

**UNIVERSITE IBN-KHALDOUNE-TIARET
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



Chimie des Surfaces et Catalyse hétérogène

Polycopié de cours et exercices

Dr. BELKASSA KHEIRA

Maitre de Conférences « A » au Département de Chimie



Année universitaire 2021-2022

Table des matières

Préambule	01
I. Phénomènes de surface :.....	02
I.1. Introduction sur les phénomènes de surface :	02
I.2. Généralités et notions sur les surfaces :	03
I.3. Tension de surface-énergie libre de surface :	06
I.3.1. Origine microscopique de la tension superficielle :	07
I.3.2. Effet de la température sur la tension superficielle :	10
I.3.3. Mise en évidence de la force de tension superficielle T_s :	11
I.3.4. Conséquences expérimentales :	13
I.4. Surface courbe :	14
I.4.1. Différence de pression à travers une surface courbée– Loi de Laplace	14
I.4.1.1. Application en Biologie :	18
I.4.2. Condensation en gouttelettes – équation de Kelvin.....	18
I.5. Méthodes de mesure de la tension superficielle.....	22
I.5.1. Capillarité – loi de Jurin :	22
I.5.2. Méthode du stalagmomètre.....	25
I.5.3. Méthode de l'arrachement de la lame de platine.....	26
II. Tension de surface et tension interfaciale :	28
II.1. Tension de surface de solutions aqueuses :	28
II.1.1. Explication des effets des solutés sur la tension superficielle	30
II.1.2. Mécanisme de l'adsorption positive :	31
II.2. Isotherme de Gibbs- concentration superficielle :	32

II.2.1. Etablissement de l'isotherme de Gibbs :	32
II.2.2. Règle de TRAUBE :	35
II.2.3. Estimation de l'aire d'une molécule :	36
III. Etude physico-chimique de la tensio-activité :	37
III.1. Travail d'adhésion – travail de cohésion :	37
III.1.1. L'énergie d'adhésion :	37
III.1.2. Energie de cohésion :	38
III.2. Angle de contact- équation de Young :	38
III.2.1. Mise en évidence expérimentale.....	39
III.2.2. Equation de Young.....	41
III.2.3. Equilibre au contact de trois fluide :	42
III.3. Le mouillage :	43
III.4. La détergence par des agents tensio-actifs :	44
III.4.1. Mécanisme de la détergence :	45
III.4.2. Classification des agents détergents :	46
III.4.3. Propriétés des solutions tensio – actives :	50
III.4.3.1. Concentration de solutions :	50
III.4.3.2. Evolution de la tension superficielle après agitation :	50
III.4.4. Concentration micellaire critique CMC :	51
III.4.5. Température de Krafft :	54
IV. Phénomène d'adsorption et catalyse hétérogène :	55
IV.1. Définition de la catalyse hétérogène :	55
IV.2. Phénomène d'adsorption :	56
IV.2. 1. Définition :	56

IV.2.2. Différents types d'adsorption :	57
IV.2.2.1. Adsorption chimique :	58
IV.2.2.2. Adsorption physique :	58
IV.2.3. Facteurs Influençant l'équilibre d'adsorption :	60
IV.2.3.1. Nature du soluté :	60
IV.2.3.2. Caractéristiques de l'adsorbant :	60
IV.2.3.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution :	61
IV.2.3.4. Présence de co-adsorbats :	61
IV.2.4. Isothermes d'adsorption gaz/solide –gaz/liquide :	61
IV.2.4.1. L'adsorption dans un milieu aqueux :	62
IV.2.4.2. L'adsorption d'un gaz par un solide :	64
IV.2.5. Adsorption sur les liquides :	66
IV.2.6. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption :	67
IV.2.7. Les applications de L'adsorption :	67
IV.2.8. Les adsorbants :	68
IV.2.8.1. Structure poreuse d'un adsorbant :	68
IV.2.8.2. Applications et intérêt d'étude :	69
IV.3. Méthodes mesures (Mesure expérimentale) :	70
IV.3.1. La méthode gravimétrique :	70
IV.3.2. La manométrie (la méthode volumétrique):	71
IV.3.3. Isothermes d'adsorption en solution :	73
IV.4. Isothermes d'adsorption :	73
IV.4.1. Isotherme de Freundlich (1909) :	74
IV.4.2. Isotherme de Langmuir :	75

IV.4.3. Théorie de BET :	78
IV.4.4. Mesure de la surface spécifique :	80
IV.4.5. Détermination de l'aire moléculaire am :	83
IV.5. Adsorption moléculaire d'un corps pur :	83
IV.5.1. Adsorption de plusieurs composés – adsorption compétitive :	86
IV.5.2. Adsorption dissociative :	87
IV.6. Cinétique chimique en catalyse hétérogène :	88
IV.6.1. Influence de la température :	90
IV.6.2. Modèle de Langmuir –Hinshelwood :	91
IV.6.3. Modèle d'Eley –Rideal :	92
Exercices d'application :	93

Préambule

Ce document de cours a été réalisé particulièrement pour satisfaire le programme d'enseignement des étudiants préparant une licence en Chimie Organique à l'université de Tiaret. Comme il peut être utilisé par d'autres cycles universitaires, notamment les étudiants de Master I Chimie Organique et Master II Chimie des Matériaux.

Il a pour ordre d'initier les étudiants aux concepts fondamentaux des phénomènes de surface. Tout en gardons le caractère pédagogique, ainsi, les notions et les titres entamées dans ce polycopié sont en conformité avec le programme officielle détaillé du module « Chimie des Surfaces et catalyse hétérogène » enseigné au département de chimie à l'université de Tiaret, et d'une façon simple à comprendre par l'étudiant, avec des images et figures détaillée.

Par ailleurs, le contenu de ce polycopié est réparti en quatre chapitres dont les trois premiers sont complémentaires, et le corps de chacun de ces chapitres se limite à l'exposé des acquisitions de base. Le premier chapitre est un aperçu général sur les phénomènes de surface. Le deuxième chapitre traite les notions de la tension superficielle et la tension interfaciale. Le troisième chapitre est dédié à l'étude physicochimique de la tensio-activité, elle occupera une partie importante en égard à son importance dans les applications industrielles et dans l'industrie des détergents, et enfin un quatrième chapitre consacré à l'étude des phénomènes d'adsorption et la description des isothermes d'adsorption largement utilisés par les chimistes surtout en catalyse hétérogène.

Enfin, des énoncés d'exercices à résoudre sont insérés à la fin de ce polycopié, permettent de tester la compréhension des étudiants et de consolider les informations recueillies. Plus de 27 exercices sont dirigées aux étudiants, pour qu'ils puissent réussir dans ce module.

I. Phénomènes de surface :

I.1. Introduction sur les phénomènes de surface :

La science des surfaces est une section de la science des **matériaux** consacrée à l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface entre deux phases ou entre une phase et l'air. Les propriétés de la matière en surface sont en effet distinctes de celles du cœur des matériaux. D'abord on cite quelques observations et phénomènes, qui ne peuvent être expliqués que par la tournure de cette science (**Figures (1. a, b et c)**) :

1- Dans un tube à essai, la surface libre de l'eau forme un ménisque près des bords.

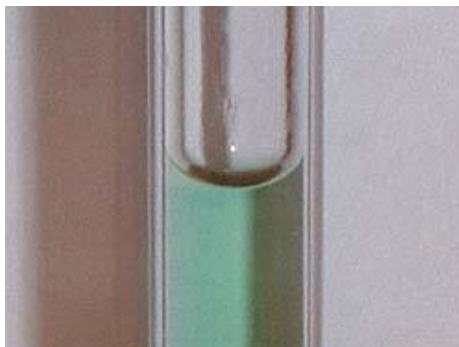


Figure (1.a) : Forme ménisque dans un tube à essai.

2- Une punaise (ou une aiguille d'acier, ou bien pièce métallique) flotte à la surface de l'eau.



Figure (1. b) : Différentes phénomènes de surfaces

3- Deux plaques de verre entre lesquelles on a déposé un mince film d'eau semblent collées l'une à l'autre. La plaque inférieure peut supporter une masse de plusieurs centaines de grammes avant de tomber.

4- Certains insectes sont capables de se déplacer sur l'eau.



Figure (1.d) : Différents phénomènes de surfaces

5- Dans notre vie quotidienne, on observe que les gouttes et les bulles adoptent spontanément une forme sphérique. On peut donc légitimement se poser la question : À quoi est due cette forme sphérique ?



Figure (1.e) : phénomène de surface

I.2.Généralités et notions sur les surfaces :

Avant de décrire les diverses formes des phénomènes de surface, il faut se rappeler de quelques notions de base importants :

-Phase : En thermodynamique, on utilise la notion de **phase** pour distinguer les différents états possibles d'un système, le mot est utilisé pour désigner plusieurs choses, parfois de natures différentes, mais étroitement liées.

La notion de phase recoupe en partie la notion plus familière d'état de la matière. Les trois états usuels de la matière que sont le gaz, le liquide et le solide constituent en effet trois phases distinctes, rappelons qu'il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. Plus le quatrième état « le plasma », qui peut être brièvement défini comme étant un gaz fortement

ionisé, bien que d'autres états intermédiaires existent également comme les verres, les cristaux liquides (phase nématique et smectique).

Afin d'illustrer les différentes transformations de phase, soit le diagramme de phase suivant (**Figure (2)**) :

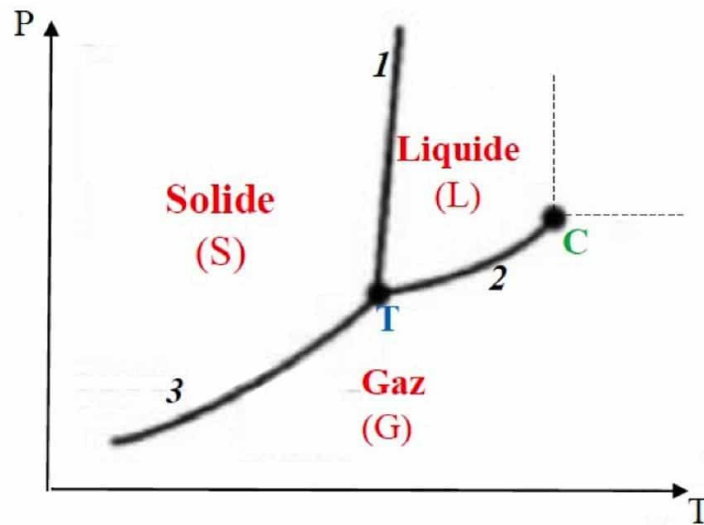


Figure (2) : Diagramme de phase pour un corps pur.

