donc seulement un petit nombre d'atomes de surface par rapport au nombre d'atomes en vrac.

$$\frac{A}{V} = \frac{c_A}{c_V} \frac{l}{d}$$

sphere:  $V = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3$        $A = \pi \cdot d^2$



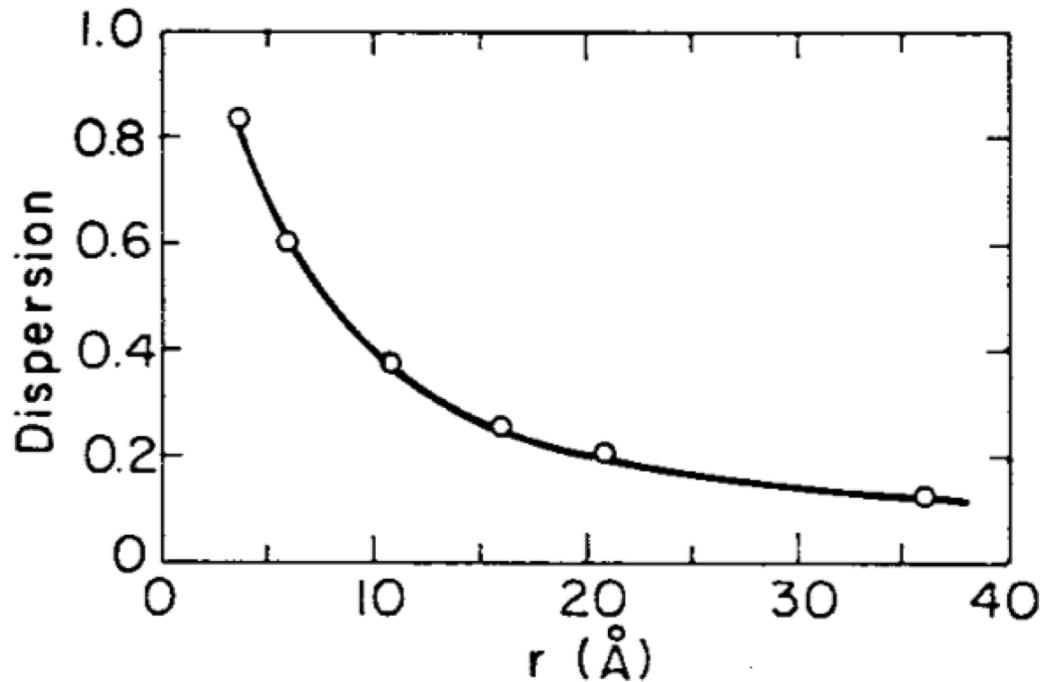
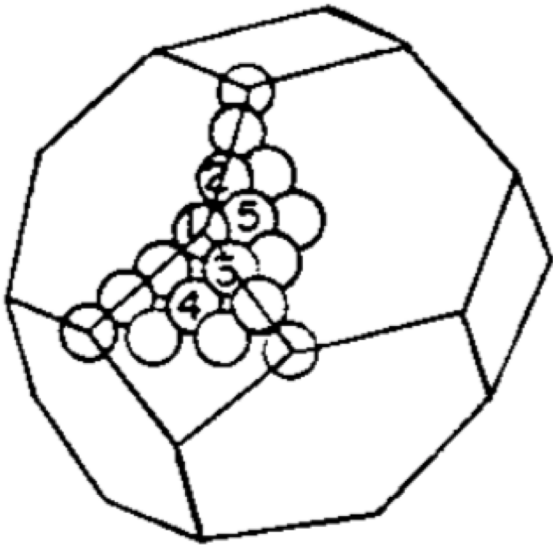
cube:  $V = d^3$        $A = 6 \cdot d^2$



## 9. Chimie de la surface

### 9.1.1. "Dispersion", l'autre relation $A/V$

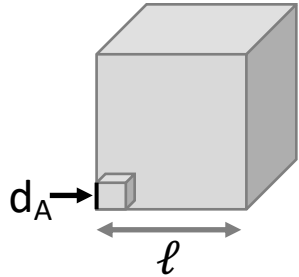
"dispersion": rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre total d'atomes dans une particule.



exemple: variation de la dispersion en fonction de la taille des particules pour un compactage compact (fcc) de particules sphériques.

## 9. Chimie de la surface

### 9.1.2. Nombre d'atome à la surface



$$N = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{\rho \cdot V}{M} \cdot N_A = \frac{\rho \cdot \ell^3}{M} \cdot N_A$$

$$V_A = d_A^3 \quad \text{Volme d'un atome}$$

$$\frac{N_S}{N_V} = \frac{\frac{6 \cdot \ell^2}{d_A^2}}{\frac{\ell^3}{d_A^3}} = \frac{6 \cdot d_A}{\ell} \quad \text{Fraction de nombre d'atome a la surface}$$

attention:

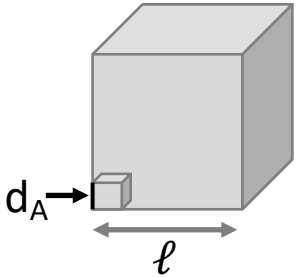
$$d_A/\ell = 0.1 \rightarrow N_S/N = 0.6 \text{ mais } 488/1000 = 0.488$$

$$d_A/\ell = 0.2 \rightarrow N_S/N = 1.2 \text{ mais } 98/125 = 0.784$$



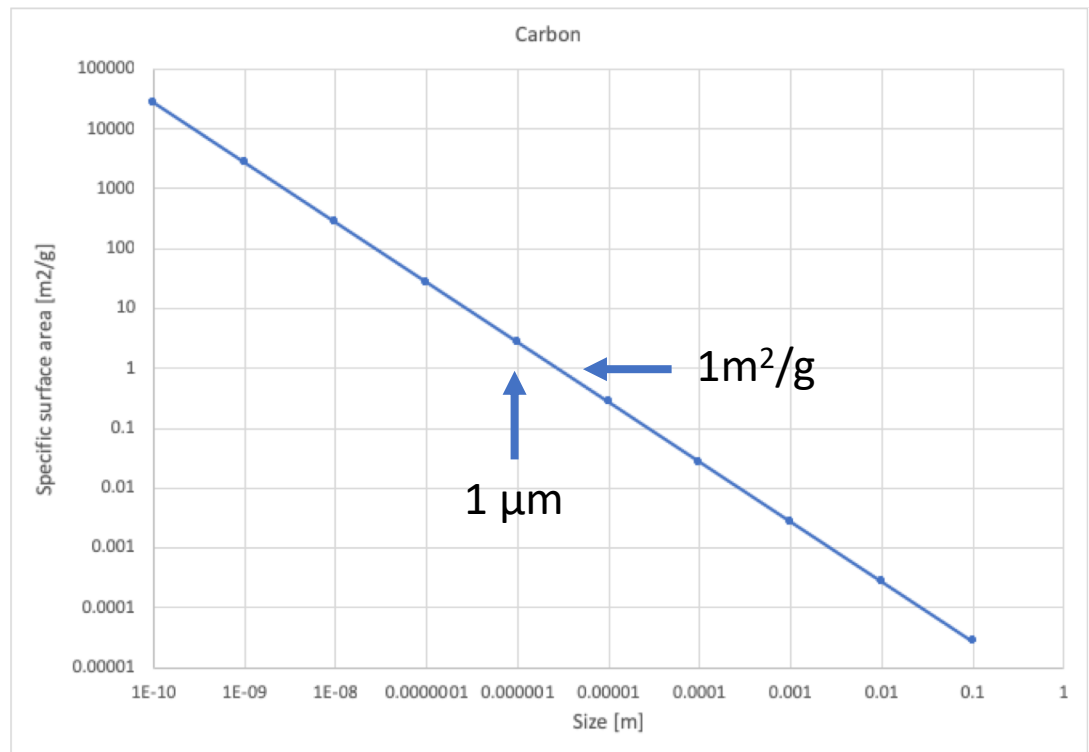
## 9. Chimie de la surface

### 9.1.3. La surface spécifique d'une particule (A/m)



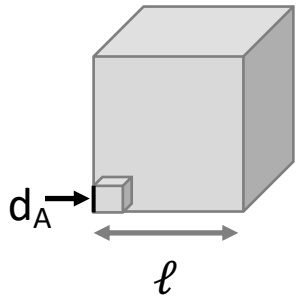
*Surface specific:  $S = \frac{\text{surface}}{\text{poids}}$*

$$S = \frac{6 \cdot \ell^2}{\rho \cdot \ell^3} = \frac{6}{\rho \cdot \ell}$$



## 9. Chimie de la surface

**Exercice:** Nombre d'atome a la surface: calcule exacte  $N_s = N_{\text{tot}} - N_v$



$$N_v = \frac{(\ell - 2d_A)^3}{d_A^3} = \frac{1}{d_A^3} \cdot \{\ell^3 - 6\cdot\ell^2\cdot d_A + 12\cdot\ell\cdot d_A^2 - 8\cdot d_A^3\}$$

$$N_v = \frac{\ell^3}{d_A^3} - 6\cdot\frac{\ell^2}{d_A^2} + 12\cdot\frac{\ell}{d_A} - 8 \quad \text{avec } N = \frac{\ell^3}{d_A^3}$$

$$N_s = N - N_v = 6\cdot\frac{\ell^2}{d_A^2} + 12\cdot\frac{\ell}{d_A} - 8$$

$$\frac{N_s}{N} = 6\cdot\frac{d_A}{\ell} - 12\cdot\frac{d_A^2}{\ell^2} + 8\frac{d_A^3}{\ell^3}$$

calcule exact avec  
correction pour les  
bord et les coins.

avec la correction:

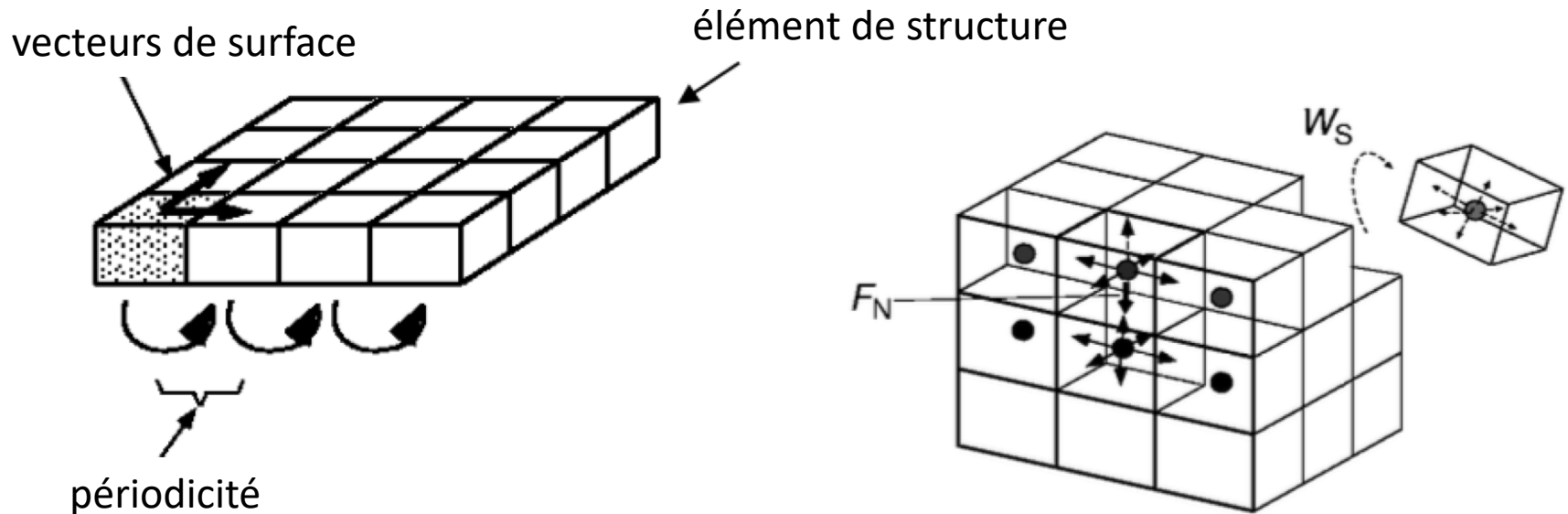
$$d_A/\ell = 0.1 \rightarrow N_s/N = 0.488 \text{ et } 488/1000 = 0.488$$

$$d_A/\ell = 0.2 \rightarrow N_s/N = 0.784 \text{ et } 98/125 = 0.784$$

## 9. Chimie de la surface

### 9.1.5. Représentation schématique d'une surface

Symétrie de translation des éléments de structure dans une surface ordonnée: réseau cristallin idéalisé



En trois dimensions, la structure s'étend sur un côté de la surface dans la masse.

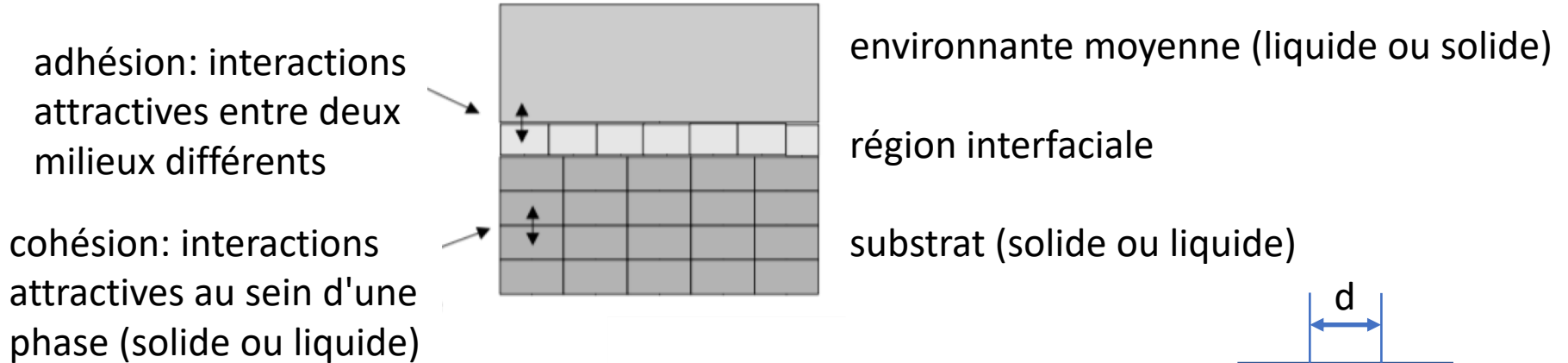
$F_N$  est la force normale agissant sur un élément de surface vers l'ensemble, à cause des éléments manquants à l'extérieur.

$W_s$  est le travail de transfert d'un élément de surface en phase gazeuse.

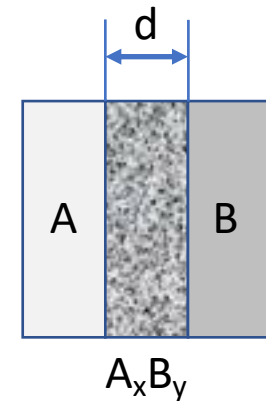
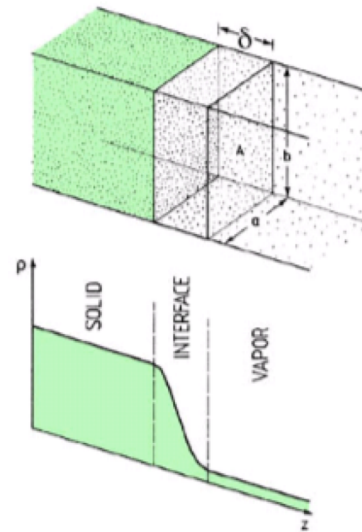
## 9. Chimie de la surface

### 9.1.6. Qu'est-ce qu'une interface?

Une interface est la couche de séparation entre deux phases condensées (généralement les dimensions moléculaires).



Aux limites d'un solide ou d'un liquide en contact avec de la vapeur, il n'y a généralement pas de changement brusque de densité, mais une transition plus ou moins continue d'une densité élevée à une densité faible. L'interface consiste en une matière en vrac à évaporer ou en une matière de condensation de la phase gazeuse.

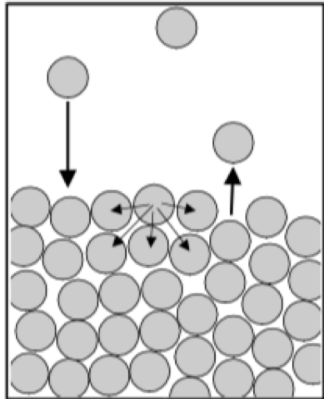


Une interphase est un composé chimique composé des deux phases environnantes.

## 9. Chimie de la surface

### 9.1.7. Différents scénarios de surface et d'interface

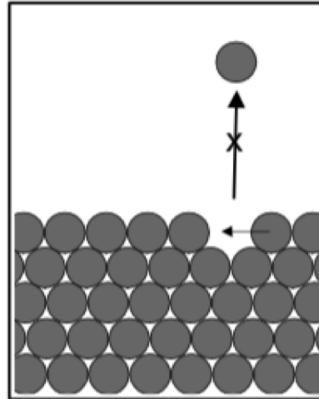
liquide / vapeur



liquide très mobile et désordonné

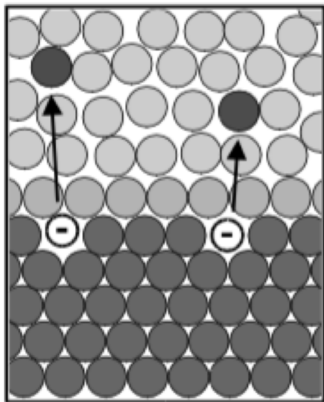
évaporation et recondensation constantes en surface

solide / vapeur (vide)



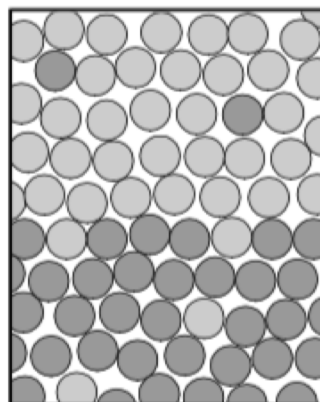
solide hautement immobile  
Solides cristallins  
hautement ordonnés / structuré  
généralement pas d'évaporation d'atomes de surface et de molécules, seulement diffusion latérale (dépend de T)

solide / liquide



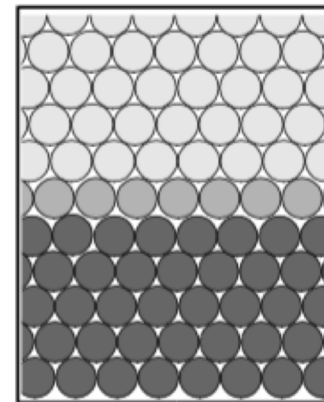
liquide peut dissoudre les atomes de surface et peut produire des charges à la surface

liquide1 / liquide2



les deux phases très mobiles  
la forme de l'interface est contrôlé par la tension superficielle