Le point « T » : c'est le point triple, où les trois phases : gaz, liquide et vapeur peuvent être coexistent.

Le Point « C » : La température critique, notée T_c , est définie comme étant la température la plus élevée à laquelle il est encore possible de liquéfier un gaz par élévation de pression. Ceci signifie qu'au-delà de la T_c , la liquéfaction devient impossible. Dans les conditions critiques de température et de pression, on ne distingue plus la différence du comportement entre la phase liquide et la phase gazeuse.

-Homogène : Si un système thermodynamique est entièrement **homogène**, physiquement et chimiquement, on dit qu'il constitue une seule phase. Dans le cas contraire, on appelle phases ses parties homogènes, le processus par lequel un système ou une de ses parties se transforme d'une phase à un autre est appelé **transition de phase**.

-Phase homogène : une phase est dite homogène, lorsqu'un milieu possède les mêmes propriétés en tout point de sa structure. Les exemples de phases homogènes évidemment sont nombreux : l'air non polluée, une solution d'acide chlorhydrique, une tige en fer...etc.

-Notion de surface ou interface : Les propriétés de la matière en surface sont distinctes de celles du cœur des matériaux, d'où l'importance de définir les **notions de surface ou interface**.

Si deux phases homogènes coexistent, elles sont nécessairement séparées par une zone, qu'on peut définir comme la portion de l'espace qui sépare les deux phases et dans laquelle les propriétés du milieu sont différentes de celle de la première phase homogène et de celles de la deuxième. L'épaisseur de cette zone peut varier de 1 à plusieurs nanomètres, de 3 à 4 couches monomoléculaires qui ne dépassent pas la vingtaine d'Angströms. On appelle ainsi cette zone une surface dans les cas des interfaces : solide/air et liquide/air, ou bien une interface pour les autres interfaces existantes.

-Une surface : Partie extérieure (d'un corps), qui le limite en tous sens et qui est directement accessible. C'est donc la frontière physique entre une phase liquide ou solide et sa propre vapeur, ou un vide (l'air). A l'échelle microscopique c'est un nombre de couches atomiques dans lesquelles les propriétés sont différentes de celles des couches internes.

-Une interface : C'est la frontière physique entre deux phases condensées (ex. solide-solide, liquide-liquide). Ou entre une phase condensée et une vapeur autre que la sienne. La figure suivante (**Figure (3)**), illustre bien les différentes cinq interfaces existantes pour un verre de mélange d'eau et d'huile à l'équilibre, les deux phases liquides sont homogènes et immiscibles.

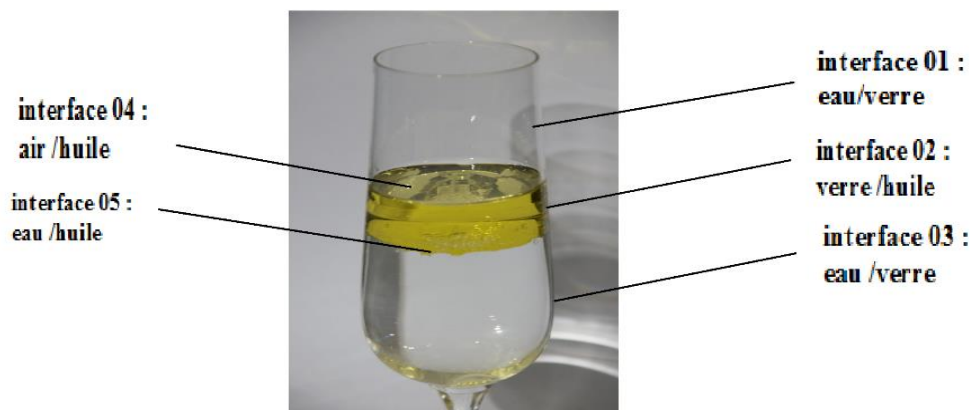


Figure (3) : Les différentes interfaces existantes pour un verre de mélange d'eau et d'huile à l'équilibre

I.3. Tension de surface-énergie libre de surface :

L'expérience montre qu'il se produit avec des fluides des phénomènes à priori difficiles à expliquer, par exemple :

- Formation de gouttes sur une feuille de choux ;
- Ascension des liquides dans les capillaires ;
- Ancre retenue sur la plume d'un stylo.

Ces phénomènes sont autant de défis à la statique des fluides. Il existe donc des forces autres que la gravité. Ces phénomènes s'expliquent à l'échelle moléculaire de la zone de transition entre les phases. Cette **zone frontière interfaciale** est appelée **la couche capillaire ou superficielle** qui est une frontière discrète où les propriétés changent brutalement, c'est une zone de discontinuité. En effet, tous les phénomènes superficiels en phase liquide ou solide s'expliquent par l'existence de forces de cohésion interatomiques et intermoléculaires. La création de nouvelles surfaces entraîne la consommation d'une énergie. Cas des solides dont il faut fournir un travail contre les forces de cohésion pour les rompre, cas des liquides qui tendent spontanément à prendre une surface minimale (**sphère : goutte**) dont il faut une énergie pour les séparer.

Lorsqu'un système thermodynamique présente deux phases à l'équilibre. L'énergie libre d'un tel système est alors la somme des énergies de volume de chacune des phases et d'une énergie libre de surface F_s . La tension superficielle ou interfaciale γ est la variation de cette énergie libre de surface dF_s par unité d'aire dA :

$$dF_s = \gamma \cdot dA \quad [1]$$

Pour des systèmes isotropes, cette définition thermodynamique est équivalente à une définition mécanique : si la surface est limitée par une ligne L , la tension interfaciale est une force par unité de longueur, perpendiculaire à cette ligne dans le plan de l'interface, qui tend à réduire l'aire de l'interface ; la tension interfaciale est positive et l'énergie libre est minimale pour une aire nulle.

La surface libre se comporte donc comme une membrane élastique et exerce sur les corps qui la limitent une force \vec{F} de tension superficielle proportionnelle à la longueur L , appelée ligne de raccordement corps-liquide (ou encore périmètre de la surface considérée):

$$F = \gamma \cdot L \quad [2]$$

γ représente le coefficient de la tension superficielle qui s'exprime en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$.

La tension superficielle se mesure en newtons par mètre ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). On la définit comme la force dF qu'il faut appliquer à l'unité de longueur le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un liquide en équilibre pour provoquer l'extension dl de cette surface, ou comme le travail exercé par cette force par unité de surface. L'unité de tension superficielle ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) est équivalente à des joules par mètre carré ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$), qui correspondent à une unité d'énergie de surface. On peut définir cette énergie d'interface comme étant le surplus d'énergie chimique par rapport au cas où les molécules de surface se trouveraient à l'intérieur du liquide.

Par suite, pour accroître de dA l'aire de la surface de la membrane, l'opérateur doit fournir le travail dW tel que :

$$dW=dG=\gamma dA \quad [3]$$

Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de la tension superficielle γ :

$$\gamma = (dG/dA)_{T,P} \quad [4]$$

Où, dG , est la variation d'énergie libre ; l'unité de tension superficielle est aussi $\text{l'erg}/\text{cm}^2$ ceci du fait que les dimensions qui interviennent dans les phénomènes de surfaces sont de l'ordre du cm et du cm^2 . De même les forces et les énergies qui entrent en jeu sont de l'ordre de la dyne (10^{-5} Newton) et de l'erg (10^{-7} joule), d'où l'emploi de la dyne/cm, soit (10^{-3} Nm^{-1}) et l'erg/cm² soit (10^{-3} j/m^2).

I.3.1. Origine microscopique de la tension superficielle :

De façon plus microscopique, l'environnement d'un atome n'est pas le même au voisinage de la surface et en volume ; la différence d'énergie d'interaction d'un atome avec son environnement, dans ces deux situations, est à l'origine de la tension interfaciale. Plus quantitativement, la mécanique statistique relie, par exemple, la tension interfaciale liquide-liquide aux corrélations de densité dans le liquide.

Au sein d'une phase, les interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogènes.....), assurent la cohésion de la phase. En revanche, pour une molécule située à l'interface, la nature et l'intensité de ces interactions changent. Une molécule superficielle possède en moyenne deux fois moins de voisins qu'une molécule située au sein de la phase. Dès lors, comme montré sur la figure ci-dessous (**Figure (4)**), ces molécules n'auront pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : c'est cette dissymétrie des interactions entre le volume et la surface qui donne naissance à la tension de surface.

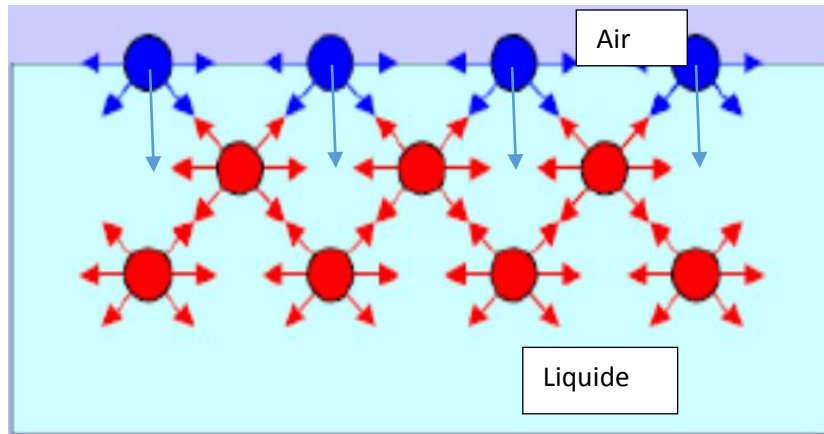


Figure (4) : Répartition des forces intermoléculaires autour des molécules de surface et au sein du fluide.