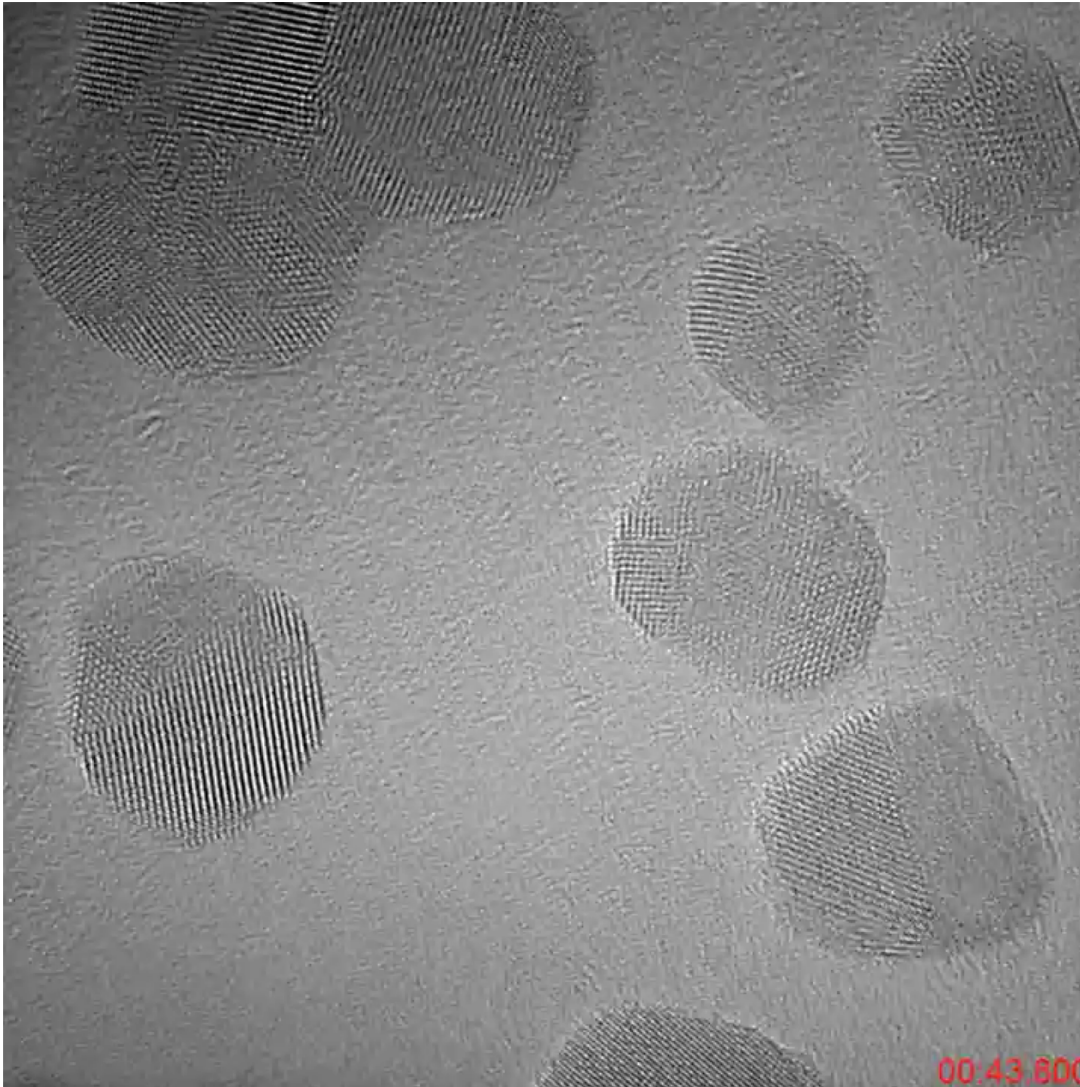
solide1 / solide2



Si les deux matériaux réagissent ensemble, un nouveau composé sera formé dans la région de contact

## 9. Chimie de la surface

### 9.1.8. Frittage



Video displays

#### Au nanoparticle sintering

at 1k x 1k resolution as images were binned x4. During in-situ recordings, individual images are obtained at full resolution (4k x 4k) so you can create high resolution movies from the entire sample area or just a sub-region. This is the first of three videos on Au nanoparticle sintering that show how sample details are maintained in smaller regions of interest

(<https://www.youtube.com/watch?v=eoATFO7lszU> and <https://youtu.be/H5ohOFtJ3Yg> and <https://youtu.be/aQF3Z1d2oNQ>).

Sample: Au nanoparticles; beam energy: 300 kV; original image size: 4k x 4k; frame rate: 25 fps; skips 5 frames; binning x4

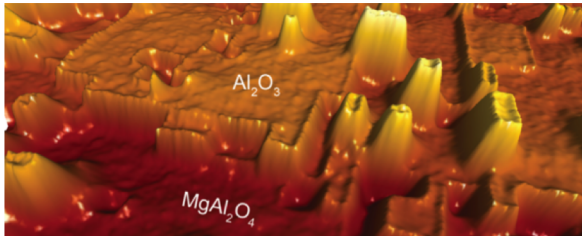
Video courtesy JEOL Japan and Gatan, Inc., US

OneView IS movie shows full field of view (35 x 35 nm<sup>2</sup>).



## 9. Chimie de la surface

### 9.2. La structure d'une surface



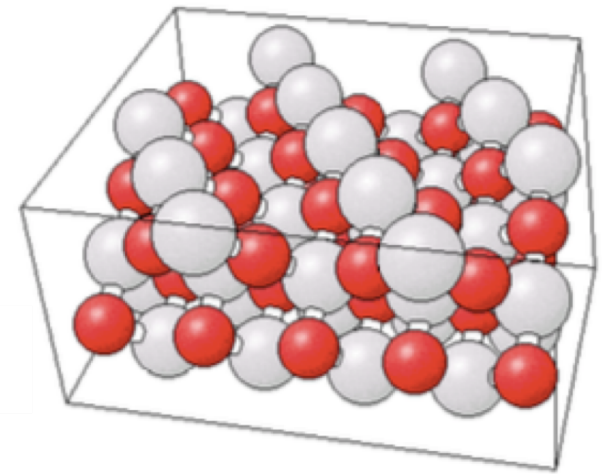
La morphologie d'une surface est une propriété macroscopique ou d'ensemble qui définit sa forme.

exemple: film d'alumine développé sur un substrat d'aluminate de magnésium

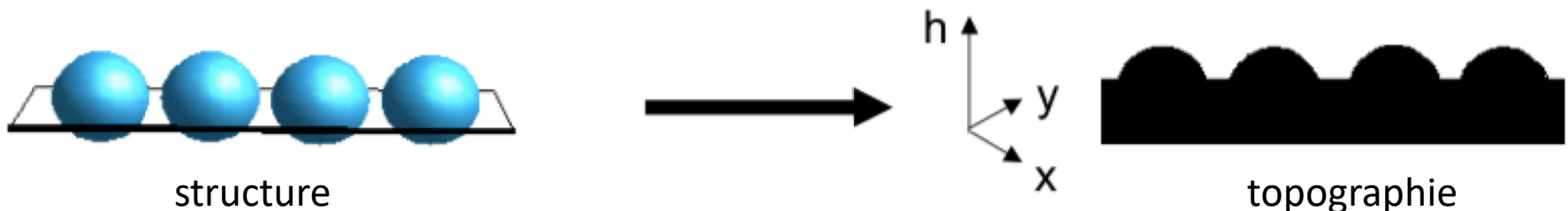
La structure d'une surface est donnée par la composition atomique et moléculaire et la disposition des atomes dans l'espace.

Géométrie de AgBr (111) - (2x1) →

avec la permission de PR Watson, MA Van Hove et K. Hermann: [http://www.fhberlin.de/th/personal/hermann/img\\_title.cgi?var1=SSDfig151.gif&var2=AgBr\(111\)-\(2x1\)](http://www.fhberlin.de/th/personal/hermann/img_title.cgi?var1=SSDfig151.gif&var2=AgBr(111)-(2x1))

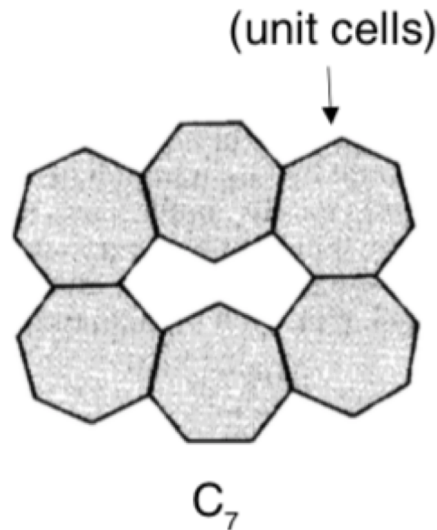
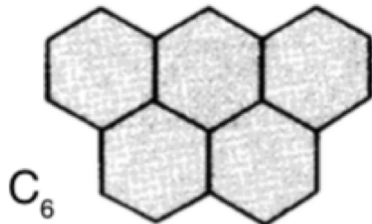
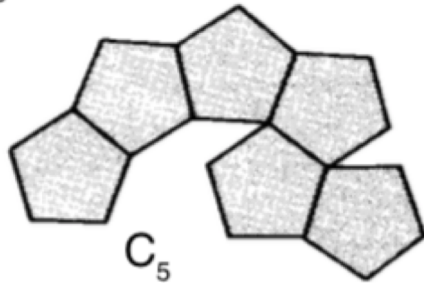
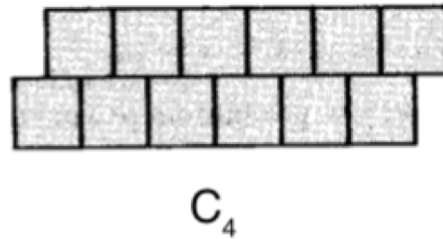
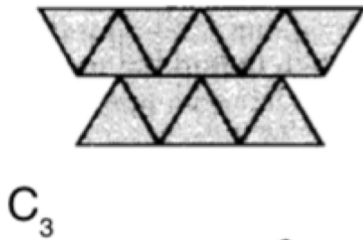
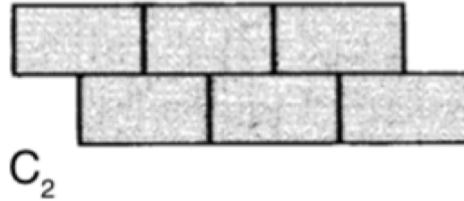
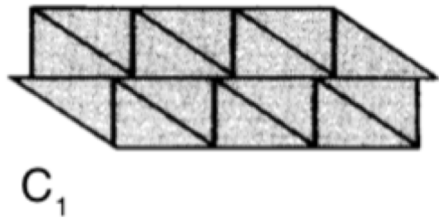


La topographie d'une surface est son profil déterminé par "vallée", "plans" et "collines".



## 9. Chimie de la surface

### 9.2.1. Structure model de la surface



tassement dense possible  
uniquement avec  $C_n$ :  $n = 1, 2, 3, 4, 6$

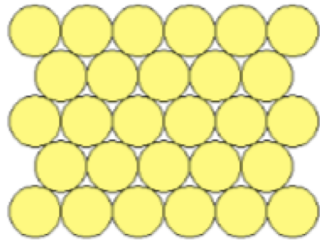


## 9. Chimie de la surface

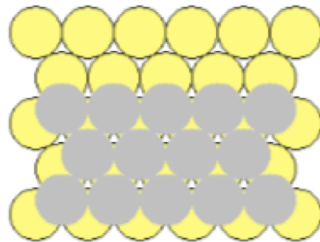
### 9.2.2. Les trois structures de base sont fcc, hcp et bcc

Les trois structures cristallines de base les plus courantes sont fcc, hcp et bcc

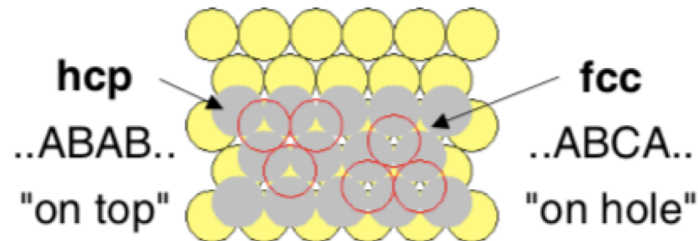
first layer: hexagonally close-packed



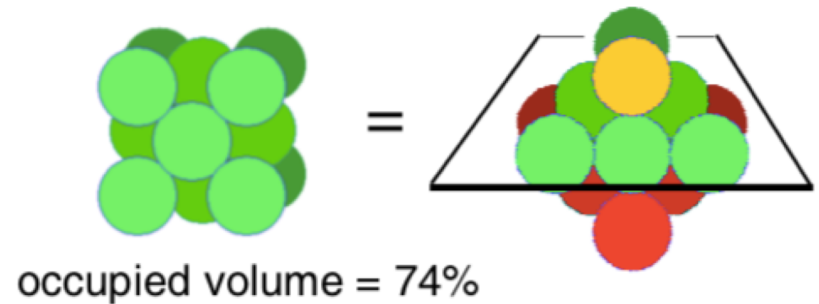
second layer: sits in hollow sites



third layer: two possible locations



**fcc:** face-centred cubic,  
coordination number CN = 12



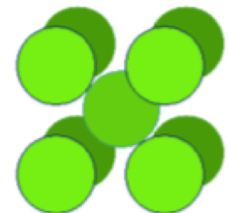
occupied volume = 74%

**hcp:** hexagonal  
close-packed, CN = 12



occupied volume = 74%

**bcc:** body-centred  
cubic, CN = 8

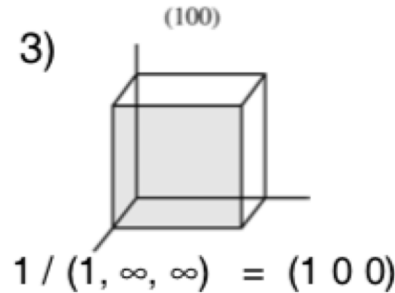
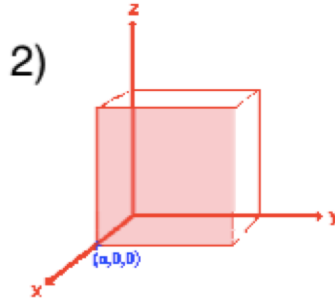
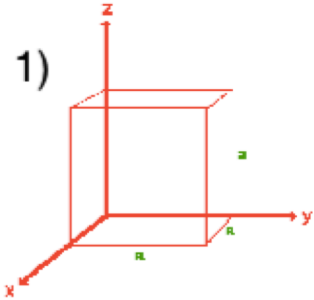


occupied volume = 68%

## 9. Chimie de la surface

### 9.2.3. Faces en cristal et Indices Miller

Les faces des cristaux idéaux (une coupe à travers le réseau) sont étroitement liés au cristal idéal surfaces. Pour spécifier un plan particulier, on utilise généralement les **indices de Miller**.



remarque: les réseaux hexagonaux et trigonaux utilisent 4 indices de Miller par convention (redondant)!

#### Procédure:

1) Identifiez les notions des faces dans x-, y- et z-axes.

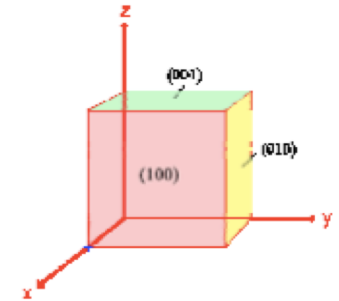
$1x a, \infty x b, \infty x c$

(exemple: réseau cubique  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

2) Spécifiez les intersections en coordonnées fractionnaires des paramètres de cellule d'unité  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

$\Rightarrow (1x a)/a, (\infty x b)/b, (\infty x c)/c \rightarrow 1, \infty, \infty$

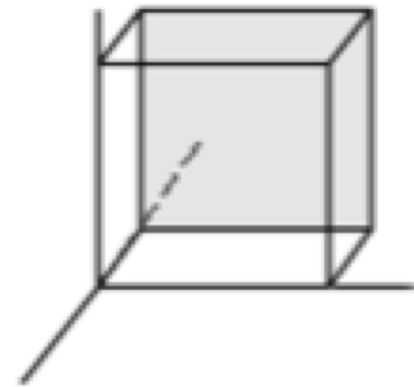
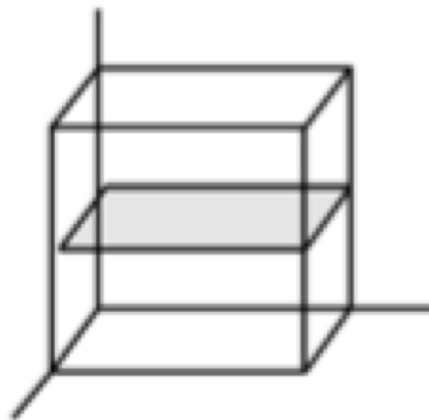
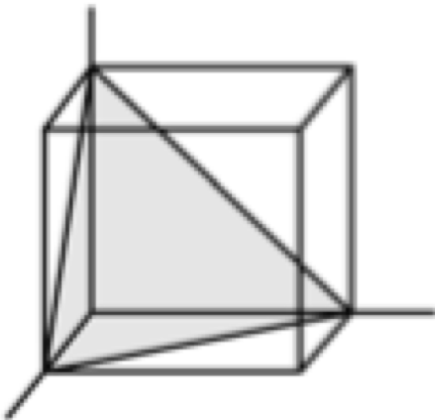
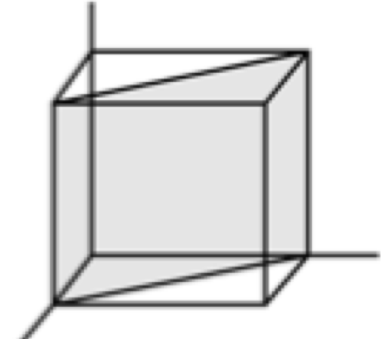
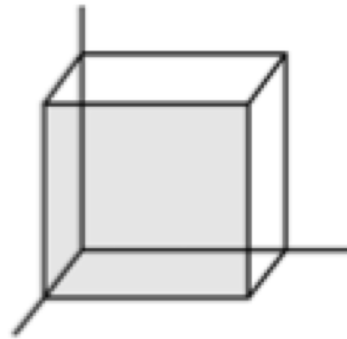
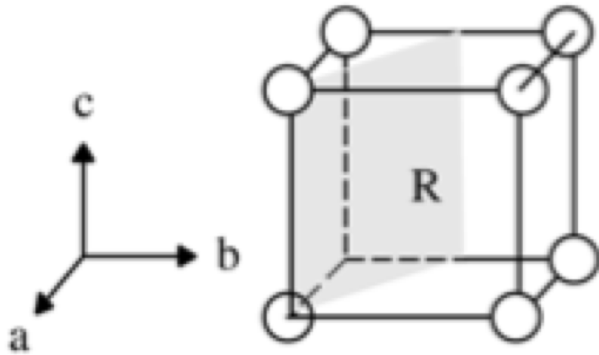
3) Prendre la réciproque des intersections fractionnaires, fractions claires.  $1/(1, \infty, \infty) = (100)$  valeurs de valeurs négatives  $hkl$



pour le réseau cubique:  
 $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  sont identiques

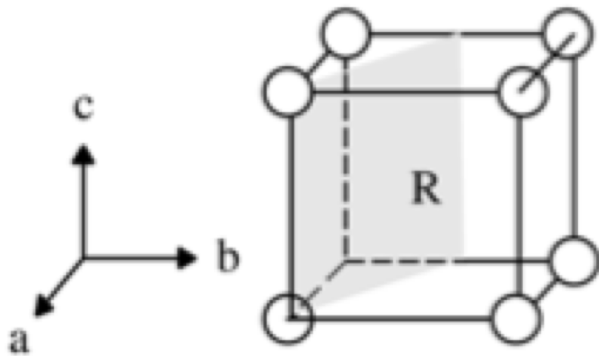
## 9. Chimie de la surface

### Exercice: Déterminer les Indices Miller

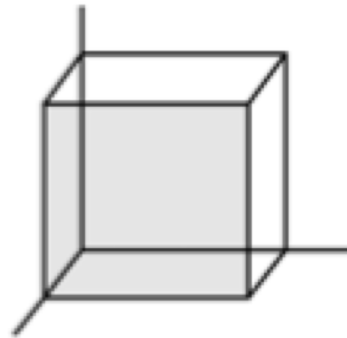


## 9. Chimie de la surface

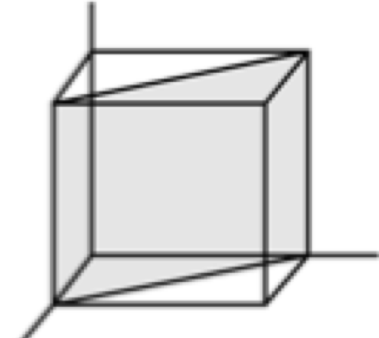
### **Solution:** Déterminer les Indices Miller



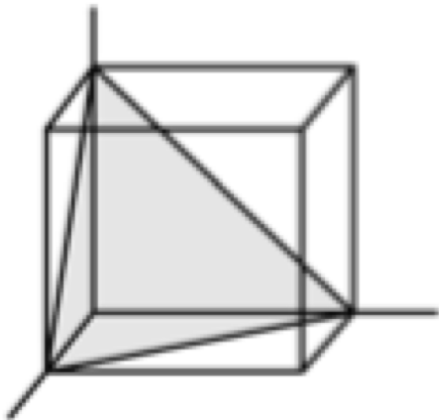
**(120)**



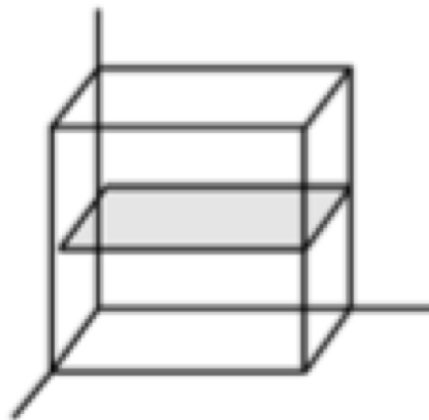
**(100)**



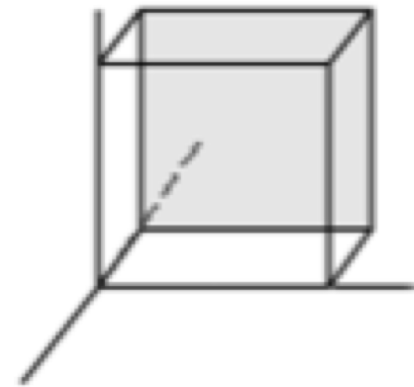
**(110)**



**(111)**



**(002)**



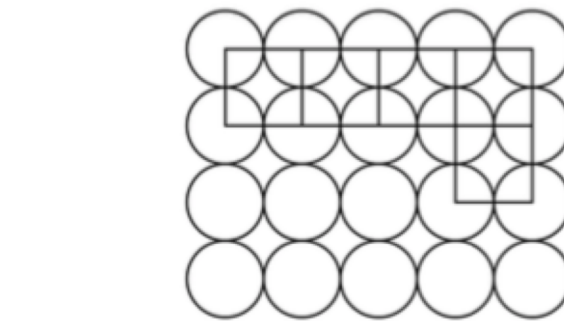
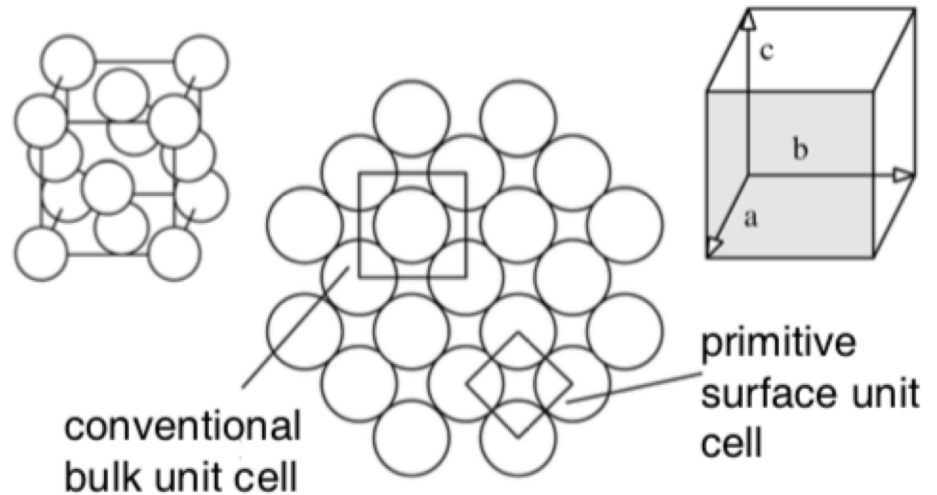
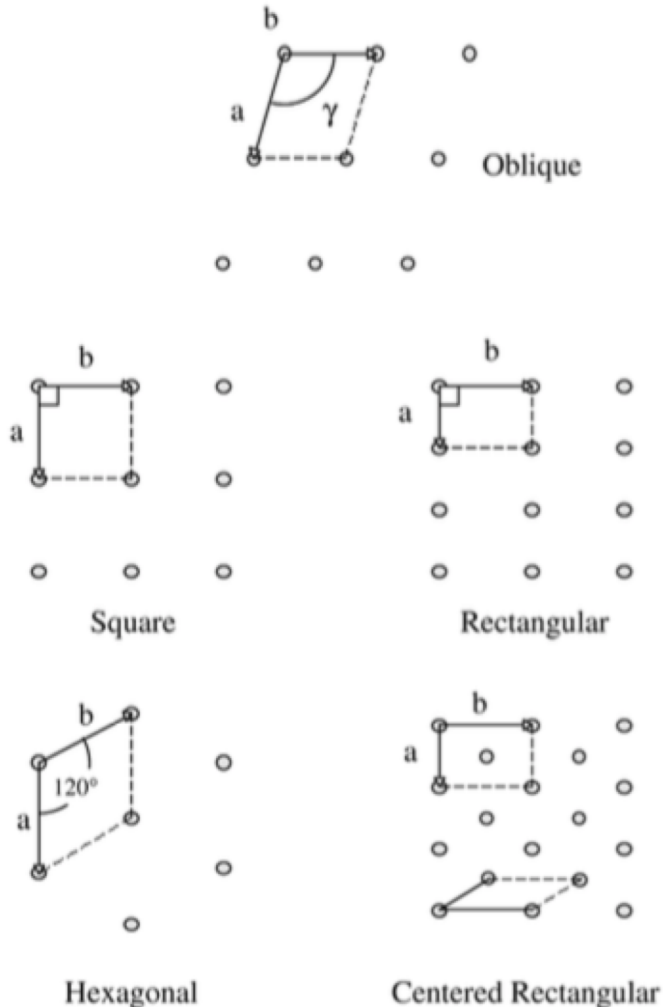
**(-100)**

## 9. Chimie de la surface

### 9.2. 4. Réseau 2D simple

translation vectors, unit cell vectors:  $a$ ,  $b$

example: Au (100) surface



primitive cell obeys translation symmetry

see also "Wallpaper Groups: lattices": <http://aleph0.clarku.edu/~djoyce/wallpaper/lattices.html>

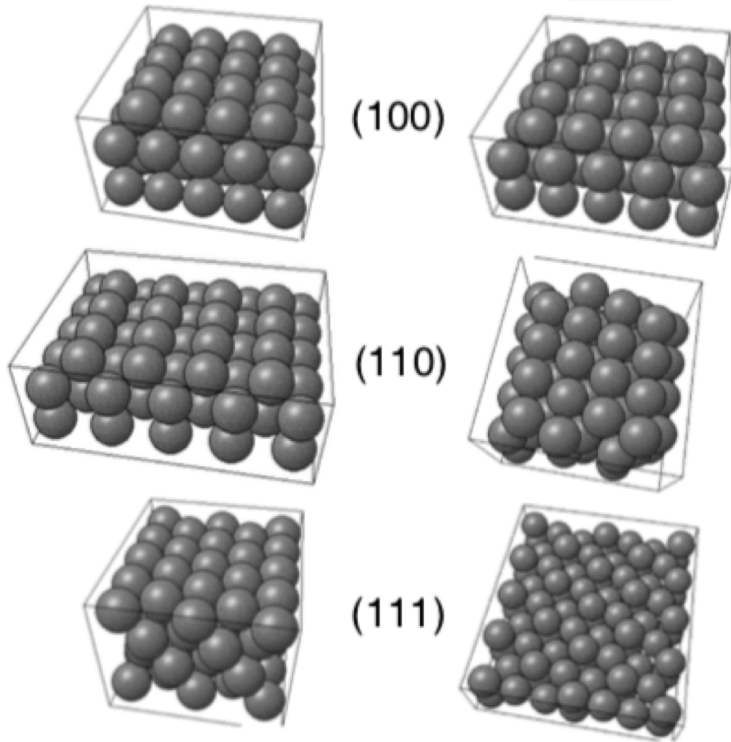
# 9. Chimie de la surface

## 9.2.5. Surfaces de cristal idéales

low index surfaces:

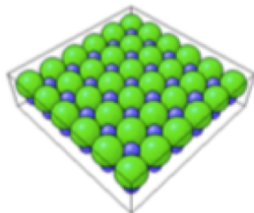
**fcc**

**bcc**

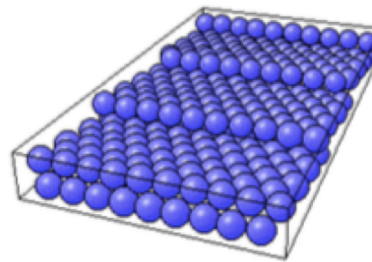


compound surface:

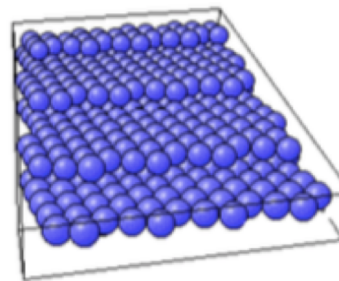
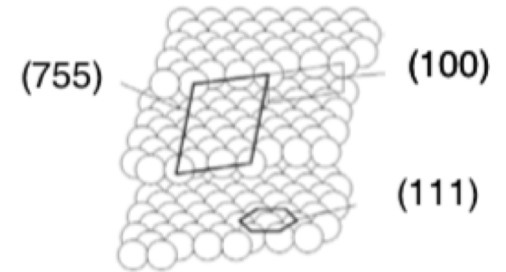
**NaCl(100)**



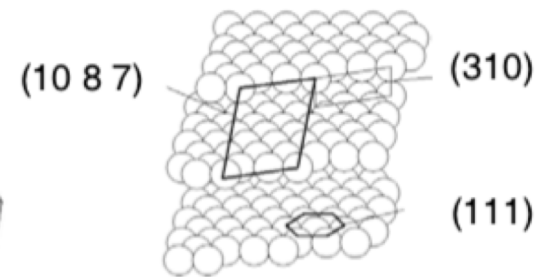
high index surfaces:



Pt(755) or Pt S-[7(111)x(100)]  
 stepped surface  
 (100) step 1 atom high  
 (111) terrace 7 atoms wide



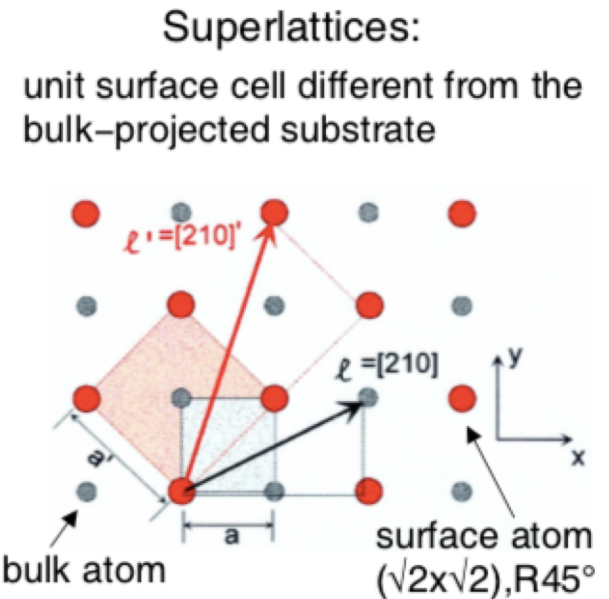
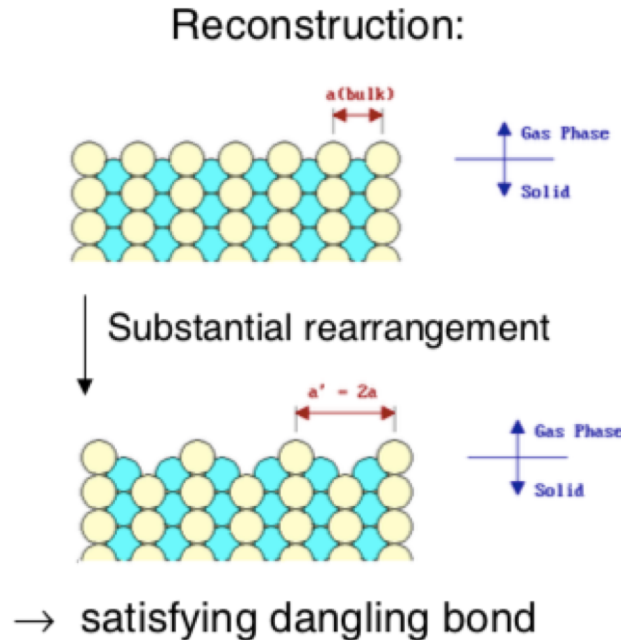
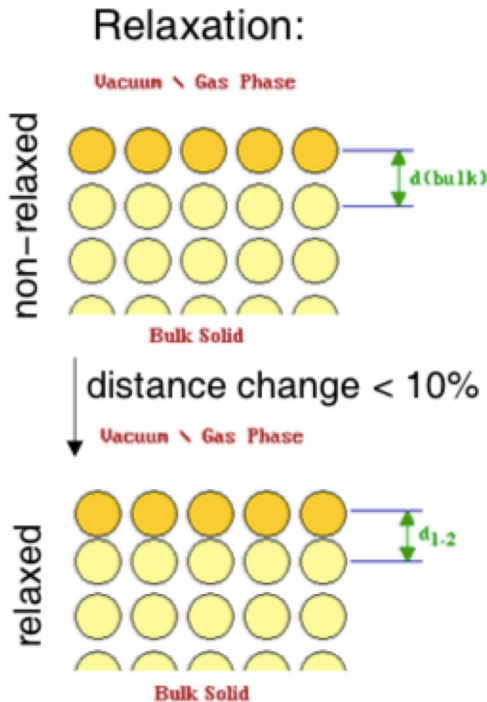
Pt(10 8 7) or Pt S-[7(111)x(310)]  
 (steps with kinks)



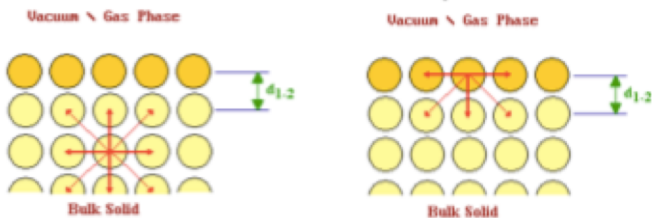


## 9. Chimie de la surface

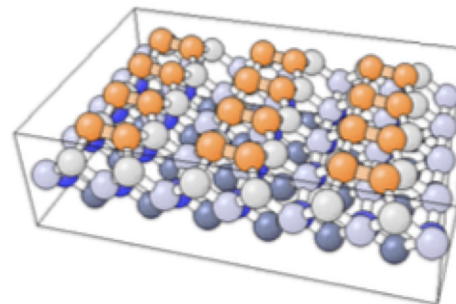
### 9.2.6. Surfaces cristallines - Reconstruction et super-réseaux



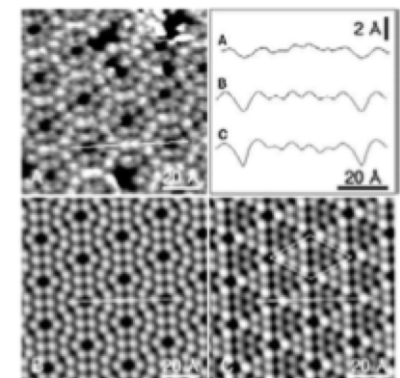
**driving force:**  
unbalanced forces compared to bulk



Si(100)-(2x1)



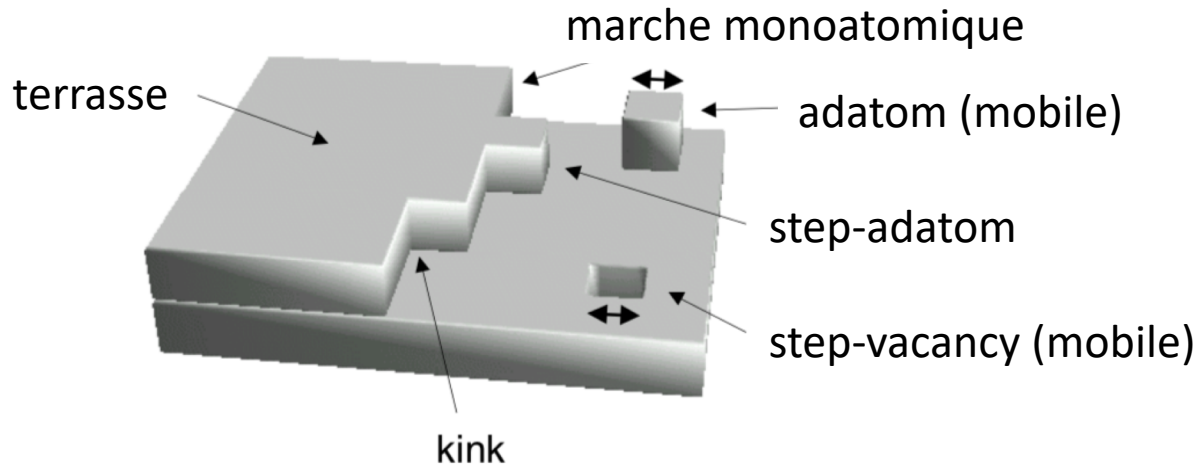
Si(111)-(7x7)





## 9. Chimie de la surface

### 9.2.7. Défauts de surface et structures



Les défauts de surface sont importants pour la croissance des cristaux:

- **pièges** pour les atomes / molécules nouvellement **adsorbés**
- la **restructuration** des surfaces se produit d'abord aux défauts

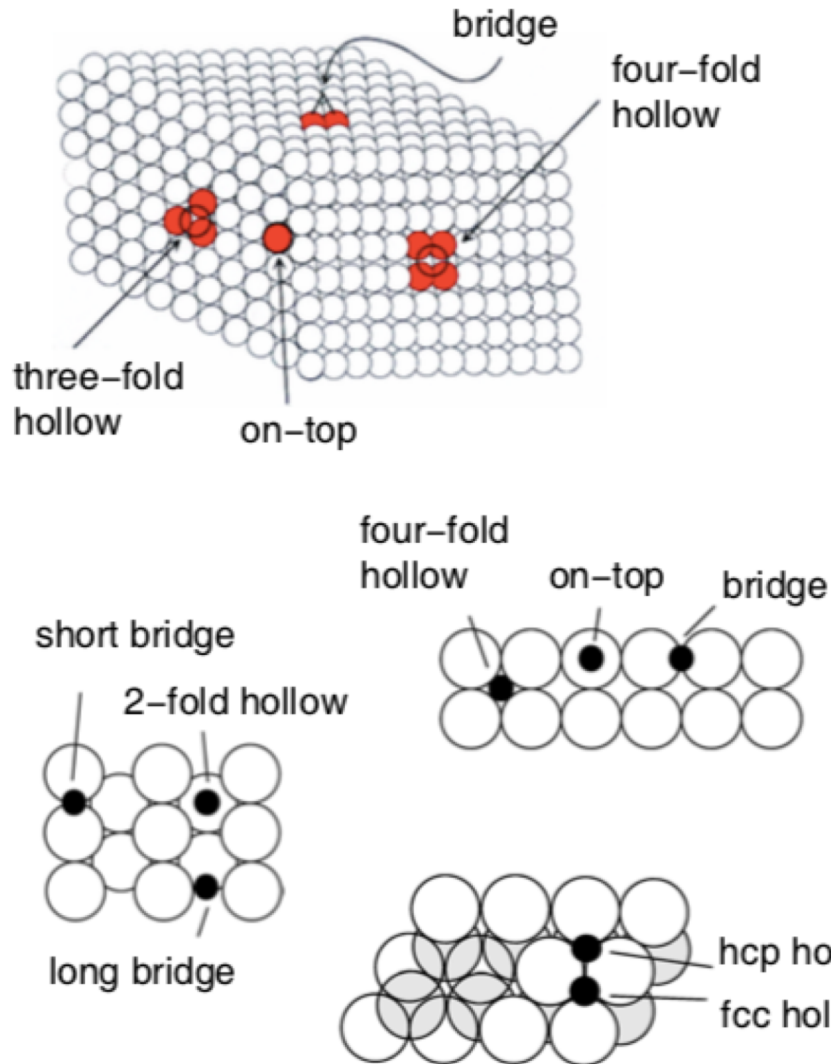
Les atomes de kink-, step- et de terrasse- ont de grandes concentrations d'équilibre sur des surfaces réelles (difficile d'obtenir une surface parfaite ...)