Notons que seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface (**Figure (5)**). L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre 1 et 100nm, soit quatre à cinq couches monomoléculaires.

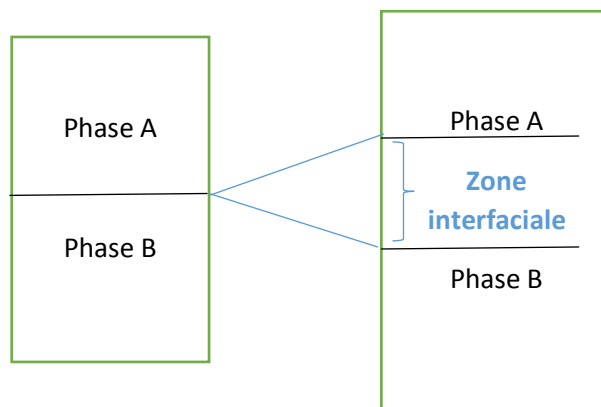


Figure (5) : Schéma représente la zone interfaciale

En thermodynamique : la tension superficielle est définie par l'augmentation d'enthalpie libre par unité d'accroissement de surface :

$$\gamma = (dG / dA)_{T,P} \quad [4]$$

La condition d'existence de la zone interfaciale : $\Delta G > 0, \Delta\gamma > 0$.

L'énergie qui se trouve à la surface est grande que celle qui se trouve au sein du volume.

Cette différence d'énergie est nécessaire pour **créer la surface**.

Ainsi les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) cherchent à minimiser leur énergie de surface elles sont en effet soumises à des forces cohésives avec leurs voisines.

De ce fait, tout système tend à minimiser l'énergie de sa surface.

Dans le cas d'une goutte d'eau (**Figure (6)**), l'énergie est minimale lorsque la surface est minimale. Or la forme correspondant à la plus petite surface possible est une sphère. C'est pour cela que les gouttes d'eau ont une forme circulaire ou sphérique.



Figure (6): Forme sphérique d'une goutte d'eau sursurfaces.

Et voilà quelques valeurs de tension superficielle de certains liquides, illustrées dans le tableau suivant :

Tableau (1) : Quelques valeurs de tension superficielle de quelques liquides.

Matériau	Température	Tension superficielle (mN/m)
Eau	20°C	72,8
Alcanes	20°C	17,5 à 22,5
Benzène	20°C	28,5
Toluène	20°C	28
Alcoolsgras	20°C	22 à 25
Glycol	20°C	46
Glycérine	20°C	63
Sulfurede carbone	20°C	33
Hydrogène	(- 253°C)	2,13
Azote	(- 196°C)	8,5
Chlore	(- 72°C)	34
Étain	(230°C)	523
Plomb	(335°C)	450
Mercure	(15°C)	480

Notes :

-L'eau pure à une tension superficielle 2,5 à 3 fois plus élevée que les autres produits, et ceci est dû à l'importance de ces liaisons intermoléculaires.

- γ dépend de la nature des phases en présence, illustrons le cas d'un liquide-gaz a peu d'influence.

- γ dépend aussi de la présence ou non des impuretés dans l'une des phases, plus il y'a des impuretés, plus sa valeur augmente.

I.3.2. Effet de la température sur la tension superficielle :

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la tension superficielle lorsque la température augmente, le tableau suivant résume quelques valeurs de la tension superficielle en mN/m pour certains liquides purs à différentes températures.

Tableau (2) : Tension superficielle en mN/m de quelques liquides purs à différentes températures.

Liquide	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Benzène	31,60	28,90	26,30	23,70	21,30	-
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Tétrachlorure de carbone	-	26,80	24,30	21,90	-	-
Méthanol	24,50	22,65	20,90	-	-	15,70
Éthanol	24,05	22,27	20,60	19,01	-	-
Acétone	26,21	23,70	21,16	18,60	16,20	-

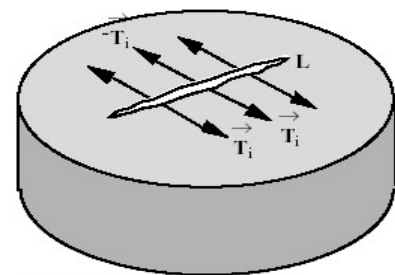
Les métaux fondus ont des tensions superficielles plus élevées, de l'ordre de $500 \cdot 10^{-3}$ N/m. Quand la température augmente la tension superficielle diminue, car l'agitation thermique qui s'accroît tend à masquer les effets des forces de liaisons intermoléculaires.

La tension superficielle varie avec la température, sa valeur diminue quand la température augmente jusqu'à s'annuler à la température critique.

I.3.3. Mise en évidence de la force de tension superficielle T_s :

Exemple 01 :

Imaginons qu'on veuille créer à la surface libre d'un liquide une ouverture en forme de fente, de longueur L et de largeur Δx très petite, il faut pour cela exercer en plusieurs points de l'ouverture des forces $T_i \vec{t}$, qui doivent être des forces de traction (**Figure (7)**) : En effet, le liquide tend à s'opposer à cette opération en développant une force de norme \vec{F} qui s'oppose aux forces $T_i \vec{t}$.



H.B. sch. tension superf.

Figure (7) : Schéma représente une ouverture créée à la surface d'un liquide

La norme F de la force est proportionnelle à la longueur L de la fente. On peut donc écrire :

$$F = \gamma \cdot L \quad [2]$$

Le coefficient γ s'appelle tension superficielle et se mesure en **N/m**.

Exemple 2 :

Si l'on plonge dans de l'eau savonneuse un anneau métallique auquel est attaché un fil fin non tendu, celui-ci prend une forme quelconque dans le film d'eau savonneuse formé. Si on casse la membrane d'eau savonneuse d'un côté du fil, celui-ci se tend sous l'action de la membrane restante, qui cherche à prendre la plus petite surface possible (**Figure (8)**).

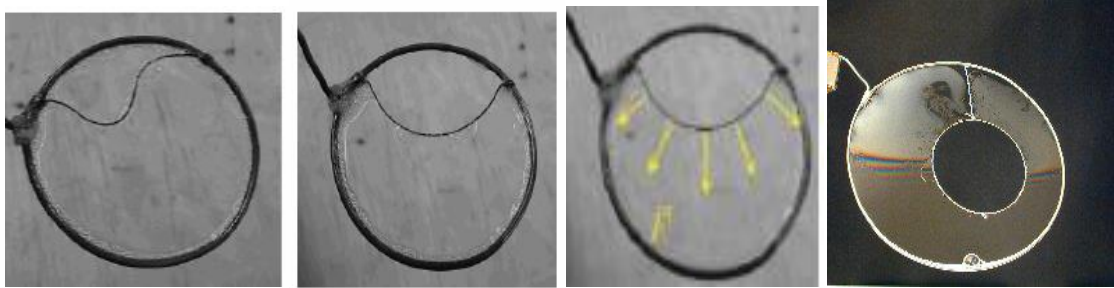


Figure (8):Expérience pour la mise en évidence de la force de tension superficielle

Un fil de coton est placé sur un anneau que l'on plonge dans de l'eau savonneuse. Si le film de savon remplit tout l'anneau, le fil reste détendu, il prend une forme quelconque dans le film d'eau savonneuse formé. Si on perce l'un des deux côtés, le fil se tend (celui-ci se tend sous l'action de la membrane restante, qui cherche à prendre la plus petite surface possible). La tension superficielle est la même en tout point de la surface du film ; la force \vec{F} est normale en tout point du fil de coton (**Figure (9)**) : c'est elle qui tend le fil.

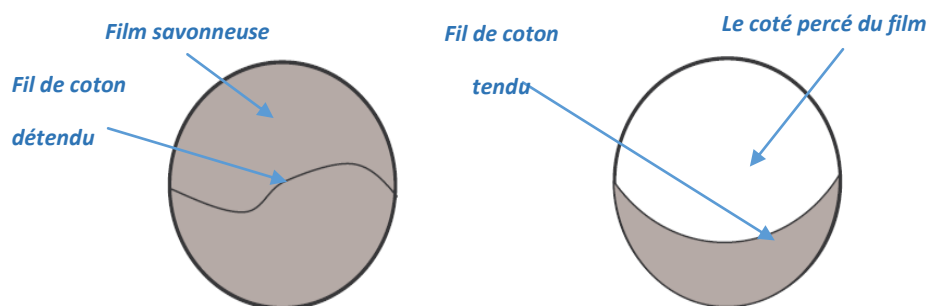


Figure (9): Schéma de la mise en évidence de la force de tension superficielle.

Exemple 3 :

Soit un cadre filaire **ABCD** dont le côté **AB**, de longueur L , peut glisser sur **DA** et **CB**.

Plongé initialement dans de l'eau savonneuse, ce cadre est rempli d'une lame mince liquide (**Figure (10.a)**).

On maintient le fil mobile en équilibre en exerçant sur lui une force \vec{F} .

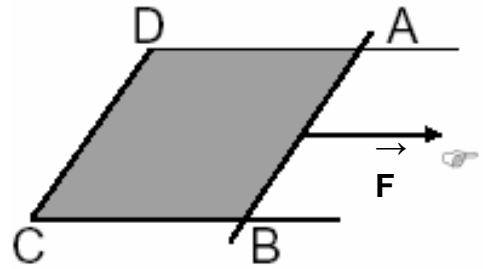


Figure (10.a) : Schéma représente l'expérience du cadre filaire

Observation :

Le liquide tire **AB** vers **DC** avec une force $f \vec{}$, qui s'oppose à la force appliquée sur chaque face de la lame (**Figure (10.b)**).