Les adatoms isolés et les lacunes sont importants pour le transport atomistique (restructuration), mais la concentration à l'équilibre est faible (<1% de monocouche même à  $T_{\text{fusion}}$ )

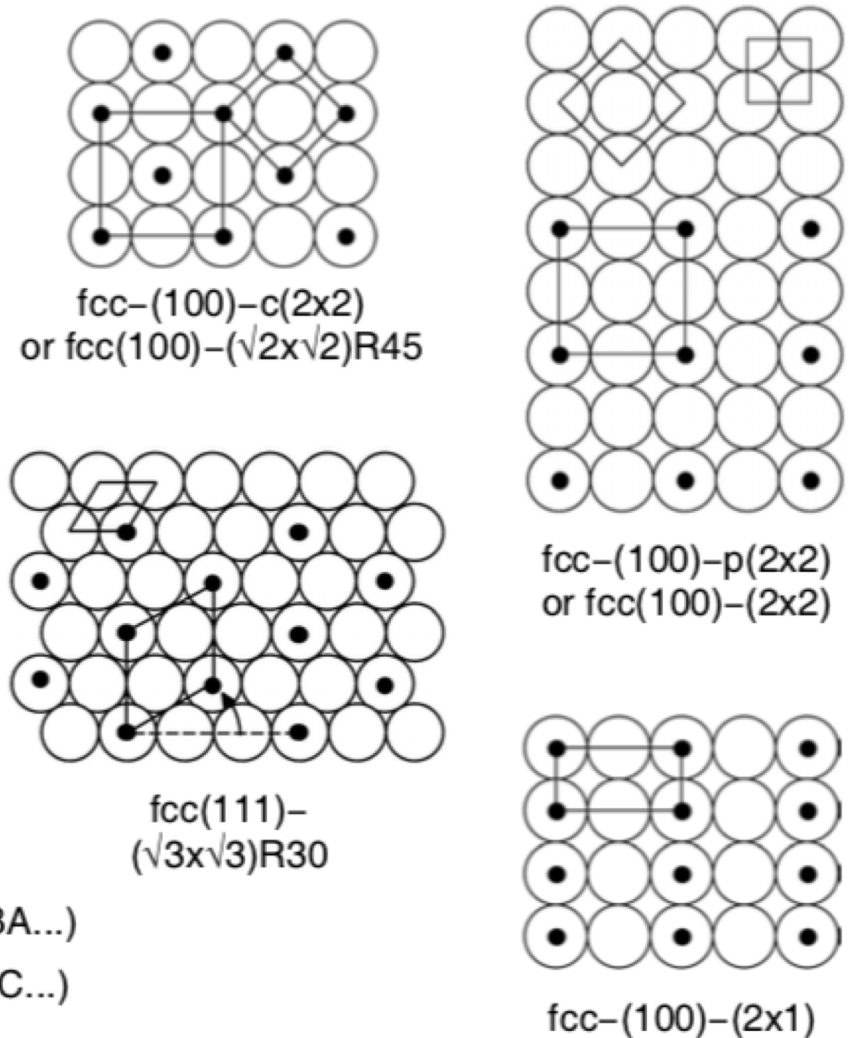
## 9. Chimie de la surface

### 9.2.8. Sites de surface et les adsorbant

#### Adsorption Sites:



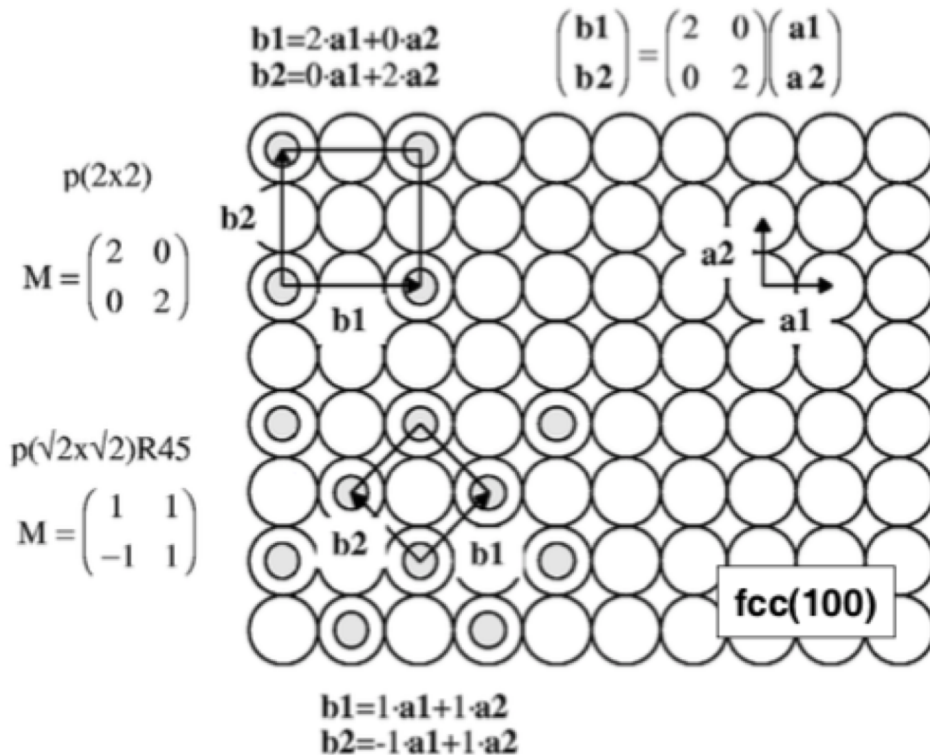
#### Adsorbate Surface Structures:



## 9. Chimie de la surface

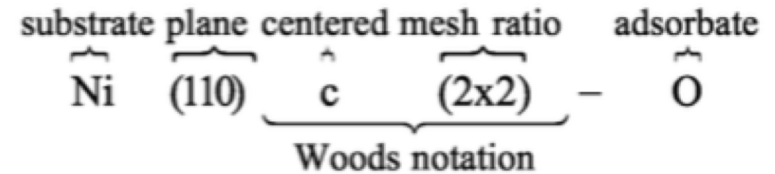
### 9.2.9. Notation de Wood et Notation de matrice

Description de la couche ordonnée (atomes et molécules adsorbés) en termes de relation avec le plan cristallin idéal sous-jacent.

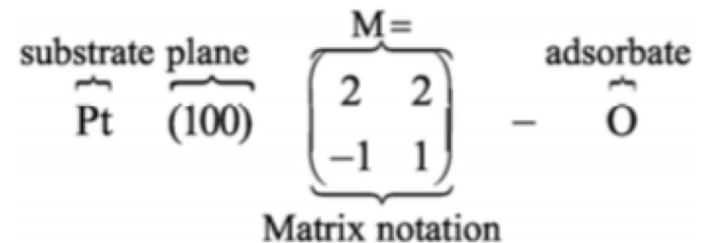
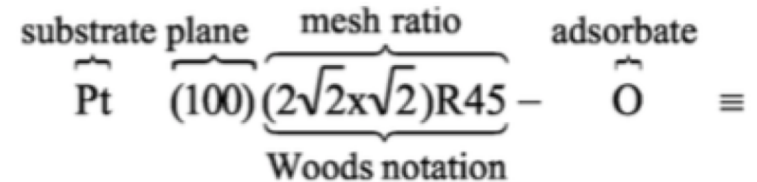


alternatively:  
for  $p(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45$

$$\begin{pmatrix} b1 \\ b2 \end{pmatrix} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos 45 & \sin 45 \\ -\sin 45 & \cos 45 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a1 \\ a2 \end{pmatrix}$$



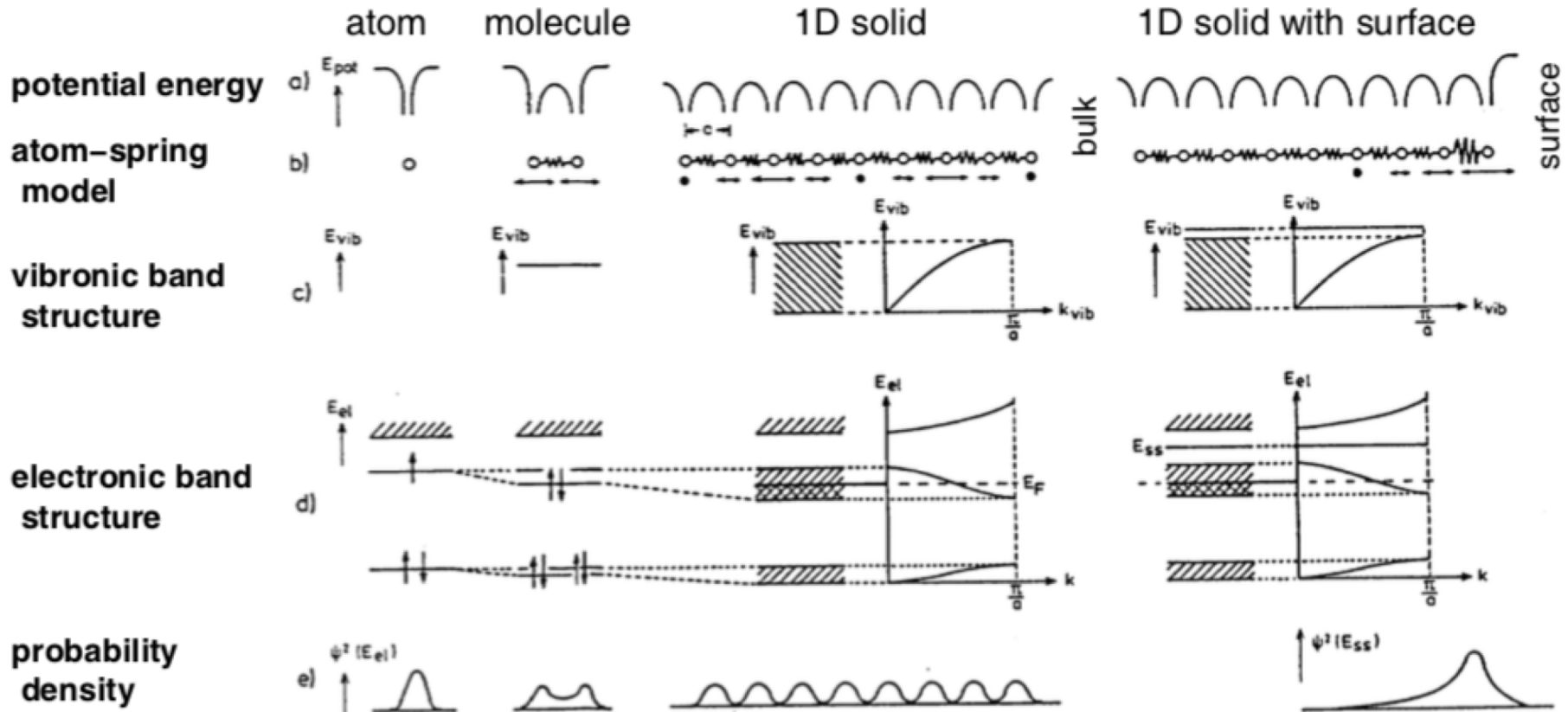
examples:



## 9. Chimie de la surface

### 9.3. Propriétés des surfaces

#### 9.3.1. Caractéristiques électroniques et vibratoires des surfaces



phonon wave vector:  $k_{\text{vib}} = 2\pi / \lambda_{\text{vib}}$  with  $\lambda_{\text{vib}}$ : phonon wave length,  $a$ : lattice constant

electron wave vector:  $k = 2\pi / \lambda$  with  $\lambda$ : electron wave length,  $a$ : lattice constant

$E_{\text{pot}}$ : potential energy,  $E_{\text{vib}}$ : vibronic energy,  $E_{\text{el}}$ : electronic energy,  $E_{\text{ss}}$ : energy of the surface state

## 9. Chimie de la surface

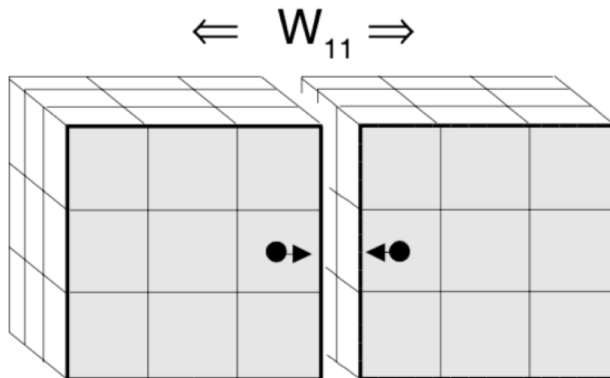
### 9.3.2. Énergie de surface $W_{11}$

Le travail  $W_{11}$  visant à réunir deux surfaces idéales identiques dans le vide est lié à l'énergie de surface 1 du matériau:

$$W_{11} = -2 \cdot \gamma_1 \text{ (normalisé à la surface de l'unité!)} \quad \gamma_1 = dW/dA$$

$W_{11}$  correspond au travail de cohésion dans un cas idéal et est normalisé à la zone des surfaces. Ce **travail** devrait être identique à la **séparation** d'un corps en deux moitiés. En réalité, le processus de séparation est irréversible (en raison de la dissipation d'énergie), le travail de séparation / cohésion est donc supérieur à l'énergie de surface.

Énergie de surface élevée  $\Rightarrow$  forte cohésion  $\Rightarrow$  point d'ébullition élevé ...



Iron 1/6 nouvelle surface par élément de structure dans le plan de clivage

| matériau de substrat     | énergie de surface (mJ/m <sup>2</sup> ) |
|--------------------------|-----------------------------------------|
| mica                     | 4500                                    |
| l'Or                     | ~ 1000                                  |
| PTFE                     | 19                                      |
| OTE (surface octadécane) | 28                                      |

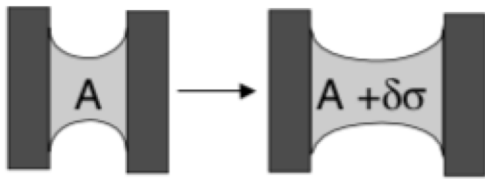
Les surfaces à haute énergie tendent à réduire l'énergie par **adsorption** de contaminants de l'environnement!

## 9. Chimie de la surface

### 9.3.3. Tension surface $\gamma$

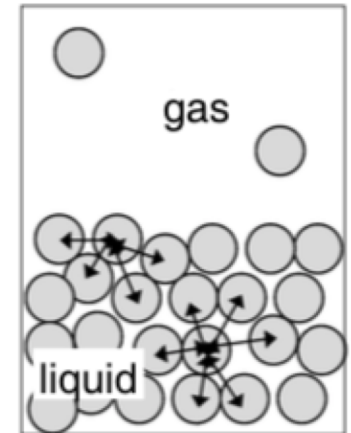
La tension surface  $\gamma$  est définie par le travail infinitésimal  $dw$  requis pour augmenter la surface par une zone infinitésimale  $\delta\sigma$ :

$$dw = \gamma \delta\sigma$$



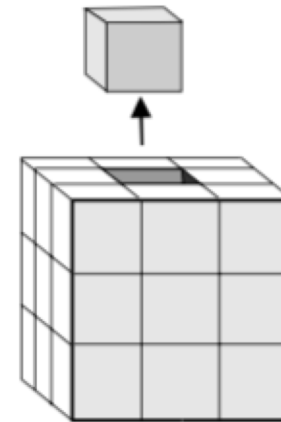
- le travail doit être appliqué pour augmenter surface, puisque les liquides ont tendance à minimiser leur surface (gouttelettes sphériques)
- Balance équilibre des forces

$$\gamma = dw/d\sigma$$



- La tension surface des liquides correspond à l'énergie de surface des solides
- Tension de surface / énergie de surface en corrélation avec l'enthalpie d'évaporation

| <i>material</i> | $\gamma$ ( $mN\ m^{-1}$ ) | $\Delta H_{vap}$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) |
|-----------------|---------------------------|-------------------------------------|
| $C_6H_6$        | 28.8                      | 30.8                                |
| MeOH            | 26.6                      | 35.3                                |
| $H_2O$          | 72.7                      | 40.7                                |
| Hg              | 472                       | 59.3                                |



~ 5/6 nouvelle surface par élément de structure



## 9. Chimie de la surface

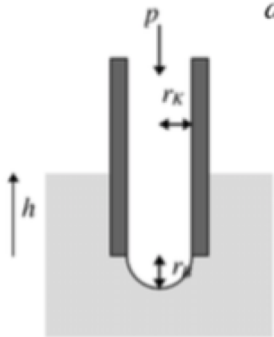
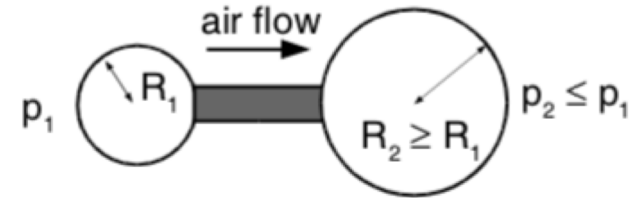
### 9.3.4. Mesure de la tension de surface

L'équation Young-Laplace décrit la différence de pression  $p$  entre l'intérieur et l'extérieur d'un objet incurvé (bulle, gouttelette, cavité) de rayon  $r_a$  et  $r_b$  ( $r_a \perp r_b$ , en géométrie symétrique  $r = r_a = r_b$ ) par rapport à la tension surface  $\gamma$ :

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

en termes de pression interne:

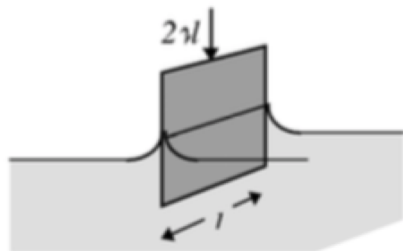
$$p_{\text{in}} = p_{\text{out}} + 2\gamma / r$$



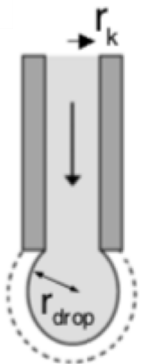
a) méthode de pression de bulle maximale: un gaz est pressé à travers un capillaire en dehors avec radius  $r_k$  jusqu'à ce que la cavité atteigne  $r_B = r_k \rightarrow \gamma = r_k \Delta p / 2$  avec  $p = p_{\text{bubble}} - h \rho g$  (pression hydrostatique,  $\rho$  densité de liquide,  $g$ : constante de gravitation)

b) méthode du poids de la goutte: taille maximale de la goutte avant relâchez  $m_{\text{drop}} g = 2\pi r_k \gamma$  avec le poids de la goutte  $m_{\text{drop}}$

$$\Rightarrow \frac{4}{3} \pi r_{\text{drop}}^3 \rho_{\text{liq}} g = 2\pi r_k \gamma$$



c) Méthode des plaques de Wilhelmi: force  $F$  (en plus de la force de gravitation) sur une plaque de largeur  $l$  partiellement immergée dans un liquide  $F = 2\gamma l$





## 9. Chimie de la surface

### 9.4. Physisorption

- van der Waals: écart de comportement des gaz réels par rapport à la loi des gaz parfaits ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ):

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R \cdot T$$

↙ volume exclu d'atomes

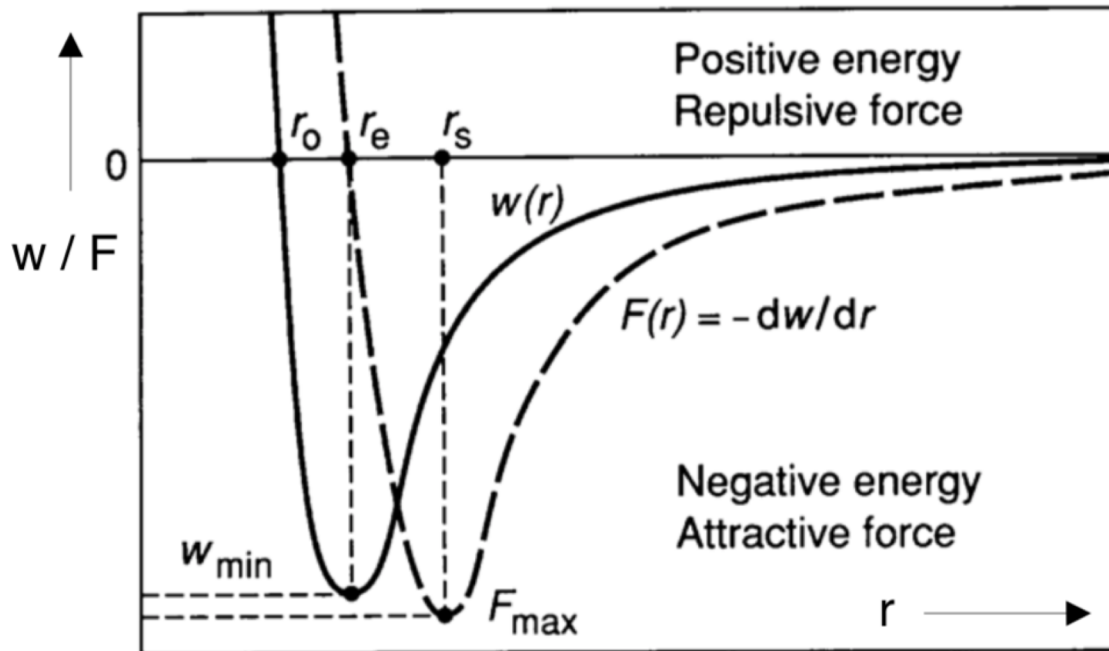
molécules attrayants forces intermoléculaires (forces de van der Waals)

- Mie: "potentiel de paire" d'interaction générale pour décrire les interactions complexes intermoléculaires:

$$w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

↙ terme attractif      ↘ terme répulsif

- Lennard-Jones:



interaction de **van der Waals**  
attrayante à long terme

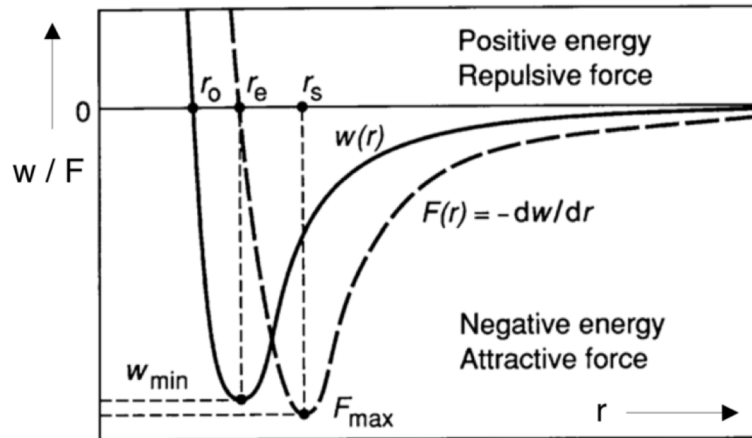
$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

"sphère dure" à très courte portée

## 9. Chimie de la surface

**Exercice:** Calculer  $F(r) = -dw/dr$  et déterminer A et B

- Lennard-Jones:

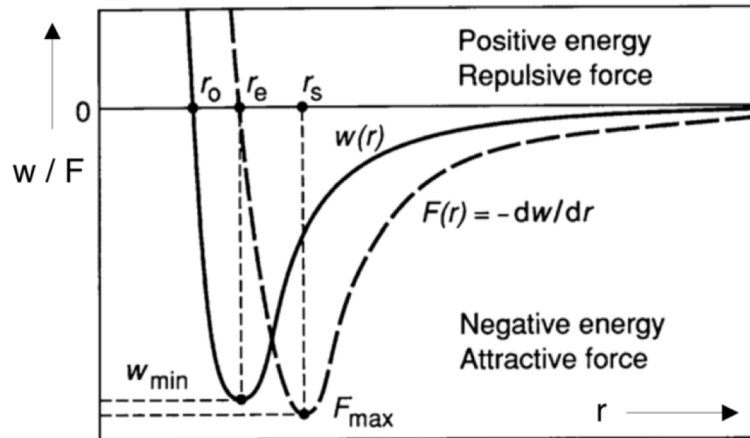


$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

## 9. Chimie de la surface

**Exercice:** Calculer  $F(r) = -dw/dr$  et déterminer A et B

- Lennard-Jones:



$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

$$F(r) = -\frac{dw(r)}{dr} = 6 \cdot \frac{A}{r^7} - 12 \cdot \frac{B}{r^{13}}$$

$$F(r_e) = 0 \rightarrow r_e^6 = \frac{2 \cdot B}{A} \rightarrow A = \frac{2 \cdot B}{r_e^6}$$

$$w(r_0) = 0 \rightarrow r_0^6 = \frac{B}{A}$$

$$w_{min} = -\frac{A}{r_e^6} + \frac{B}{r_e^{12}} \rightarrow B = -r_e^{12} \cdot w_{min} \rightarrow A = -2 \cdot r_e^6 \cdot w_{min}$$

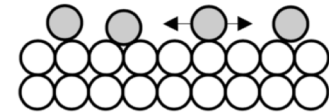
## 9. Chimie de la surface

### 9.4.1. Adsorption à la surface

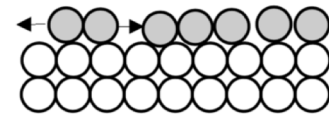
L'adsorption est l'accumulation de particules (adsorbat) sur une surface (adsorbant ou substrat). Le processus inverse s'appelle la désorption.

couverture de surface fractionnaire:  $\theta = \frac{\text{Nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{Nombre de sites d'adsorption total}}$

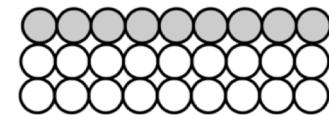
faible couverture: gaz 2D (pas d'attraction entre les atomes / molécules d'adsorbat, forte mobilité, désordonné)



couverture moyenne: liquide 2D (attraction entre les atomes / molécules d'adsorbat -> condensation, réduit mobilité, désordonné)



couverture élevée: solide 2D (forte attraction entre les atomes / molécules d'adsorbat -> cristallisation, aucune mobilité, fortement ordonné)



Sites d'adsorption: au-dessus des atomes, entre les atomes (2, 3, 4 fois), les arêtes, les marches, les nœuds ...

→ Le superlattice adsorbé est décrit par la notation de Wood

→ Reconstruction de la surface du substrat parfois induite par l'adsorbat [Ni(100) c(2x2)-CO]

Ref.: Prof. Dr. Ulrich Jonas, Macromolecular Chemistry, Department Chemistry - Biology, University of Siegen

## 9. Chimie de la surface

### 9.4.2. Physisorption et Chemisorption

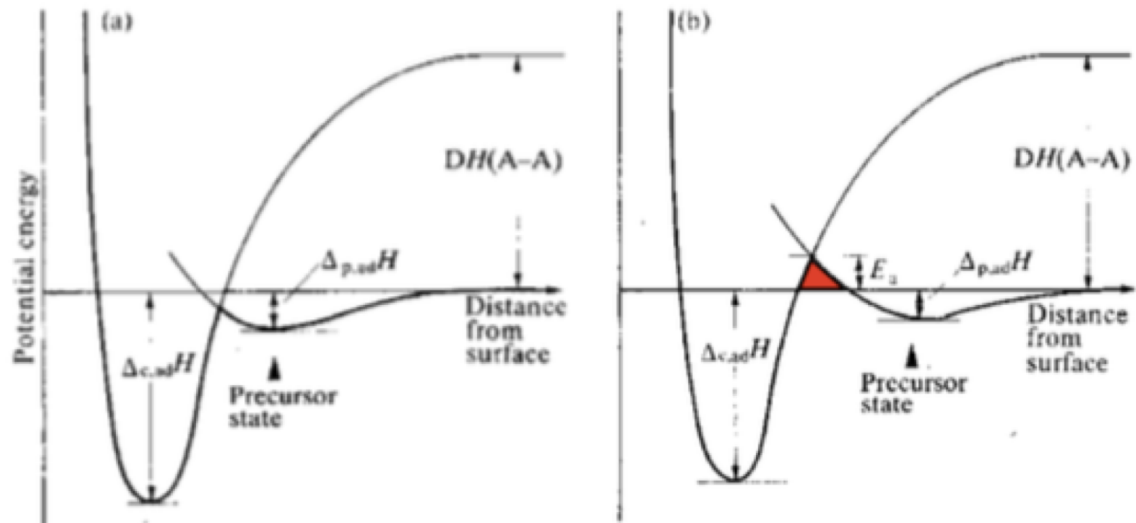
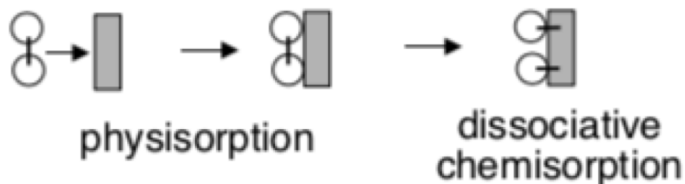
**Physisorption (adsorption physique):** attraction de longue portée et faible de van der Waals entre adsorbat et substrat ( $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta H_{\text{physisorption}} < 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

- pas de barrière d'activation, rapide, réversible, insensible à la symétrie de surface, formation multicouche possible,  $T_{\text{surface}} < T_{\text{condensation}}$

**Chemisorption:** liaison étroite et forte entre l'adsorbat et le substrat ( $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta H_{\text{chemisorption}} < 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

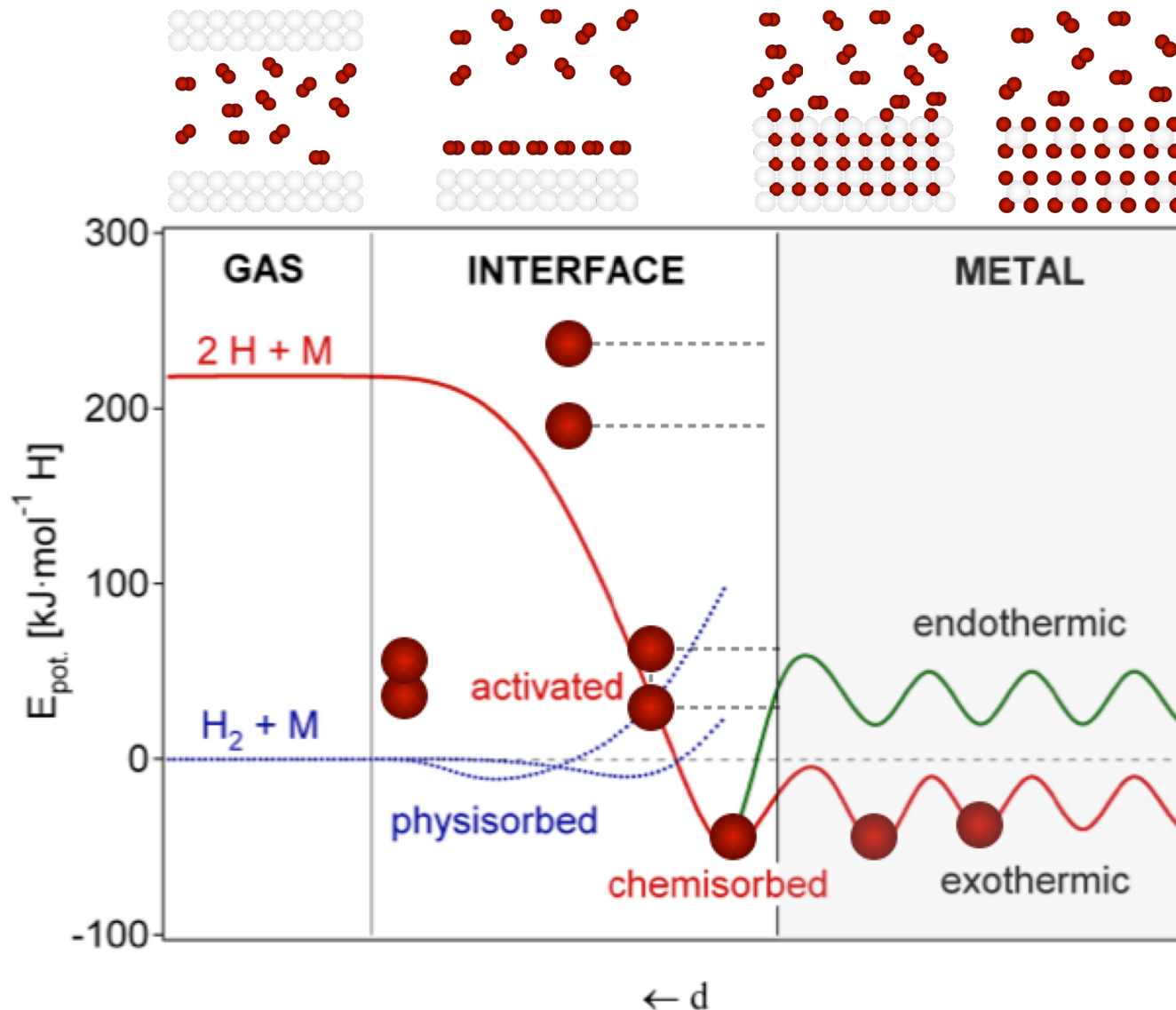
- barrière d'activation possible (b), cinétique d'adsorption variable, liaison covalente / ionique / métallique, souvent irréversible, symétrie de surface spécifique, limitée à une monocouche, large plage de  $T_{\text{surface}}$

**adsorption dissociative:** lors de la chimisorption, les molécules peuvent se dissocier en atomes / fragments individuels



## 9. Chimie de la surface

### 9.4.5. Lennard-Jones Potentiel



John Edward  
Lennard-Jones  
1894 - 1954

Ref.: J. E. Lennard-Jones, "Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces", Transactions of the Faraday Society 28 (1932), pp. 333 - 359

## 9. Chimie de la surface

### 9.4.6. Isotherme d'adsorption de Langmuir

**Isotherme de Henry:** la couverture de surface  $\theta$  dépend linéairement de la pression  $p$  (cas particulier de Langmuir pour  $\theta = 0$ )

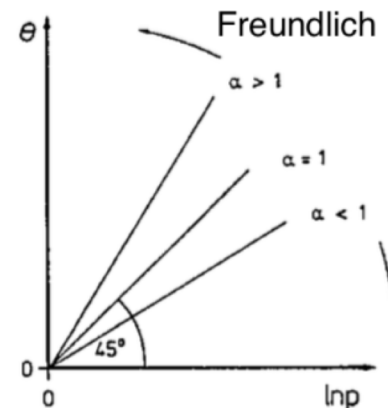
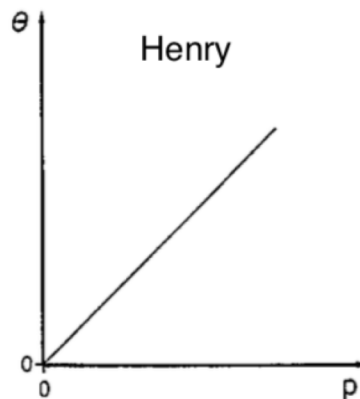
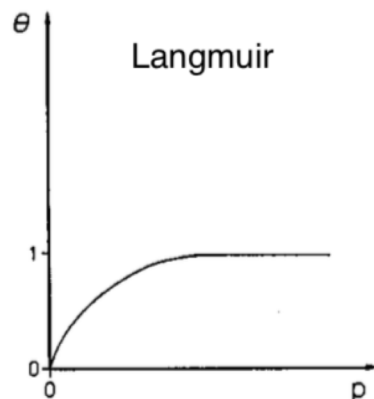
$$\theta = k_H \cdot p$$

**Isotherme de Langmuir:** hypothèse de a) couverture maximale de la monocouche ( $\theta = 1$ ); b) pas d'interaction entre les atomes / molécules d'adsorbat; c) énergie de liaison indépendante de la couverture; e) équilibre thermodynamique du taux d'adsorption ( $k_a$ ) et de désorption ( $k_d$ ), ( $d\theta/dt$ ) égal

adsorption:  $\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta)$  désorption:  $\frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot N \cdot \theta \longrightarrow \theta = \frac{K \cdot p}{(1 + K \cdot p)}, \quad K = \frac{k_a}{k_d}$

**Isotherme de Freundlich:** modifications de l'enthalpie d'adsorption de manière logarithmique  $\theta = K \cdot p^\alpha$

**Isotherme de Tempkin:** modifications de l'enthalpie de l'adsorption  $\theta = c_1 \cdot \ln(c_2 \cdot p)$





## 9. Chimie de la surface

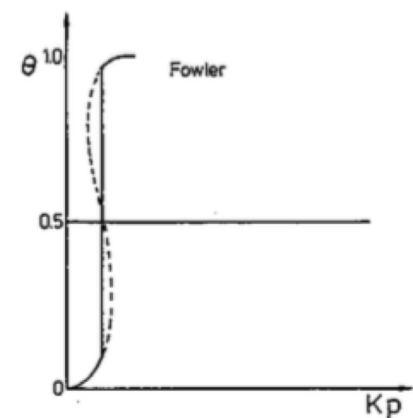
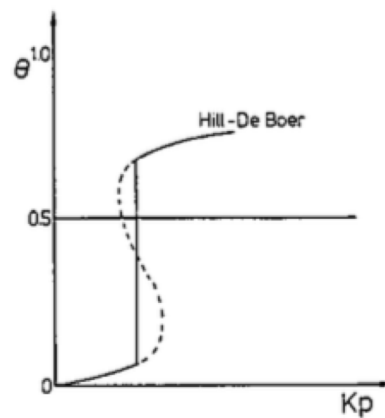
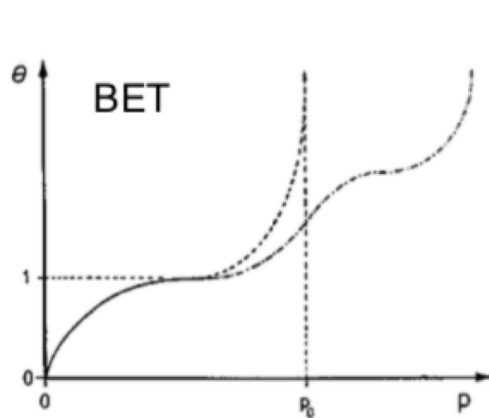
### 9.4.7. BET et autres isothermes d'adsorption

**BET** (Stepen Brunauer, Paul Emmett, Edward Teller): hypothèse selon laquelle d'autres couches d'adsorbat physisorbé peuvent se former sur la première couche

- différentes constantes de vitesse d'adsorption et de désorption pour la première couche ( $k_a$ ,  $k_d$ ) et les couches physisorbées suivantes ( $k_a'$ ,  $k_d'$ )
- condensation à  $p_0$  (pression de vapeur dans la masse), à forte couverture  $\theta \gg 1$  système similaire à une interface dans la masse / vapeur
- applicable aux gaz non réactifs sur les surfaces polaires