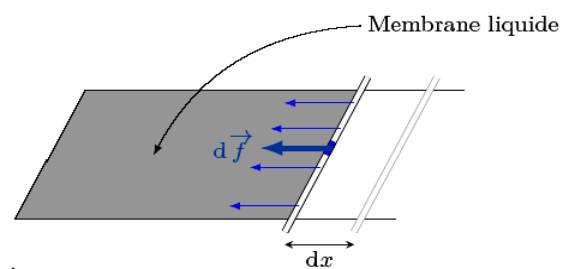


Figure (10.b) : Schéma représente l'expérience du cadre filaire

Il faut faire **attention**, pour le cas d'une lame savonneuse, elle possède **deux faces** (**Figure (10.C)**).

Pour **une face** de la lame de savon, on a :

$$F = \gamma \cdot L \quad [2]$$

Et pour **deux faces** de la lame, on aura :

$$F = 2f = 2\gamma L \quad [5]$$

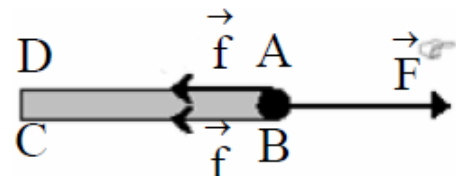


Figure (10.C) : Schéma représente l'expérience du cadre filaire.

I.3.4. Conséquences expérimentales :

a) Forme de bulles et gouttes : (notion de surface minimale)

Les gouttes d'eau sont **sphériques**, car pour un volume de liquide donner, c'est **cette forme** (sphère) qui donne une enveloppe de **surface minimale**.

Donc : **La surface libre d'un liquide se place naturellement pour être la plus petite possible (Figure (11)).**



Figure (11) : Gouttelette d'eau sur la surface de la plante et dans l'air.

b) **Coalescence :**

Si on pose la question : pourquoi, lorsqu'on rapproche deux gouttes d'eau, celles-ci se fondent-elles en une seule ?

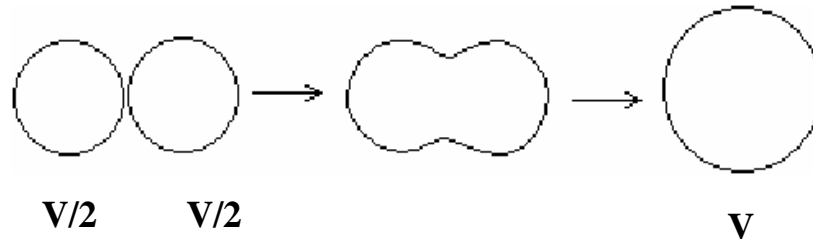


Figure (12): Schéma représente la coalescence

En "**cassant**" une gouttelette en deux, on crée de la surface : deux sphères de volume $V/2$ ont une aire totale $2S'$ plus grande qu'une sphère de volume V (et de surface S).

« **Surface = air** » notée A ou bien S

Cela veut dire : $S' + S' = 2S'$ est supérieur > à S

Si les deux gouttelettes se rencontrent, elles ont donc tendance à fusionner pour **minimiser** leur surface (**Figure (12)**).

Donc : la réunion de deux gouttes, c'est pour réduire la surface et donc réduire l'énergie (gain d'énergie), puisque $\gamma = (dG/dS)_{T,P}$

N'oublier pas ! La loi de la nature « tendance vers l'équilibre »

I.4. Surface courbe

La plupart d'interfaces rencontrées sont sous forme de courbes (émulsions, sphères.....)

I.4.1. Différence de pression à travers une surface courbée – Loi de Laplace (1749 – 1827)

Soit une goutte sphérique de rayon r : les forces de tension superficielle, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression intérieure p_{int} dans la goutte est donc supérieure à celle du milieu extérieur p_{ext} :

$$p_{\text{int}} > p_{\text{ext}}$$

Cette compression est, bien sûr, d'autant plus grande que les forces superficielles sont grandes, donc que la tension superficielle γ est élevée.

La loi de Laplace permet de calculer la différence $p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \Delta p$ en fonction de r et de γ .

Si l'on désire augmenter la surface de cette sphère de r à $(r + dr)$, on aura :

$$dA = 8 \pi r dr \quad [6]$$

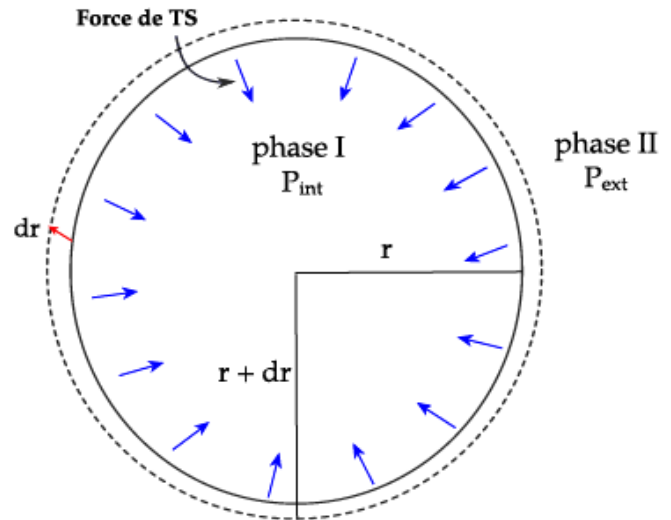


Figure (13) : Surpression dans les gouttes

Rappelons-Nous que l'air d'une sphère ($A = 4\pi r^2$)

De la même manière son volume augmentera d'une quantité : $dV = 4 \pi r^2 dr$.

Rappelez-vous de volume d'une sphère ($V = 4/3 \pi r^3$)

On peut démontrer la relation de **Laplace** à partir des travaux des forces de pression et des forces de tension de surface.

- le travail élémentaire total des forces de pression est donné par :

$$\delta W_p = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext}} \quad [7]$$

δW_{int} : Travail de pression intérieur

δW_{ext} : Travail de pression extérieur.

-Par définition, nous avons :

$$W = P \cdot V \quad [8]$$

- Quand $W < 0$, le travail est cédé par le système et quand $W > 0$, le travail est reçu par le système (convention des signes). Il vient :

$$\delta W_p = P_{\text{int}} \cdot \delta V - P_{\text{ext}} \cdot \delta V \quad [9]$$

$$\delta W_p = P_{\text{int}} 4 \pi r^2 dr - P_{\text{ext}} \cdot 4 \pi r^2 dr \quad [10]$$

$$\delta W_p = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) 4 \pi r^2 dr \quad [11]$$

-D'un autre côté, nous avons aussi le travail des forces de tension de surface :

$$\delta W_{\text{TS}} = \gamma \cdot dA = \gamma 8 \pi r dr \quad [12]$$

À l'équilibre (**existence de la goutte**), les deux travaux sont égaux, soit :

$$\delta W_{TS} (\text{travail des forces de tension de surface}) = \delta W_P (\text{travail des forces de Pression})$$

$$(P_{int} - P_{ext}) 4 \pi r^2 dr = \gamma 8 \pi r dr \quad [13]$$

On retrouve :

$$(P_{int} - P_{ext}) = 2 \gamma / r \quad [14] \text{ c'est l'équation de Laplace}$$

- La surpression Δp est une fonction inverse du rayon de la goutte. La surpression intérieure est donc d'autant plus grande que le rayon de la bulle est petit.

Remarques :

- Pour une **goutte d'eau**, il y a une seule interface : $\Delta P = 2 \gamma / r$

Mais, Pour une **goutte d'eau savonneuse (Figure (14))**, la bulle de savon présente deux interfaces liquide-vapeur (le facteur 2 est remplacé par 4, donc on applique deux fois l'équation de Laplace) :

$$\Delta P = 4 \gamma / r \quad [15]$$

Chaque traversée de surface amène un ($\Delta p = 2 \gamma / R$)

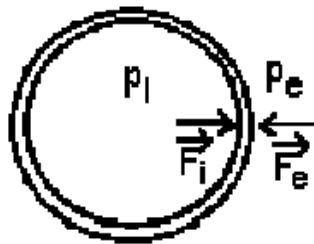


Figure (14): Schéma représente les forces et les pressions exercées sur une goutte d'eau savonneuse.

- Lorsque deux bulles de diamètres différents sont reliées, c'est la **plus petite** qui se dégonfle **dans la plus grande (Figure (15))**. Ceci montre que la pression dans la petite bulle est **plus forte** que dans la grande bulle, ça veut dire, qu'il y aura une grande différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle quand la bulle est plus petite.

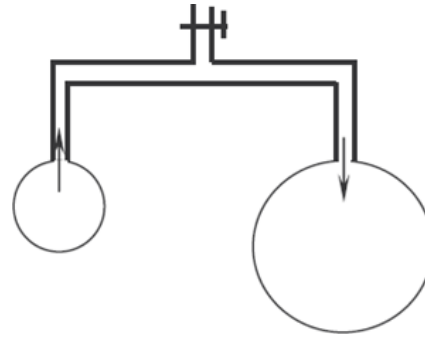


Figure (15): Schéma représentative de dégonflement du petite bulle dans la plus grande.

La loi de Laplace stipule que la pression du côté concave (phase I) est plus forte que celle du côté convexe (phase II). C'est cette force de pression qui équilibre la force de tension superficielle.

Loi de Laplace-Young :

La différence de pression entre deux milieu non miscibles séparés par une interface de tension superficielle γ , est donnée par :

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [16]$$

Ou r_1 et r_2 sont les rayons de courbure principaux de la membrane au point considéré. Ces rayons sont définis positifs quand le rayon de courbure est du côté du milieu 1. Dans le cas d'une interface sphérique, ces deux rayons de courbure s'identifient au rayon de la sphère.

- La formule généralisée de Laplace est donc :

$$\Delta P = \frac{dF}{dS} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [16]$$

Les rayons de courbure principaux r_1 et r_2 valables dans tous les cas possibles ;

- 1) Si $r_1=r_2 = r$, la surface est **sphérique** : $\frac{dF}{dS} = \frac{2\gamma}{r}$
- 2) Si $r_1=r$ et $r_2 \rightarrow \infty$, la surface est **cylindrique** : $\frac{dF}{dS} = \frac{\gamma}{r}$
- 3) Si $r_1=r_2 \rightarrow \infty$, la surface est **plane** : $\frac{dF}{dS} = 0$

I.4.1.1. Application en Biologie : la respiration chez les êtres vivants :

La surface des **poumons** est augmentée par la présence **des alvéoles**. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée (**Figure (16)**).

Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles.

La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons :

Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement :

$$(p_i - p_o) r = r \cdot \Delta p = 2\gamma \quad [14]$$

r est le rayon d'une alvéole (supposée sphérique).

Durant l'**expiration** : p_o augmente, Δp et r diminuent

Durant l'**inspiration** : p_o diminue, Δp et r augmentent

A noter que la tension superficielle γ doit être modifiée pour que l'équilibre soit conservé.

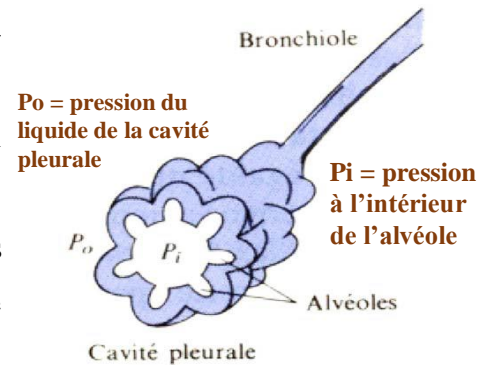


Figure (16): Schéma représente une alvéole pulmonaire.

I.4.2. Condensation en gouttelettes – équation de Kelvin

Un liquide est en équilibre avec sa vapeur, possèdent même température et même potentiel chimique et la même **pression**, c'est pour une surface plane (**r → infini**)

Mais pour un surface avec rayon de courbure (**r → fini**), $\Delta P = ?$ (**ce n'est pas la même pression**).

Exemple : une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur (liquide de forme sphérique ayant un rayon r) à une température constante.

L'équation de Kelvin est basée sur la formule de la pression de Laplace et s'applique à un fluide en équilibre avec sa vapeur (**Figure (17)**). Si on suppose que l'interface liquide-vapeur a un rayon de courbure moyen R_m , elle permet de relier la pression de P_g avec ce rayon de courbure :

$$\ln\left(\frac{P_g}{P_{sat}}\right) = \frac{2\gamma V_{L,mol}}{R_m RT} \quad [17]$$

Dans laquelle P_{sat} est la pression de vapeur saturante, γ est la tension de surface, $V_{l,mol}$ est le volume molaire du liquide, R est la Constante universelle des gaz parfaits et T est la température.

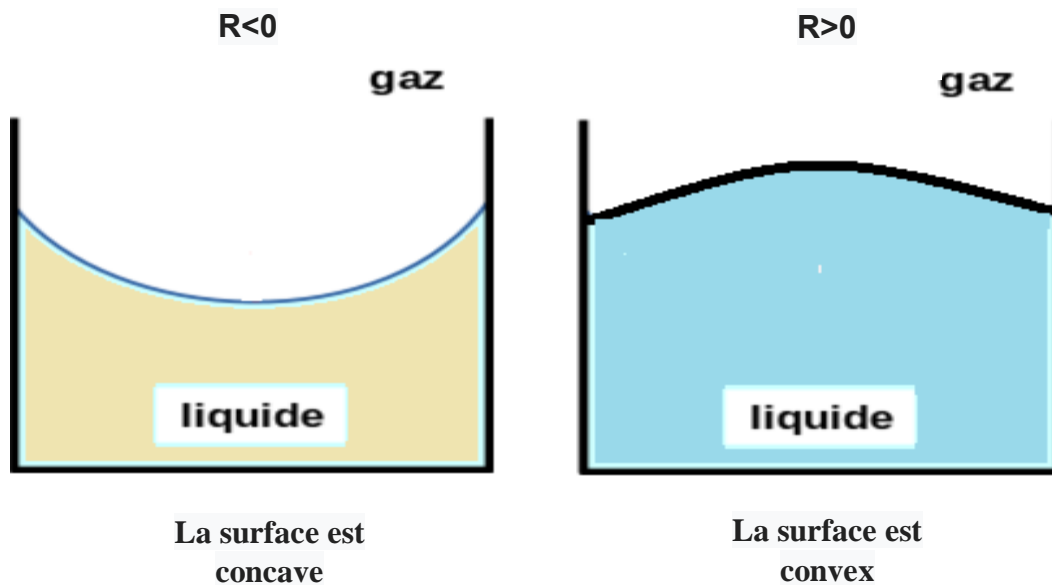


Figure (17): Schéma représente l'interface liquide-vapeur avec un rayon de courbure

Il faut faire attention à la convention utilisée pour définir le rayon de courbure : on suppose dans cette équation que si la surface est convexe (observée depuis la phase gazeuse), R_m est positif. Si la surface est concave, R_m est négatif.

Nous concluons donc que :

Si l'interface est convexe : $P_g > P_{sat}$; $R_m > 0$.

Si l'interface est concave : $P_g < P_{sat}$; $R_m < 0$.

Avec une convention différente, certains auteurs présentent cette équation avec un signe négatif.

Cette équation permet de prévoir la condensation capillaire dans la porosité d'un solide en fonction de la taille des pores. Pour une pression P_g donnée, $R_K = R_m$ est donc le rayon de pore le plus grand dans lequel la condensation capillaire peut se produire, on appelle cette limite rayon de Kelvin. On peut ainsi calculer l'adsorption d'humidité dans un matériau alvéolaire en fonction de l'hygrométrie de l'air, ou la condensation d'un hydrocarbure dans un adsorbant poreux.

L'équation de Kelvin est aussi utilisée pour la détermination de la taille des pores à partir de la mesure d'un isotherme d'adsorption par la méthode BJH (méthode de Barrett, Joyner et Halenda).

Démonstration :

Supposons que l'on ait un liquide en contact avec sa vapeur selon une interface dont la courbure moyenne est R_m . Si on prend le cas où la surface du liquide forme un ménisque concave comme sur le schéma ci-contre, alors ce rayon est négatif. La loi de Laplace-Young indique que la pression dans le gaz P_g et celle dans le liquide P_l sont reliées :

$$P_l - P_g = \frac{2\gamma}{R_m} \quad [18]$$

R_m est le rayon de courbure dans le cas où le liquide est mouillant vis-à-vis des parois. Dans ce cas, la surface est concave et R est négatif.

Supposons que l'on étudie un liquide pur en équilibre avec sa vapeur, cet équilibre correspond à une égalité des potentiels chimiques du gaz et de la vapeur

$$\mu_g = \mu_l \quad [19]$$

Supposons que l'on déplace légèrement cet équilibre vers un nouvel équilibre, on peut écrire pour ce nouvel équilibre.

$$\mu_g + d\mu_g = \mu_l + d\mu_l \quad [20]$$

Par conséquent :

$$d\mu_g = d\mu_l \quad [21]$$

Si la température est constante, cette variation de potentiel chimique est:

$$V_{g,mol} dP_g = V_{l,mol} dP_l \quad [22]$$

$V_{l,mol}$ et $V_{g,mol}$: sont respectivement les volumes molaires du liquide et du gaz.

La dérivation de l'équation de Laplace à température constante donne :

$$dP_l - dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [23]$$

En combinant ces deux équations, nous pouvons éliminer P_l :

$$\frac{V_{g,mol}}{V_{l,mol}} dP_g - dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [24]$$

$$\frac{V_{g,mol} - V_{l,mol}}{V_{l,mol}} dP_g - dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [25]$$

Le volume molaire du liquide étant 1000 fois plus petit que celui du gaz, on peut simplifier cette équation :

$$\frac{V_{g,mol}}{V_{l,mol}} dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [26]$$

En supposant que la vapeur est un gaz parfait :

$$\frac{RT}{V_{l,mol} P_g} dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [27]$$

On sait que la pression au-dessus d'une surface liquide plane est P_{sat} , nous pouvons donc intégrer cette équation :

$$\int_{P_{sat}}^{P_g} \frac{RT}{V_{l,mol} P_g} dP_g = \int_{\infty}^{R_m} d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right) \quad [28]$$

Ce qui donne l'équation de Kelvin :

$$\frac{RT}{V_{l,mol}} \ln\left(\frac{P_g}{P_{sat}}\right) = \frac{2\gamma}{R_m} \quad [29]$$

Donc dans le cas étudié ici, $P_g < P_{sat}$ puisque $R_m < 0$, il est donc possible de condenser le liquide dans la porosité d'un matériau à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante si le liquide est mouillant pour la surface.

Exemple :

Supposons que l'on veuille condenser de l'eau à l'aide d'un solide poreux, l'eau étant un liquide mouillant pour la surface de ce matériau. L'équation de Kelvin permet de calculer le rapport P_g/P_{sat} , c'est-à-dire l'humidité relative, pour laquelle on observera une condensation en fonction de la taille des pores du matériau.

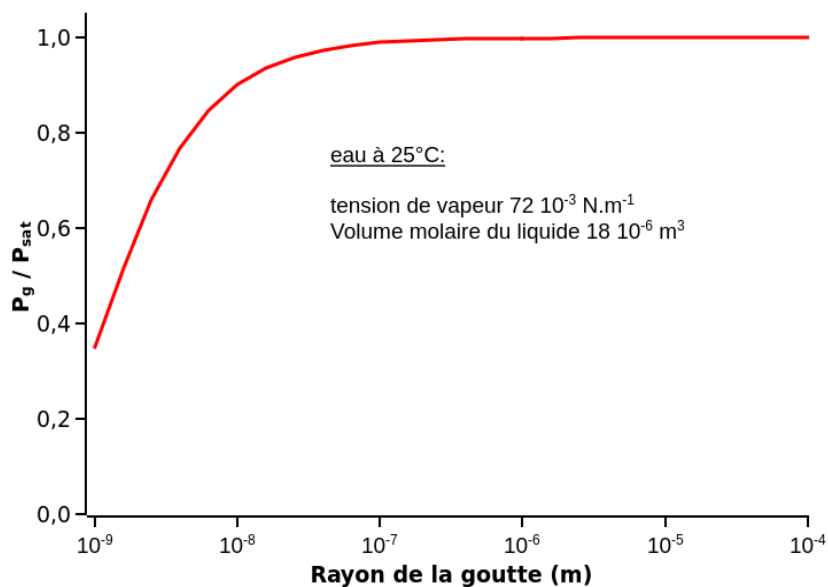


Figure (18) : Rapport entre P_g et P_{sat} en fonction du diamètre des pores dans le cas de l'eau à température ambiante (25 °C)

Dans l'exemple (**Figure (18)**), avec un matériau ayant une taille de pore nanométrique, on peut atteindre une hydrométrie relative de 30 % avec un matériau ayant des pores de taille nanométrique $R_m=10^{-9}$ m.