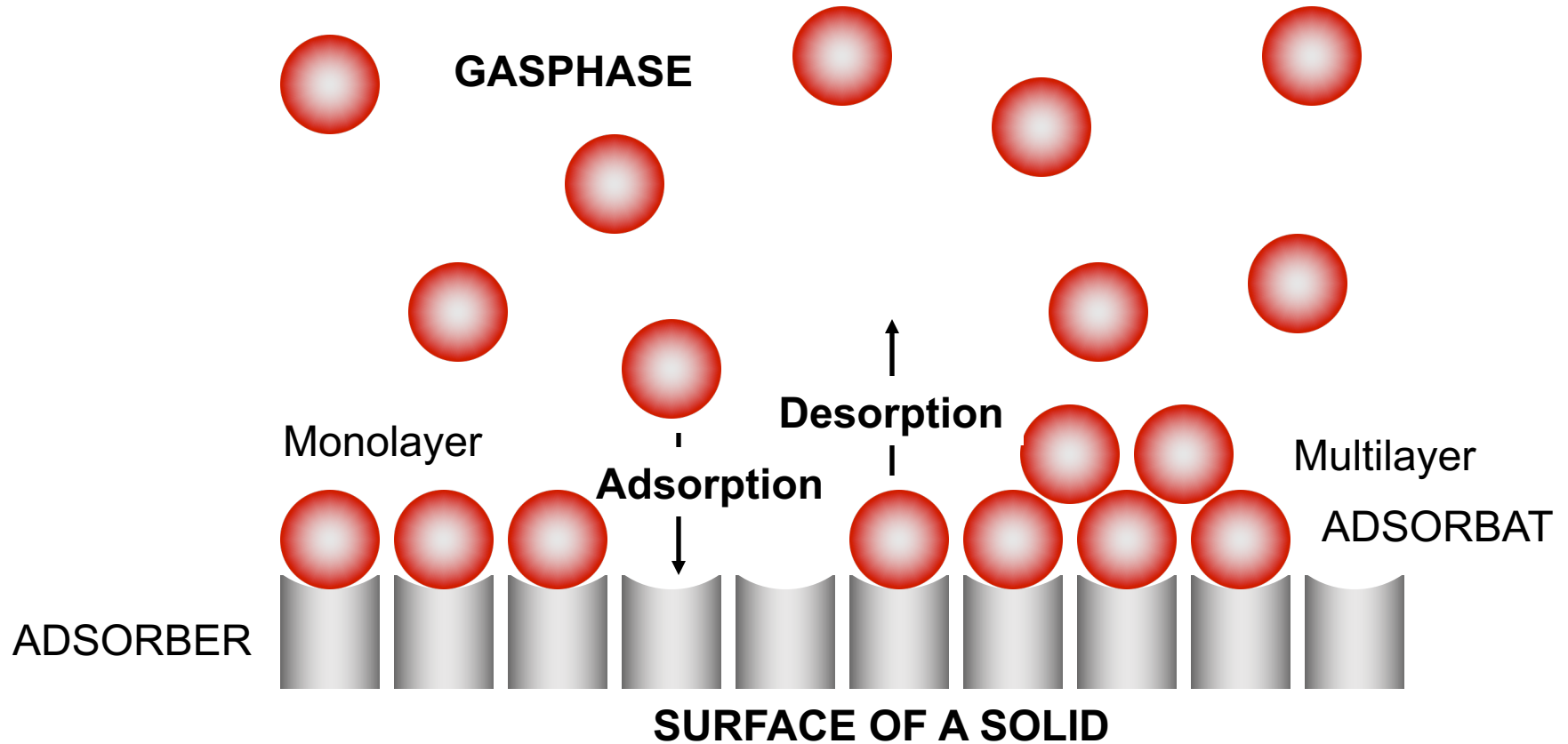
**Hill-de Boer**: gaz 2D mobile, dimensions moléculaires et interactions vdW entre particules adsorbées considérées

**Fowler**: adsorption localisée avec interaction des particules adsorbées



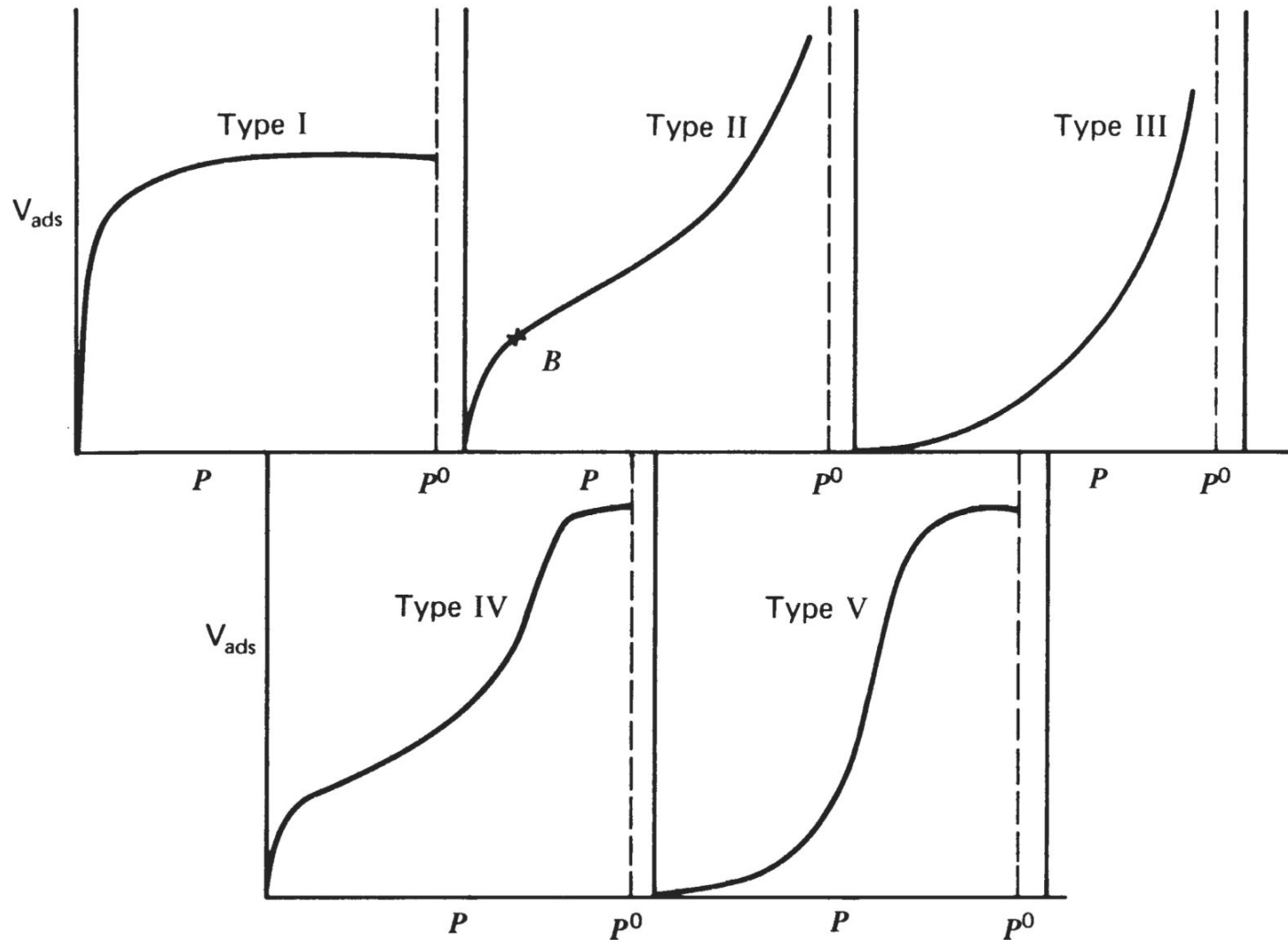
## 9. Chimie de la surface

### 9.4.8. Model d'adsorption BET



## 9. Chimie de la surface

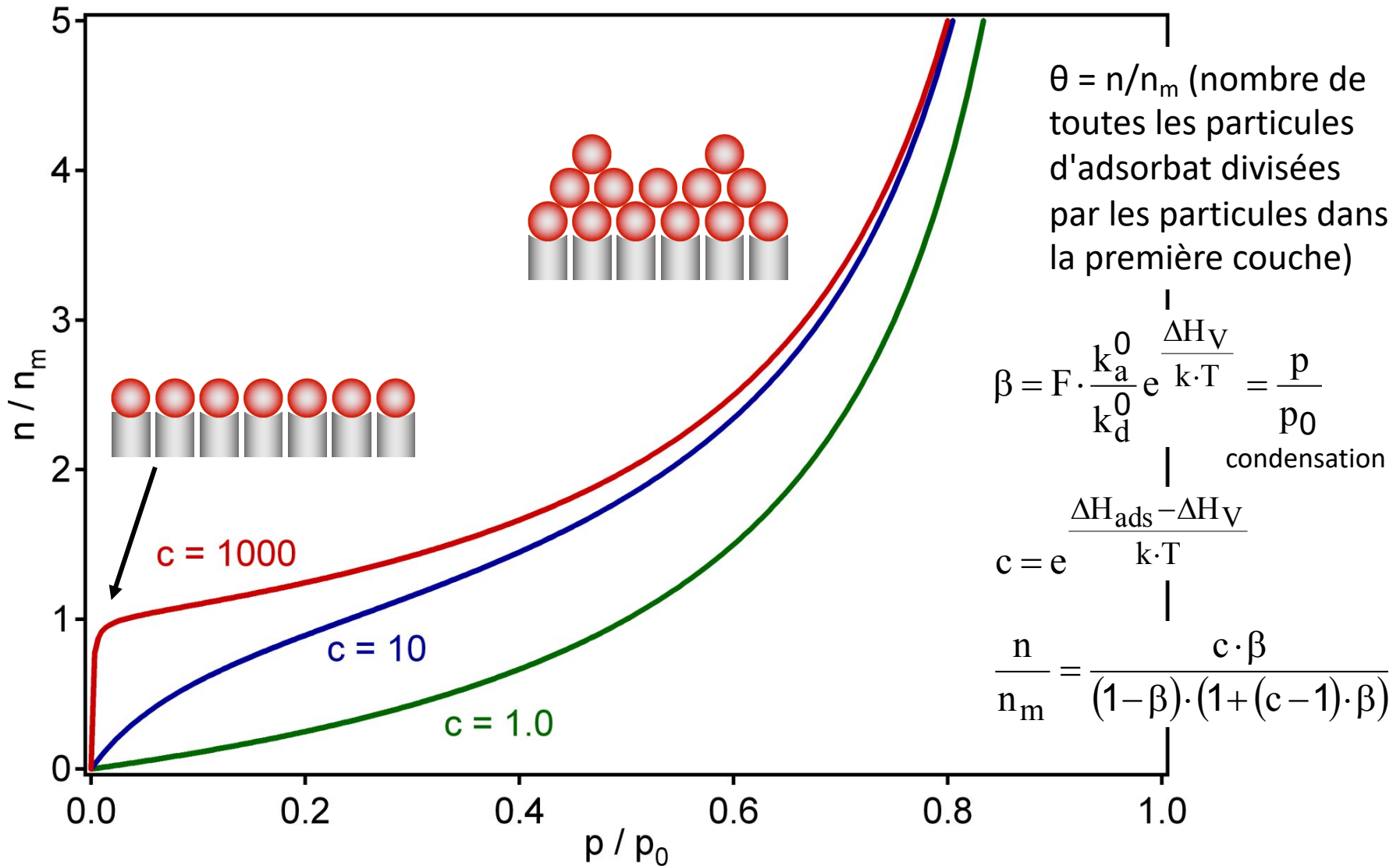
### 9.4.9. Type de l'isotherme d'adsorption BET



Ref.: Brunauer S, Emmett P H & Teller E., "Adsorption of gases in multimolecular layers." Journal of the American Chemical Society 60 (1938), pp. 309-319

## 9. Chimie de la surface

### 9.4.10. Description de l'isotherme d'adsorption BET



## 9. Chimie de la surface

### 9.4.11. Mesurer la surface spécifique au moyen de BET

**Exercices: Calculer la surface d'une monocouche des gaz suivants: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar**

| Gas              | $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | VdWaals b<br>[ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | M<br>[g·mol <sup>-1</sup> ] | A<br>[m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | d [Å] | d <sub>vdW</sub> [Å] |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-------|----------------------|
| H <sub>2</sub>   | 0.082                          | 26.61                                               | 2                           | 71022                                     | 3.43  | 3.53                 |
| He               | 0.147                          | 23.8                                                | 4                           | 76397                                     | 3.56  | 3.40                 |
| N <sub>2</sub>   | 0.808                          | 38.7                                                | 28                          | 89759                                     | 3.86  | 4.01                 |
| CO <sub>2</sub>  | 1.562                          | 42.67                                               | 44                          | 78180                                     | 3.60  | 4.14                 |
| Ar               | 1.43                           | 32.01                                               | 40                          | 77747                                     | 3.59  | 3.76                 |
| H <sub>2</sub> O | 0.9998                         | 30.49                                               | 18                          | 58001                                     | 3.10  | 3.70                 |

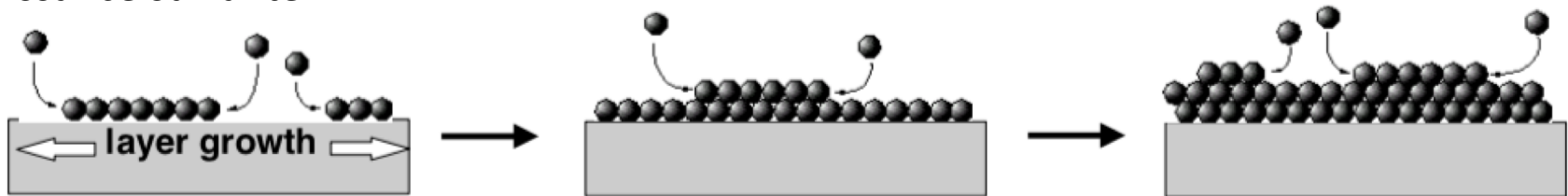
$$d = \left( \frac{V_M}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad d = \left( \frac{b}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$A = \frac{V_M}{N_A} \left( \frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{-\frac{1}{3}} = \left( \frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{N_A} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

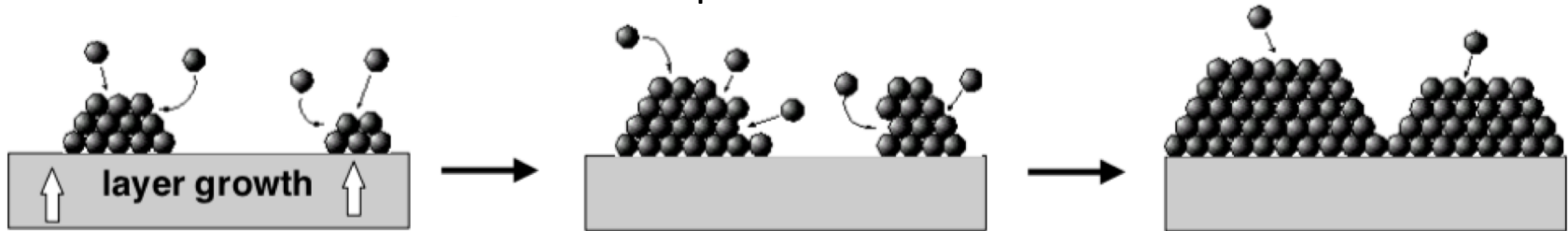
## 9. Chimie de la surface

### 9.5. Chimisorption

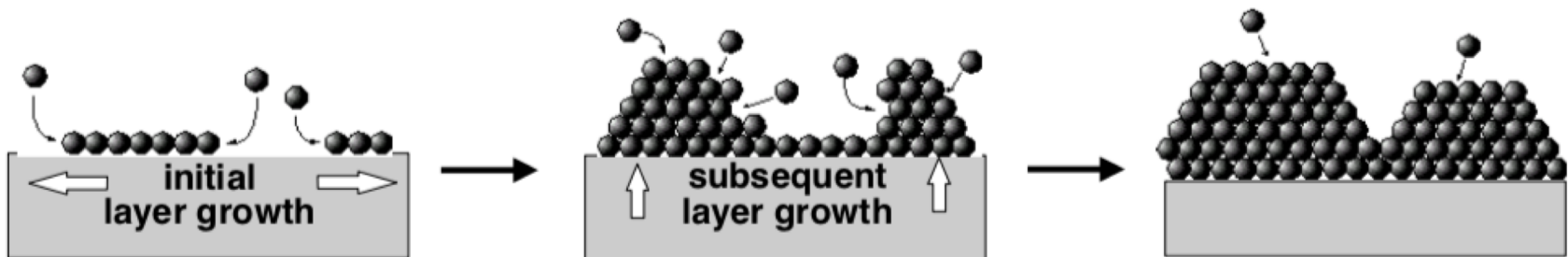
**Frank-van der Merwe:** croissance de la couche 2D, achèvement de la couche avant la croissance suivante



**Volmer-Weber:** croissance d'îles en 3D à partir de sites de nucléation



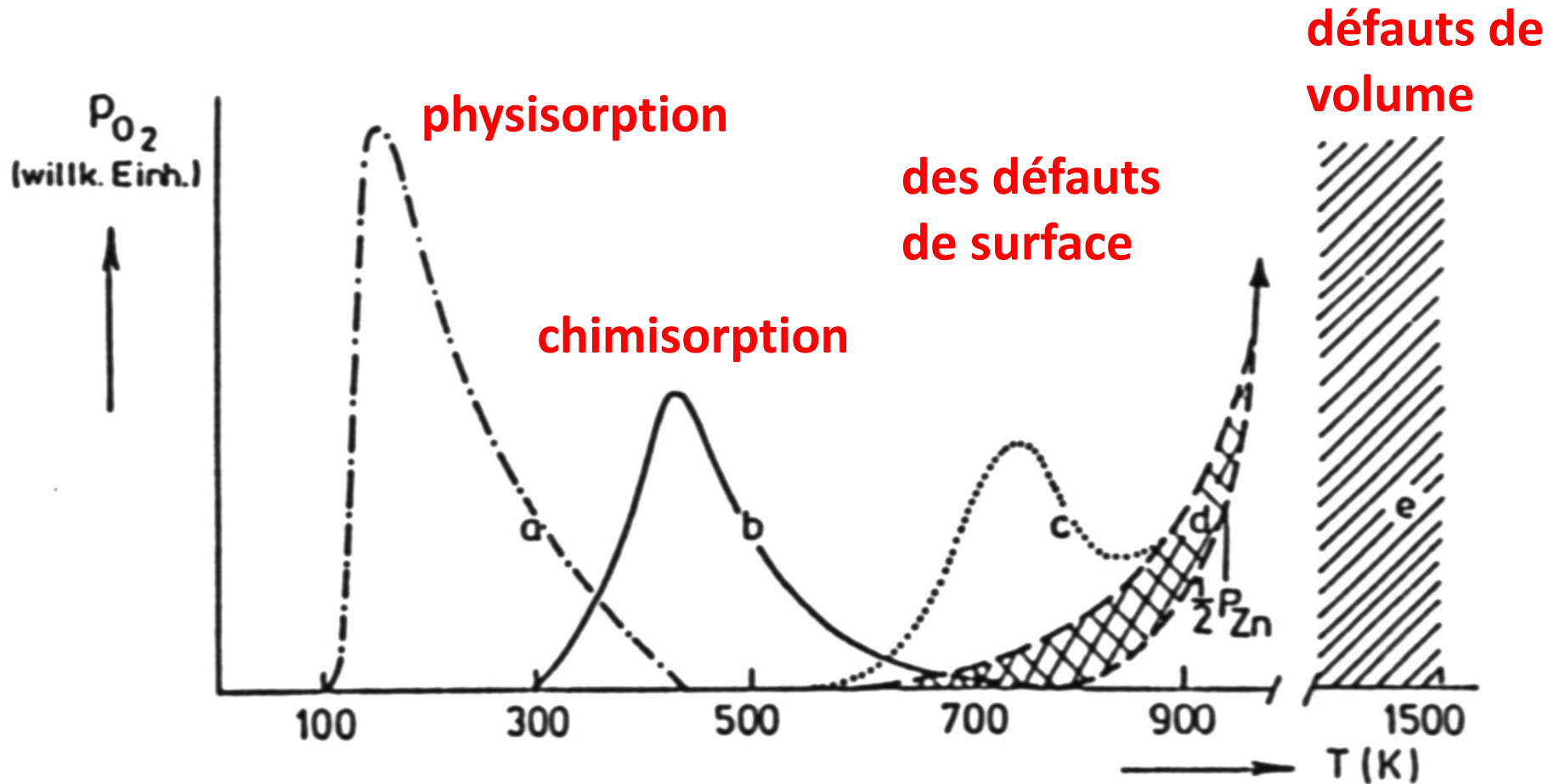
**Stranski-Krastanov:** croissance initiale de la couche 2D, formation ultérieure d'îlots 3D