I.5. Méthodes de mesure de la tension superficielle :

I.5.1. Capillarité – loi de Jurin :

Quand on plonge un capillaire propre (tube étroit de rayon r) dans de l'eau, on observe l'ascension d'une colonne d'eau dans le capillaire malgré la pesanteur. Cette ascension est d'autant plus importante que le rayon est petit (**Figure (19)**).

$$h = \frac{c^{te}}{r} \quad \text{Loi de Jurin} \quad [17]$$

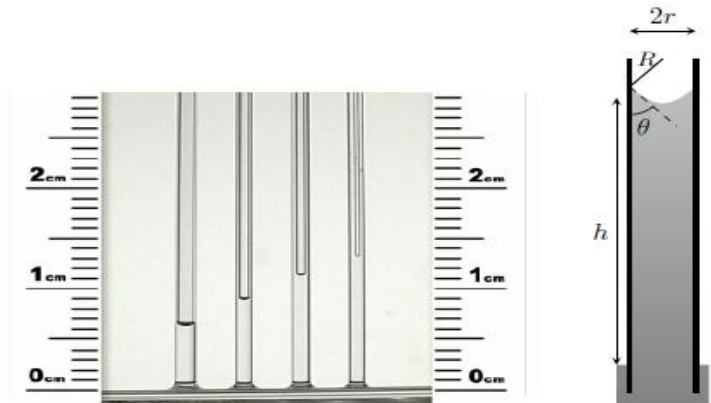


Figure (19) : L'ascension capillaire pour un liquide mouillant (loi de Jurin)

Où la constante dépend du liquide et de l'angle de contact. Cette phénomène s'appelle l'ascension capillaire (du latin capillus : cheveu).

Démonstration :

Soit un tube de verre de faible diamètre est plongé dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple. Dans le tube, le niveau du liquide est supérieur au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle θ avec la surface du tube. On peut démontrer la loi de Jurin. En effet, supposons que le ménisque est sphérique de rayon R . L'air étant à la pression p_0 , la pression qui règne dans le liquide au voisinage du ménisque vaut p .

Le rayon de courbure vaut :

$$R = r / \cos \theta \quad [18]$$

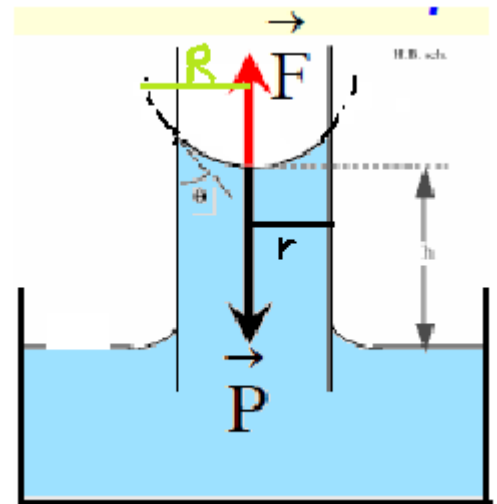


Figure (20.a) : Forces appliquées et angle de contact (ascension capillaire)

L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque (**Figure (20.a)**). La résultante F de ces forces équilibre le poids P du liquide soulevé.

L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi. Quand le tube capillaire est introduit, il y a eu création d'une interface

courbe et dans ce cas, la loi de Laplace impose une différence de pression entre le liquide et l'air.

Ainsi, on aura une diminution de la pression au niveau convexe du ménisque. Pour compenser cette réduction de pression, le liquide subit une ascension de hauteur, h , provoquée par une pression hydrostatique $P > P_0$.

- on considère les forces élémentaires de tension superficielle \vec{df} exercées par le liquide sur chaque élément de longueur (dl) des parois du tube.

La résultante de la force de surface s'écrit comme une somme (intégrale) de toutes les forces élémentaires. La somme sera calculée sur tout le périmètre du tube, soit :

$$\int_0^{2\pi r} df \cos\theta = \int_0^{2\pi r} \gamma dl \cos\theta = 2\pi r \gamma \cos\theta \quad [19]$$

Le poids de la colonne de liquide dans le tube est équilibré par la force de tension superficielle.

On a le poids de l'eau soulevée dans le tube :

$$P = mg = \rho Vg = \rho \pi r^2 hg \quad [19]$$

($\pi r^2 h$ c'est le volume d'une cylindre)

Le liquide cesse son ascension une fois que l'équilibre entre son poids et la force de tension superficielle est atteint (**Figure (20.b)**):

$$\pi r^2 \rho g h = 2\pi r \gamma \cos\theta \quad [20]$$

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r \rho g} \quad [21]$$

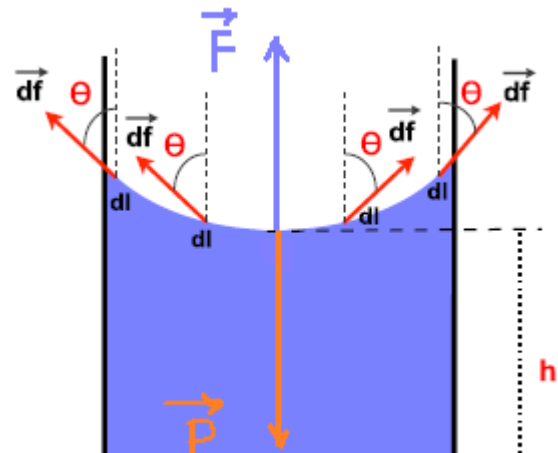


Figure (20.b) : Forces appliquées et angle de contact (ascension capillaire)

C'est la loi de **Jurin** Tel que :

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 .

Et dans le cas du mouillage parfait, $\cos\theta = 1$.

Remarque 01 :

- 1- si $\Theta = 0$, $h = 2\gamma/\rho g r$ (hauteur d'ascension capillaire positive)
- 2- si $\Theta = \pi/2$, $h = -2\gamma/\rho g r$ (hauteur négative)
- Il y a donc ascension capillaire si le liquide mouille la paroi ($\Theta < \pi/2$). Par contre pour un liquide non mouillant il y a descente capillaire (cas du mercure dans un capillaire en verre). (**Figure (21.a, b)**)

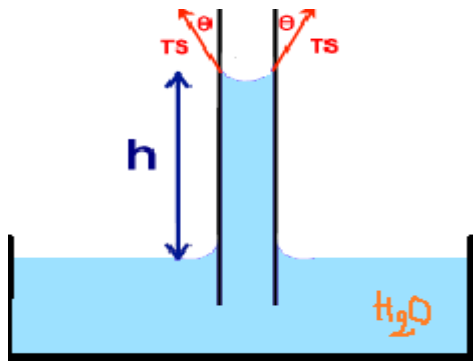


Figure (21.a) : L'ascension capillaire

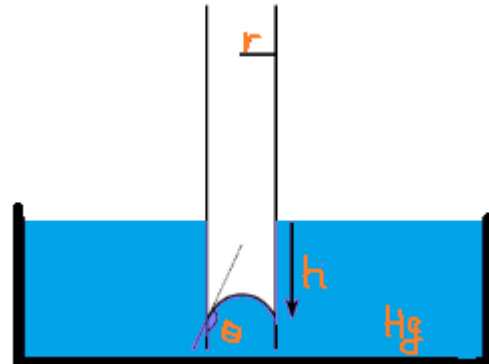


Figure (21.b) : Descente(dépression) capillaire

Exemple d'application :

Pour l'eau dans un tube de verre propre l'angle de raccordement vaut 0 (l'eau mouille le tube). Si $r = 0,01$ mm on obtient $h = 1,5$ m, l'ascension peut donc être très importante. C'est ce qui explique par exemple les remontées d'humidité par capillarité que l'on peut observer dans des milieux poreux notamment dans certains bâtiments.

Remarque 02 :

La loi de Jurin suppose que le ménisque est sphérique et donc que la pression sous le ménisque est uniforme. Or rigoureusement, comme les bords du ménisque sont plus hauts que le centre, cette pression ne peut pas être uniforme. Elle ne peut l'être qu'approximativement à condition que l'élévation du ménisque soit négligeable devant la hauteur d'ascension h . Il est facile de montrer que cette condition se traduit par :

$$r \ll \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin \theta}} \sqrt{\frac{\gamma}{\mu g}} \quad [22]$$

Pour les petits angles cela donne :

$$r \ll \sqrt{\frac{\gamma}{\mu g}} \approx 2.7 \text{ mm pour l'eau} \quad [23]$$

I.5.2.Méthode du stalagmomètre (loi de Tate) :

La loi de Tate est utilisée pour déterminer la tension superficielle des liquides. Cette loi a été énoncée en 1864 par Tate. Permettant aussi de calculer la masse d'une goutte sortant d'un compte-goutte (stalagmomètre de Traube (**Figure (22)**)) terminé par un capillaire avec un large rodage plat de rayon r afin de réaliser un "mouillage parfait" avec un angle de raccordement pratiquement nul.



Figure (22) : Stalagmomètre.

Principe :

Lorsqu'un liquide ayant une masse volumique ρ_l s'écoule par un tube capillaire, il a été mis en évidence que le poids des gouttes (m), issues du tube, est proportionnel à la tension superficielle du liquide et au rayon intérieur r du tube.

$$m = K \gamma r / g \quad [24]$$

Démonstration :

Soit un liquide (ρ_l), s'écoule par un tube capillaire au moment où la goutte tombe (le moment de la formation du col de la goutte), son poids est équilibré par la force de tension superficielle (**Figure (23)**).

Donc, la résultante des forces de la tension superficielle s'exerce sur tout le périmètre de tube :

$$F = 2\pi r \gamma \quad [25]$$

Le poids de la goutte pendante : $\mathbf{P} = m\mathbf{g} = 2\pi r \gamma$

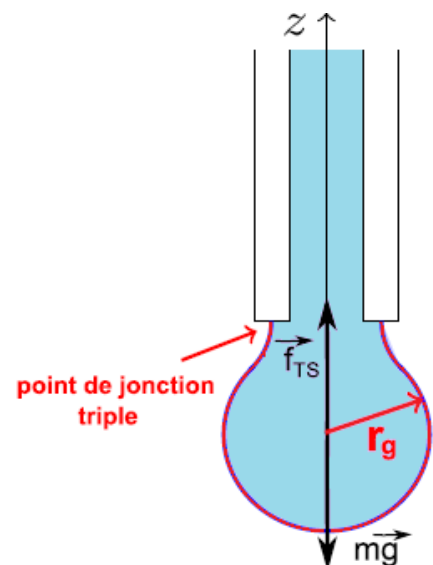


Figure (23): goutte pendante en équilibre

Pour le même volume (V_l) d'une solution liquide :

$$M (\text{masse du solution}) = V_l \rho_l = N_l m \quad [26]$$

Tel que : N_l c'est le nombre de gouttes et m : la masse d'une seul goutte.

A l'équilibre :

$$2\pi r \gamma = \frac{V_l \rho_l}{N_l} g \quad [27]$$

$$V_l = \frac{2\pi r \gamma N_l}{\rho_l g} \quad [28]$$

Pour même tube capillaire et même volume (V_l), et prenant un liquide de T_s (tension superficielle) connue, par exemple l'eau ($\rho_e = 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$)

On peut écrire :

$$V_{eau} = \frac{2\pi r \gamma_{eau} N_{eau}}{\rho_{eau} g} \quad [29]$$

Si $V_l = V_{eau}$, donc :

$$\frac{2\pi r \gamma_{eau} N_{eau}}{\rho_{eau} g} = \frac{2\pi r \gamma N_l}{\rho g} \quad [30]$$

D'où ;

$$\gamma_l = \frac{N_e \cdot \rho_e}{N_l \cdot \rho_l} \gamma_e \quad [31]$$

Quand la goutte chute, elle reprend une forme sphérique dont le rayon est donné par la loi de Tate :

$$r_{goutte} = \left(\frac{3\gamma r}{2\rho_l g} \right)^{1/3} \quad [32]$$

Cette méthode est peu précise, elle est convenable pour les liquides purs et les solutions non-tensioactives, exemple (l'alcool + l'eau).

I.5.3.Méthode de l'arrachement de la lame de platine :

Historiquement la méthode de l'anneau a été la première à être développée. Il s'agit de plonger un anneau (en platine en général) dans le liquide à étudier puis de le remonter délicatement de façon à étirer un film au-dessous de l'anneau (**Figure (24)**).

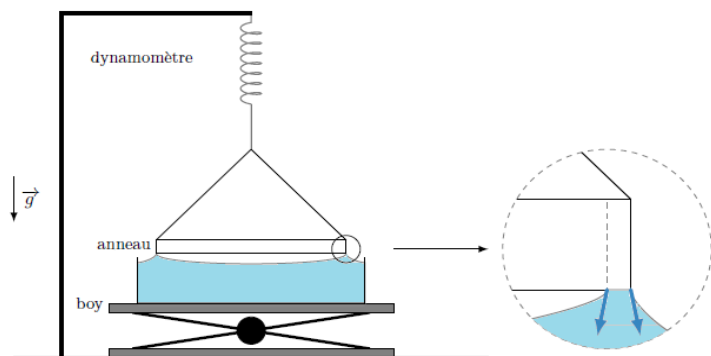


Figure (24):Schéma de la méthode de stalagmométrie

Au cours de l'étirement du film de liquide la force exercée sur l'anneau est mesurée à l'aide d'un dynamomètre (**Figure (25)**), et le système passe par un seuil où la force est maximale : dans ce cas les forces capillaires sont verticales.



Figure (25): Photographie de différents types de dynamomètres.

Si l'on note r_1 le rayon intérieur de l'anneau et r_2 son rayon extérieur, on a la relation.

$$F_{max} = 2\pi (r_1 + r_2) \gamma \approx 4\pi r \gamma \quad \text{si} \quad r_1 \approx r_2 \quad [33]$$

Sa mesure permet donc de déterminer la tension superficielle du liquide.

L'anneau est soumis de la part du liquide à une force dirigée vers le bas égale à $2 l \gamma \cos \Theta$. Tel que l c'est le périmètre total de l'anneau.

En pratique, on utilise un anneau traité de façon à ce qu'il soit parfaitement mouillé par les liquides (nettoyée) : $\Theta = 0$. (**Figure (26)**)

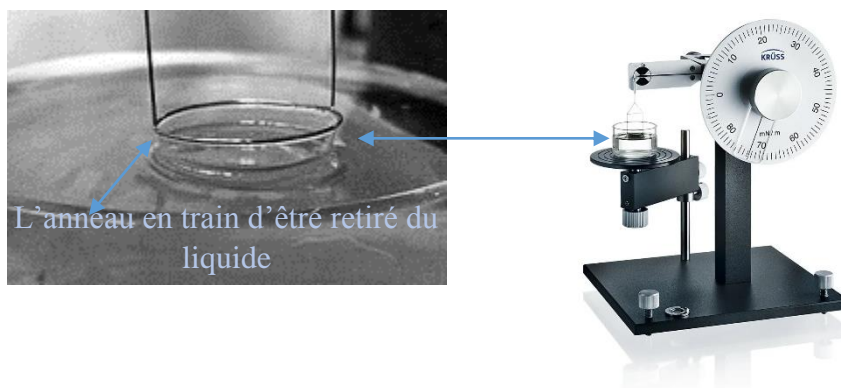


Figure (26): Tensiomètre de du Noüy

La mesure de la force d'arrachement de l'anneau, indiquée par le dynamomètre, conduit directement à la valeur de la tension superficielle :

$$m g = \gamma 2 l = 2 \pi \gamma \phi \quad [34]$$

$$\gamma = \frac{m g}{2 \pi \phi} = \frac{m g}{4 \pi r} \quad [35]$$

Avec :

$\phi = \phi_{ext} + \phi_{int}$ est le diamètre total de l'anneau et m étant la masse de l'eau soulevée après l'arrachement de l'anneau.

Et voici-après les différentes étapes de la mesure par la méthode d'arrachement (**Figure (27)**) :

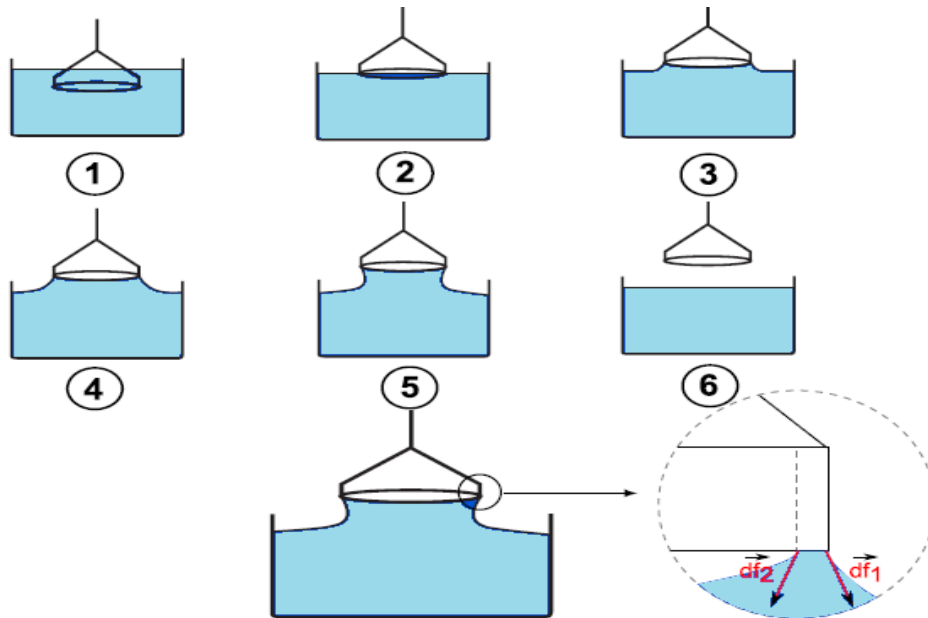


Figure (27) : Les différentes étapes de la mesure par la méthode d'arrachement de l'anneau.

II. Tension de surface et tension interfaciale :

II.1. Tension de surface de solutions aqueuses :

Généralement, l'impureté d'une solution aqueuse diminue la valeur de sa tension superficielle, d'après des résultats expérimentaux, l'addition d'un composé organique dans un liquide pur en équilibre avec sa vapeur modifie la tension superficielle de ce liquide. D'où, la modification de l'interface liquide-vapeur est réalisée par l'introduction du second composé (l'impureté).

Lors de l'ajout d'un composé à de l'eau, il y a deux manières de déplacement, soit il vient se placer immédiatement à la surface, c'est le cas des composés dites Tensio-actives, ce sont des composés organiques amphiphiles (on va détailler après dans le chapitre suivant), et on appelle cette phénomène : l'adsorption positive, la concentration au voisinage de l'interface peut être supérieure à celle du liquide initial. La deuxième manière de déplacement de soluté,

c'est à l'intérieur de volume de liquide, c'est-à-dire le cas où la concentration du second composé, à l'interface, est inférieure à celle du liquide initial, c'est l'adsorption négative, les sels minéraux augmentent la tension de surface de l'eau et d'une façon linéaire avec leur concentrations.

Donc, les solutés minéraux élèvent le plus souvent la tension superficielle, ce sont des Tensions élévateurs, et les solutés organiques abaissent en générale la tension superficielle, ce sont des tensio-abaisseurs, par exemple l'acide caprylique.