**Croissance en colonne:** à très faible mobilité atome / molécule, les structures en colonne 3D hautement défectueuses se développeront (amorphe, poreux)

## 9. Chimie de la surface

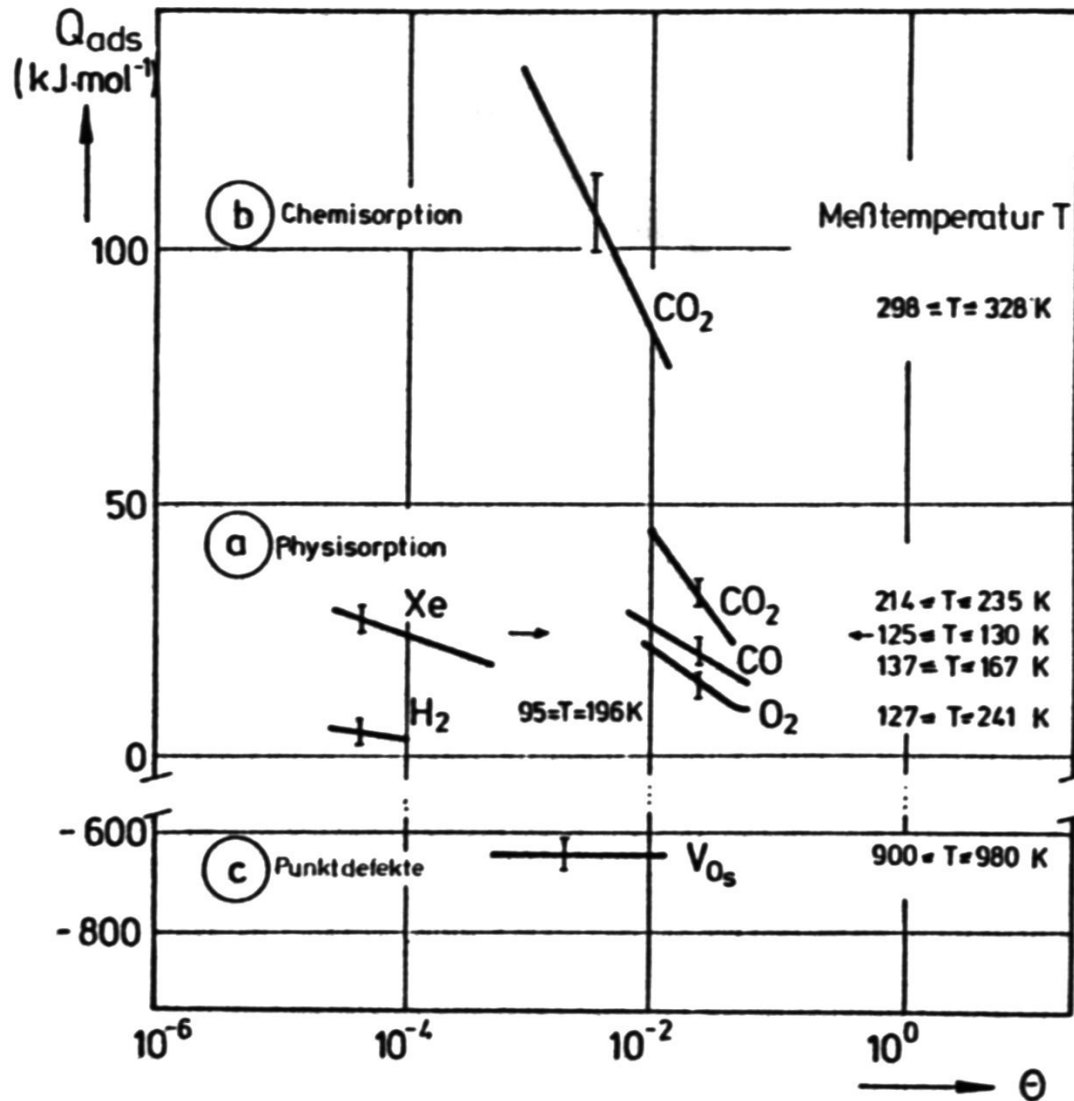
### 9.5.1. Désorption thermique





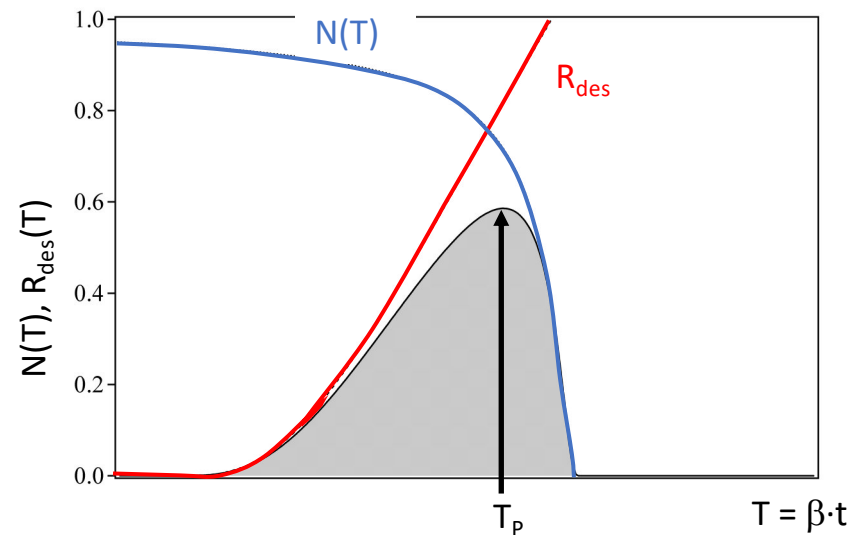
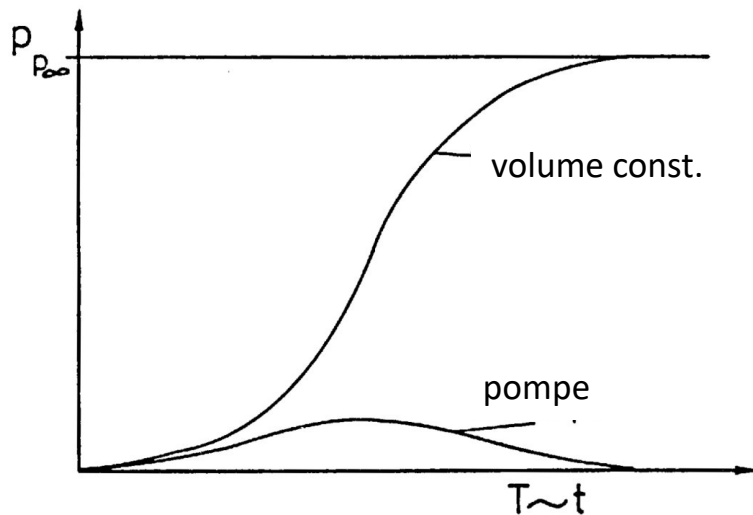
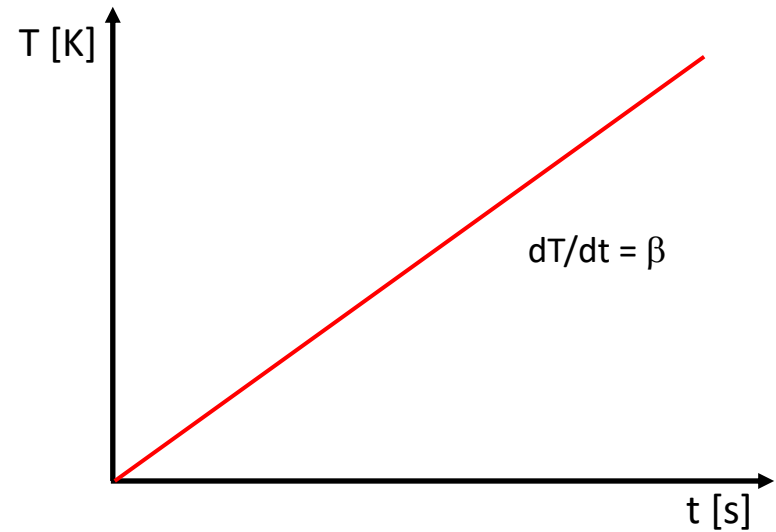
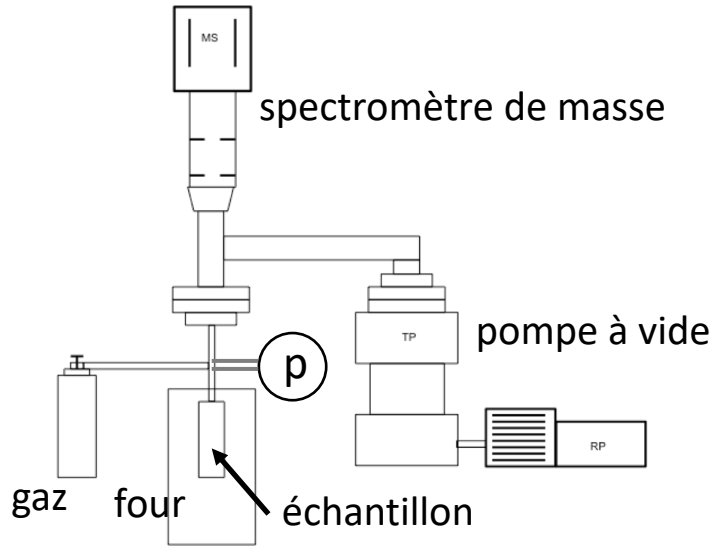
## 9. Chimie de la surface

### 9.5.2. Chaleur adsorption par rapport à la couverture



## 9. Chimie de la surface

### 9.5.3. Spectroscopie de désorption thermique



## 9. Chimie de la surface

### 9.5.4. Déterminer l'énergie d'activation

$$R_{des} = -\frac{dN}{dt} = N \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}}$$

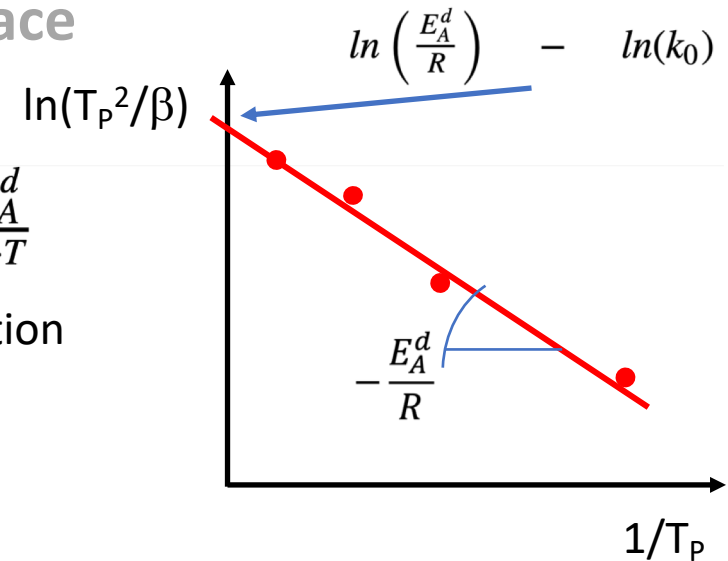
$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad \text{taux de chauffage}$$

$$-\frac{dN}{dT} = N \cdot \frac{k_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}}$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dN}{dT} \right) = \frac{k_0}{\beta} \cdot \left\{ \frac{dN}{dT} \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}} - N(T) \cdot \frac{E_A^d}{R \cdot T^2} \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}} \right\}$$

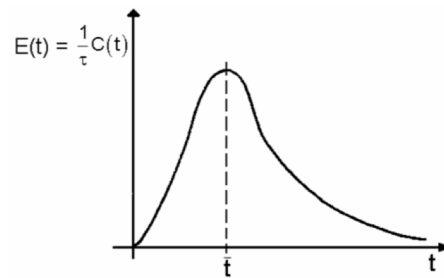
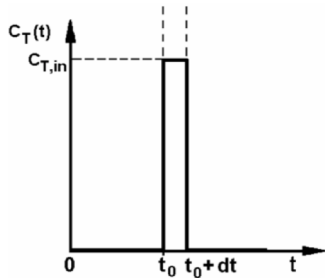
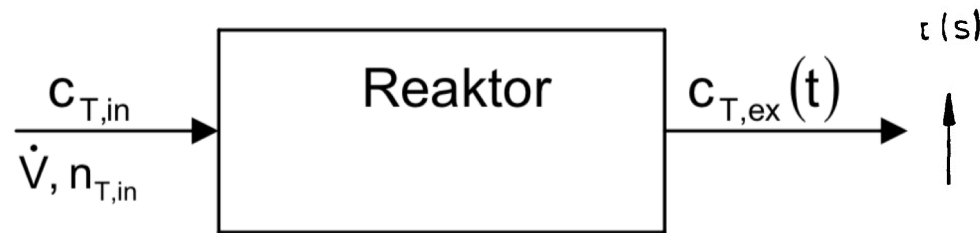
$$\frac{E_A^d}{R} = \frac{k_0}{\beta} \cdot T_p^2 \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}} \quad \text{maximum } dN/dT \text{ vs. } T$$

$$\ln \left( \frac{T_p^2}{\beta} \right) = \ln \left( \frac{E_A^d}{R} \right) - \ln(k_0) + \frac{E_A^d}{R \cdot T_p}$$



## 9. Chimie de la surface

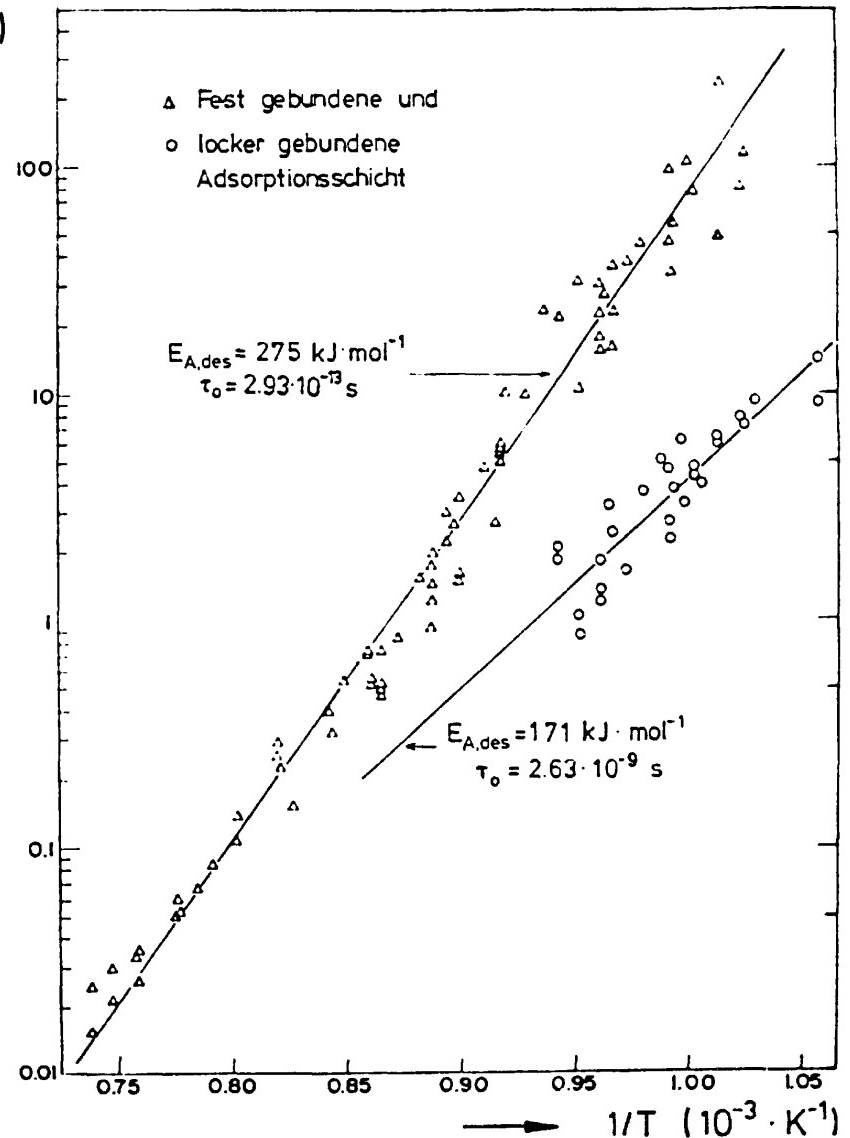
### 9.5.5. Détermination du temps de résidence



$$\tau \equiv \frac{V}{\dot{V}_{in}}$$

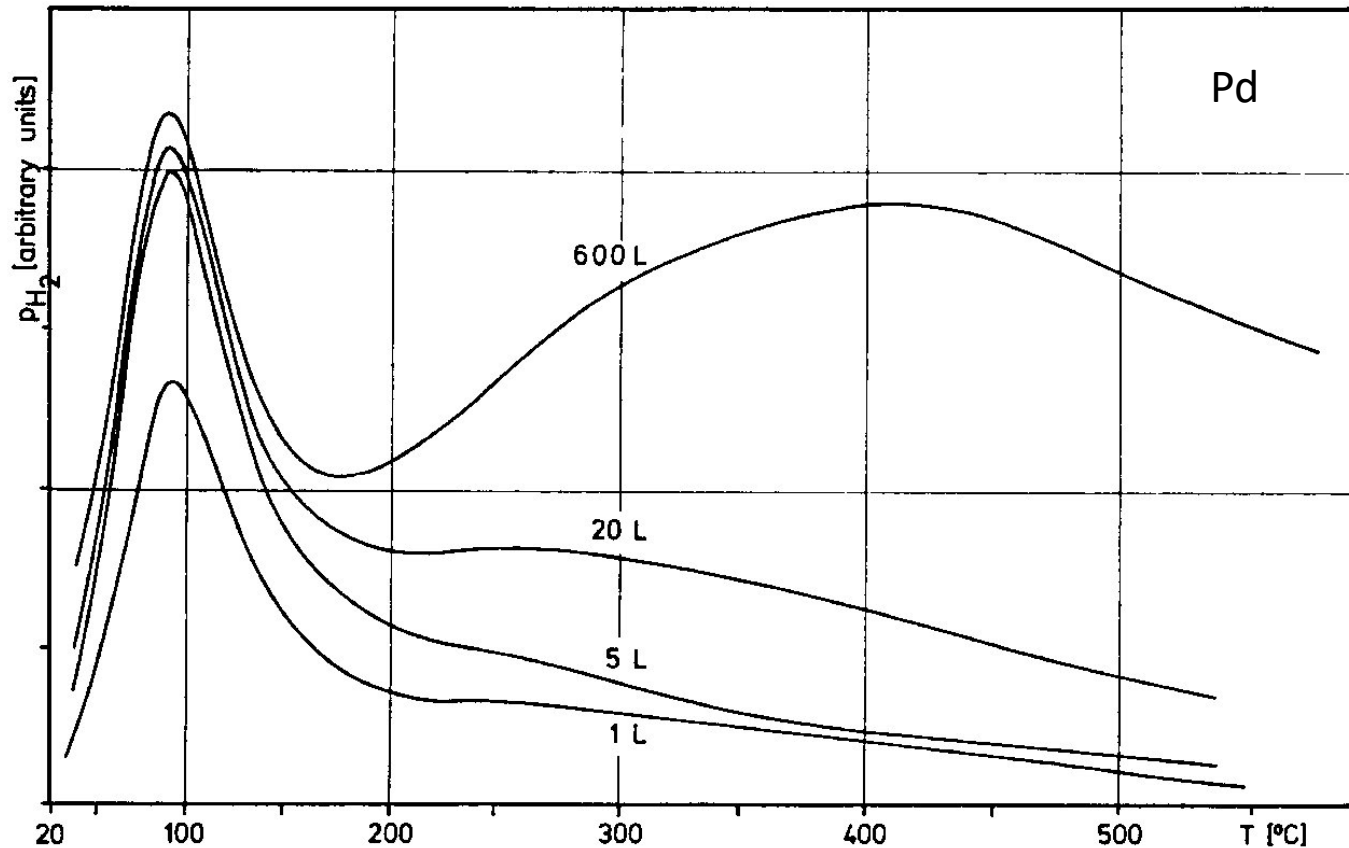
$$\bar{t} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} t C(t) dt$$

$$\bar{t} = \tau_0 \cdot e^{-\frac{E_A^d}{R \cdot T}}$$



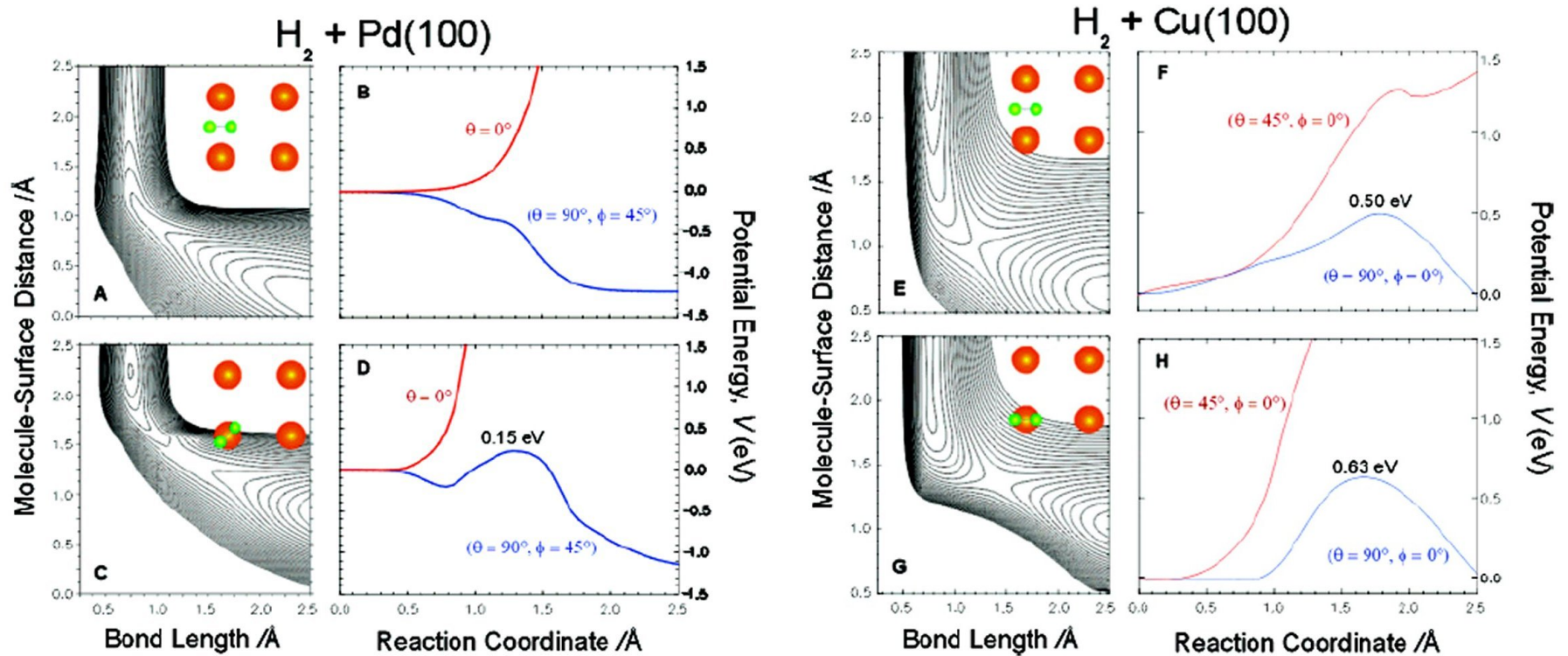
## 9. Chimie de la surface

### Example: Désorption thermique: $H_2$ physisorbé et chimiesorbé



## 9. Chimie de la surface

### 9.5.6. Surfaces équipotentielles pour l'énergie d'interaction $H_2$ et Cu

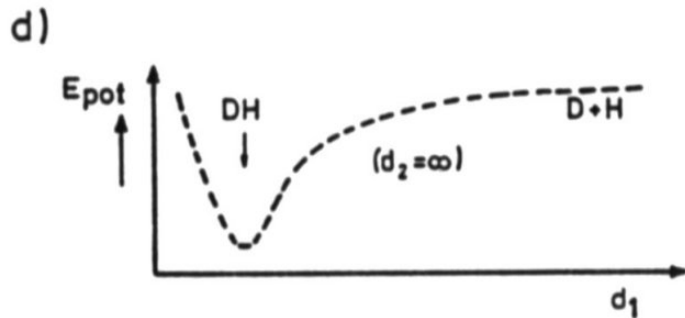
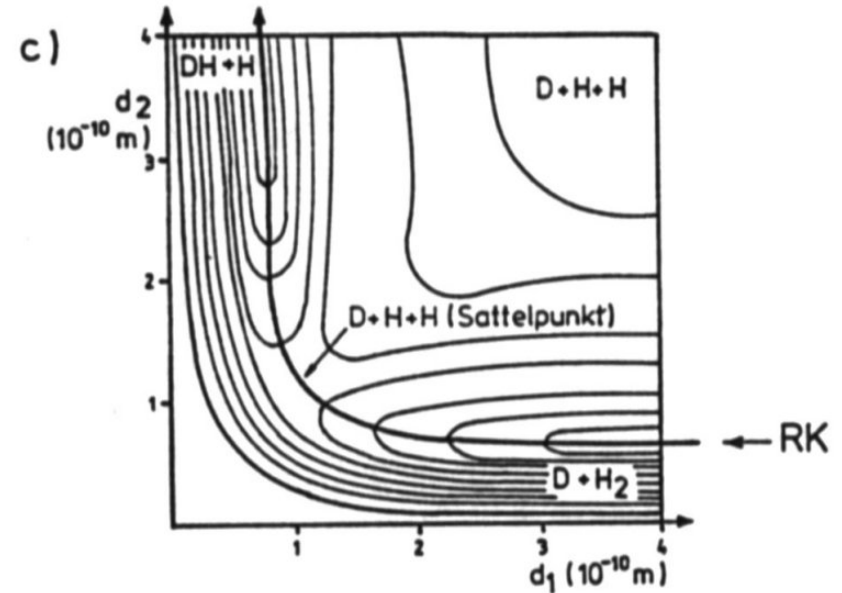
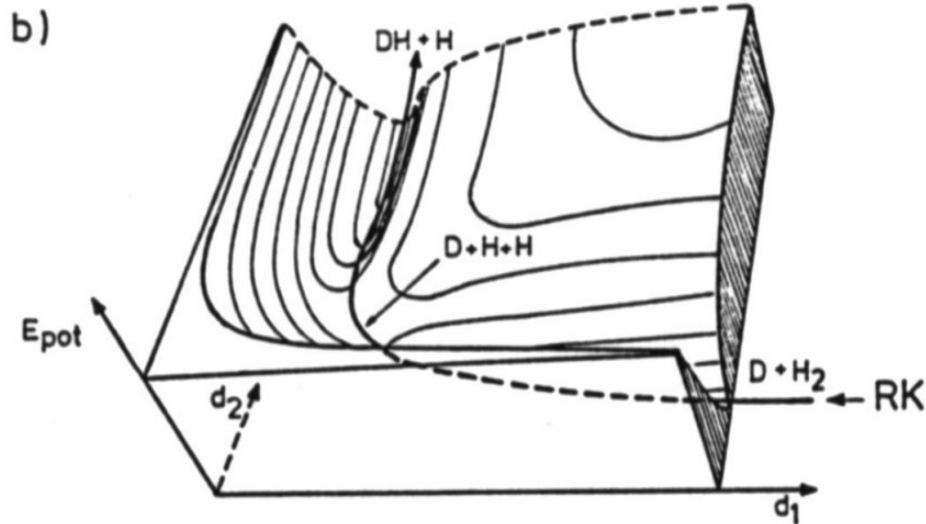
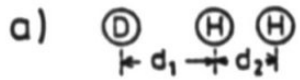


Zones potentielles (les lignes potentielles sont indiquées à une distance de 0,1 eV) pour  $H_2$  + Pd (100) (A-D) et  $H_2$  + Cu (100) (E-H). Coupes bidimensionnelles des surfaces potentielles pour une molécule  $H_2$  parallèle à la surface ( $\theta = 90^\circ$ ), pour un site pont (A pour  $H_2$  sur Pd et E pour  $H_2$  sur Cu) et un carré d'atome de métal (C pour  $H_2$  sur Pd et G pour  $H_2$  sur Cu) et pour une molécule  $H_2$  inclinée à la surface ( $\theta = 45^\circ$ ).  $\phi$  est l'angle d'azimut du poids moléculaire.

Ref.: G. J. Kroes, A. Gross, E. J. Baerends, M. Scheffler, and D. A. McCormack, "Quantum Theorie of Dissociative Chemisorption on Metal Surfaces", Acc. Chem. Res. 35 (2002), pp. 193-200.

## 9. Chimie de la surface

### 9.5.7. Échange isotopique H, D



Surfaces d'énergie et coordonnée de réaction RK pour la réaction  $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ . où  $d_1$  est la distance de D à H,  $d_2$  est la distance de H à H. Les atomes sont disposés linéairement à chaque instant.

a) Définition des distances  $d_1$  et  $d_2$ ,

b) Représentation en perspective de l'hyperface énergétique,

c) Diagramme linéaire en couches,

d) Diagramme de potentiel des molécules DH pour  $d_2 = \infty$



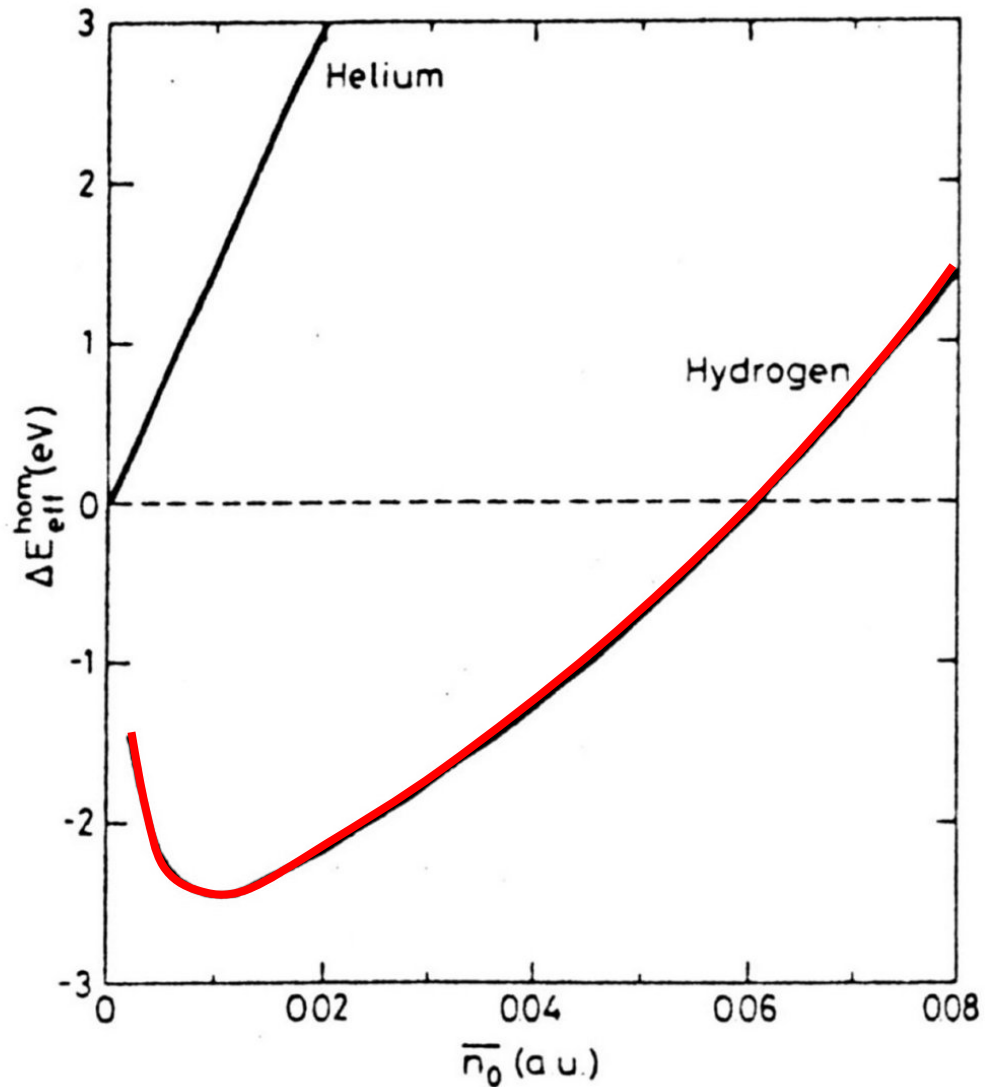
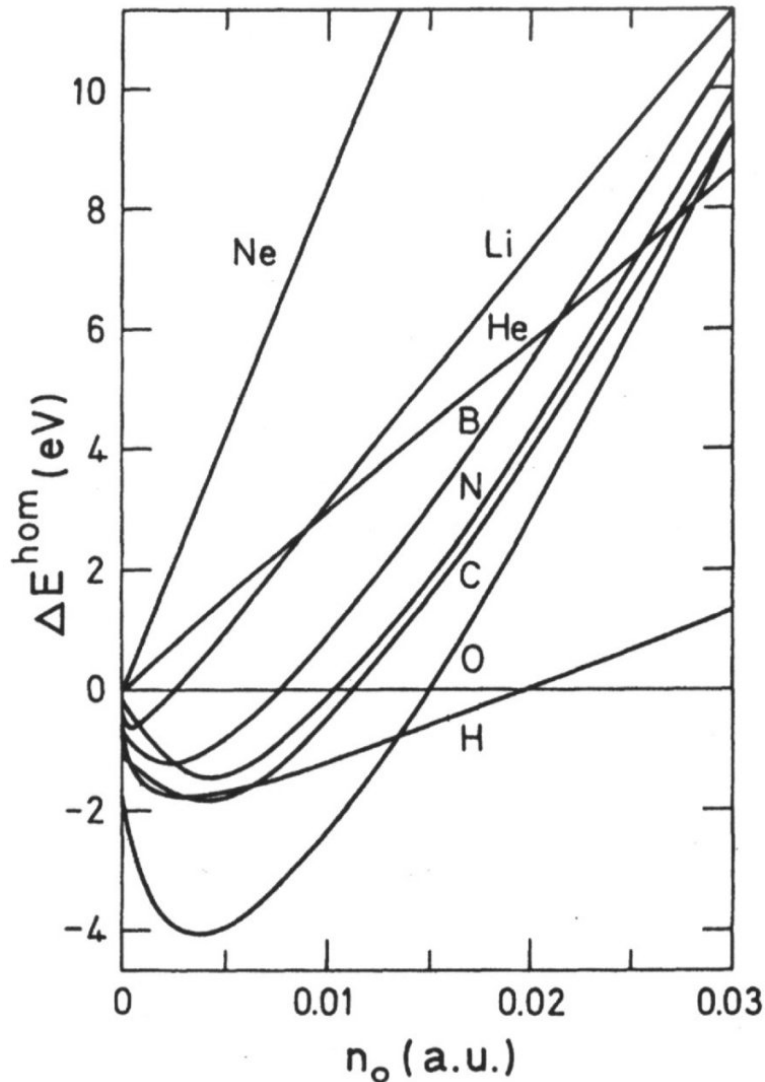
## 9. Chimie de la surface

### 9.5.8. Calcul DFT de l'énergie de H

DFT: density functional theory

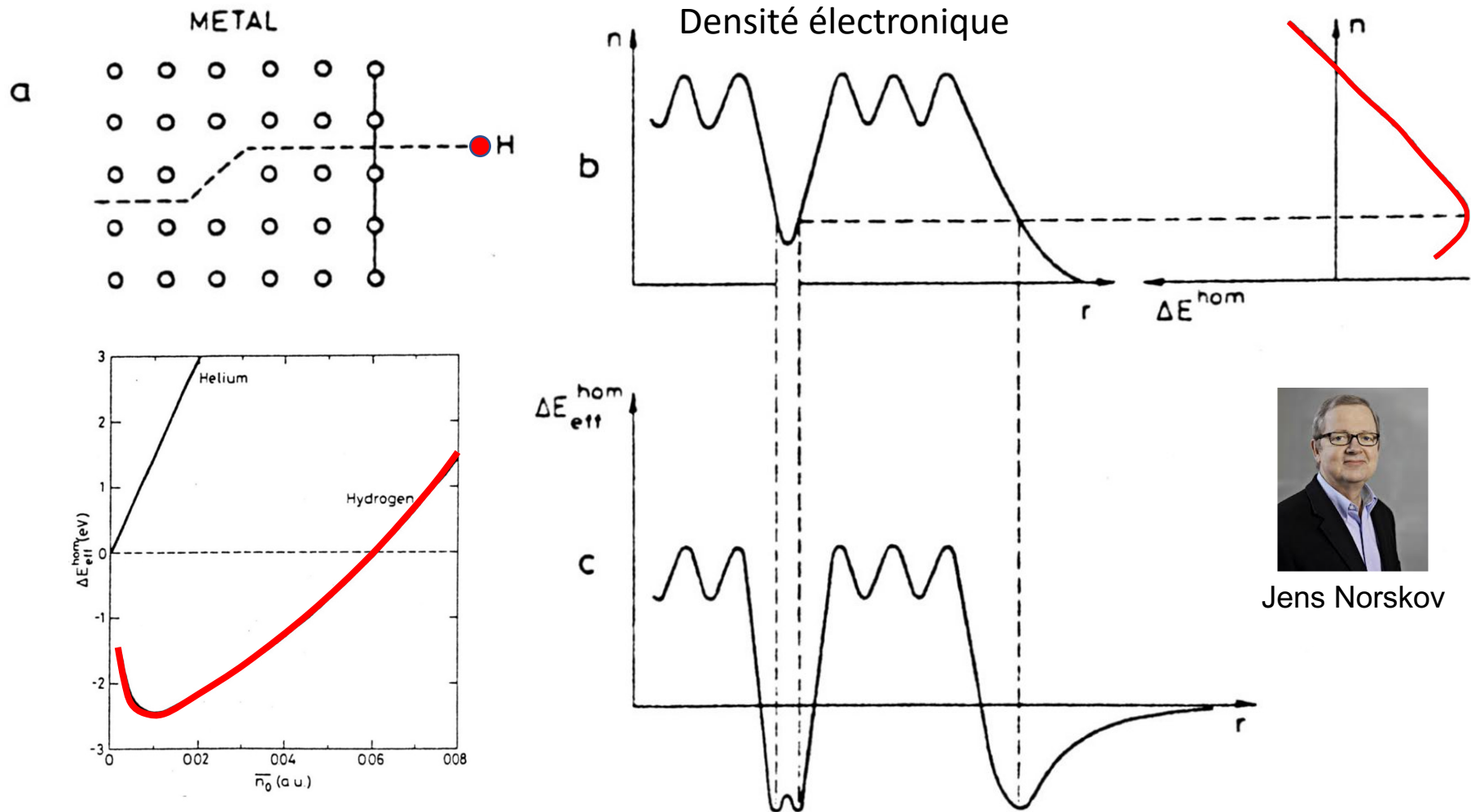
homogène

densité électronique



## 9. Chimie de la surface

### 9.5.9. Energie d'un atome de H dans un métal (calculé DFT)



Ref.: P. Nordlander, J. K. Norskov, and F. Besenbacher, J. Phys. F. Metal Phys. 16:9 (1986), pp. 1161-1171,  
J.K. Norskov and F. Besenbacher, J. of the Less-Common Metals 130 (1987), pp. 475-490