Note : le saccharose est un cas spéciale, il n'a pas d'effet sur la tension superficielle même avec des fortes concentrations.

On appelle tension active les agents qui ont la propriété de faire varier la constante superficielle d'un fluide à des concentrations faibles même à l'état de trace, le soluté est dit à surface active.

Exemple: Tension superficielle des solutions aqueuses des composés organiques à 25°C en fonction de leurs concentrations (**Figure (28)**).

À partir de ces courbes ci-dessous, on observe une chute de la tension superficielle au fur et à mesure que la concentration du composé organique augmente, plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus la chute de la tension de surface est grande et rapide.

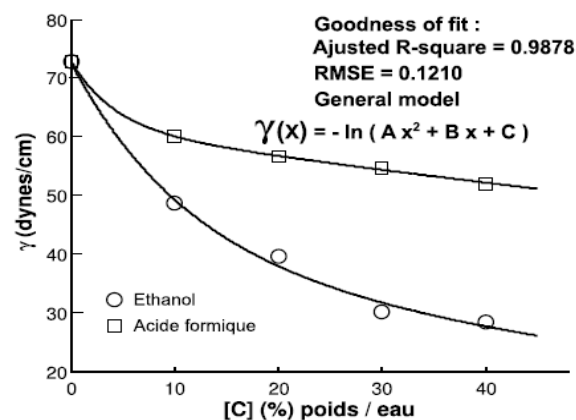


Figure (28): Tension superficielle des solutions aqueuses (25°C) : cas des composés organiques.

Cette diminution de la tension de surface tend vers une limite de saturation, au-delà de laquelle la concentration du composé n'aura plus d'effet.

Il existe des relations empiriques qui posent en équation la variation de la tension superficielle des solutions aqueuses de composés organiques :

A titre d'exemple l'équation de Szyszkowsky, qui suggère une variation logarithmique avec la concentration superficielle du composé organique, soit :

$$\frac{\gamma(x)}{\gamma_0} = 1 - 0.411 \times \ln\left(1 + \frac{x}{A}\right) \quad [36]$$

Avec :

x : La fraction molaire du composé organique.

A : Une constante d'ajustement caractéristique du système (eau-composé organique) étudié.

II.1.1. Explication des effets des solutés sur la tension superficielle

Supposons par exemple que la force de liaison intermoléculaire entre solvant (molécules M_0) et soluté (molécules M_s) soit inférieure aux attractions des molécules de solvant entre elles : chaque fois que l'agitation thermique amène en surface une molécule M_s qui prend alors la place d'une molécule M_0 , cette situation aura tendance à persister ; la molécule M_0 est plus fortement attirée vers la profondeur que la molécule M_s . Autrement dit, si l'on considère les deux volets de la figure, la situation schématisée en (b) correspond à une énergie libre plus faible que la situation (a). En effet, pour passer de (b) à (a), il est nécessaire de fournir un travail extérieur (**Figure (29)**).

Il découle de cette analyse que les molécules M_s vont se concentrer à la surface et à son voisinage immédiat ; l'attraction vers la profondeur subie par la couche superficielle est plus faible que si elle était composée exclusivement de molécules de solvant. Ceci signifie que la tension superficielle est abaissée.

Cette concentration en surface n'est pas indéfinie, car, à l'équilibre, l'attraction de la surface est contrebalancée par les forces de diffusion qui tendent à homogénéiser les concentrations superficielle et profonde.

On passe de (a) à (b) en remplaçant à l'interface une molécule de solvant M_0 par une molécule de corps dissous M_s . La force F_s étant inférieure à F_0 , l'énergie de surface est plus faible en (b) qu'en (a).

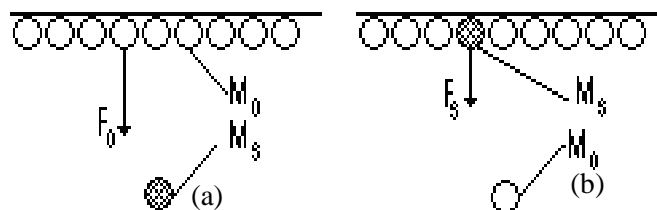


Figure (29) : Liaison intermoléculaire entre solvant et soluté

On donne donc le nom d'adsorption à cette différence de concentration entre surface et profondeur; et on distingue deux types :

- 1) adsorption positive : la teneur en soluté dans la couche superficielle est importante que celle dans les couches internes, c à d, dans le cas où les molécules (Ms) se concentrent à l'interface.
- 2) adsorption négative : la teneur en soluté dans la couche superficielle est inférieure à celle dans les couches internes, c à d, soluté s'accumule au fond de la solution.

- Quand on parle d'adsorption, sans précisions supplémentaires, il s'agit de l'adsorption positive.
 - Les corps tensio-actifs, bien que solubles, ont peu d'affinité pour l'eau ; autrement dit, les liaisons $M_s \leftrightarrow M_o$ sont très inférieures aux liaisons $M_o \leftrightarrow M_o$. L'adsorption par la surface est très forte. Elle est d'ailleurs d'autant plus forte que la solubilité est plus faible.

II.1.2. Mécanisme de l'adsorption positive :

Les substances qui affaiblissent notablement la tension superficielle du solvant sont appelées les substances tensioactives, et en générale, la tensioactivité est mesurée par le terme :

$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T$, si $\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T > 0$, alors l'adsorption est négative

Si $\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T < 0$, alors l'adsorption est positive.

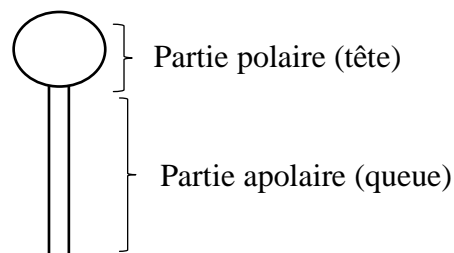


Figure (30) : Représentation conventionnelle d'un tensio-actif

Les molécules de substance tensioactive sont constituées de deux parties différentes :

- 1- Une partie polaire « hydrophile » qui s'adsorbe au solvant et qui est constituée d'un groupement ionisé ou non ionisé.
- 2- Une partie non polaire « hydrophobe » qui n'a pas d'affinité pour l'eau et tend à sortir de la solution et qui est constitué d'une chaîne hydrocarbonée (**Figure (30)**).

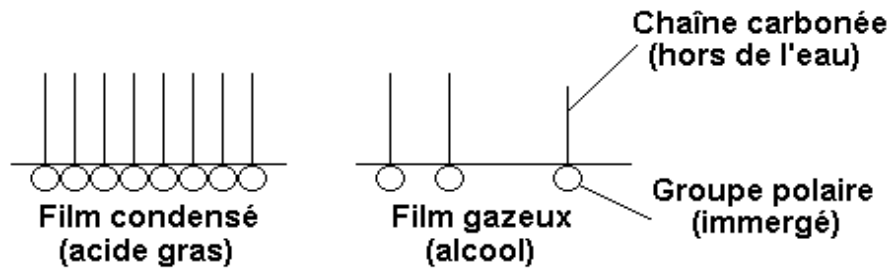


Figure (31):Disposition (perpendiculaire) des molécules tensioactifs à la surface de l'eau.

En effet, le groupement hydrophobe est hors de l'eau et le groupement hydrophile est dans l'eau. Ainsi, l'énergie libre de surface est minimale, et les molécules tendent à s'accumuler en surface (**Figure (31)**), mais à certain moment ces molécules possèdent une énergie cinétique suffisante pour s'arracher de la surface et se replacer dans la solution (désorption). Il y a d'autant de molécules qui s'adsorbent que celles se désorbent, aussi que le nombre de surface ou la densité superficielle, constante dans le temps.

II.2. Isotherme de Gibbs- concentration superficielle

II.2.1. Etablissement de l'isotherme de Gibbs :

En point de vue quantitative, le processus d'adsorption dans la couche superficielle d'une solution est régi par l'équation de Gibbs qui est établie par un raisonnement thermodynamique.

Considérons un soluté donnant une adsorption positive en solution aqueuse, Soit :

n_1 : nombre de mole de solvant

n_2 : nombre de moles de soluté.

A : la surface de la solution

μ_1 : le potentiel chimique du solvant

μ_2 : le potentiel chimique de soluté

γ : la tension superficielle de la solution.

L'énergie libre de surface G s'écrit :

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \gamma A \quad [37]$$

La différentielle de G :

$$dG = n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 + \gamma dA + A d\gamma \quad [38]$$

A l'équilibre (T et P constants):

$$dn_1 = -dn_2 = dA = 0 \quad [39]$$

(Le nombre de moles de soluté et de solvant qui s'adsorbent et se désorbent, devient constant, encore l'augmentation de surface devient nulle,) et $dG = 0$ (l'énergie libre de surface tend vers zéro)

Donc :

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0 \quad [40]$$

Puisque le soluté est adsorbé positivement $n_1 \ll n_2$ (à la surface)

$$n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0 \quad [41]$$

Considérons que la solution est idéale :

Pour les solutions diluées ($a \rightarrow c$), on aura :

$$\mu_2 = RT \ln C_2 \quad [42]$$

$$d\mu = RT \frac{dC}{C^2} \quad [43]$$

$$n_2 \left(RT \frac{dC}{C^2} \right) + A d\gamma = 0 \quad [44]$$

$$A d\gamma = -n_2 RT \frac{dC}{C^2} \quad [45]$$

$$\frac{n_2}{A} = -\frac{C^2}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad [46]$$

C'est l'équation de **Gibbs**

Notons " Γ " : nombre de moles par unité de surface appelé concentration superficielle ou bien densité superficielle, son unité est mol/m^2

Donc :

$$\Gamma = \frac{n_2}{A} \quad [47]$$

$$\Gamma = \frac{-C^2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC} \right)_T \text{ Isotherme de Gibbs} \quad [48]$$

Le signe (-) parce que l'adsorption est positive $\left(\frac{d\gamma}{dC} \right)_T < 0$,

On a :

$$\Gamma_{\text{max}} = \lim_{C_2 \rightarrow \infty} \Gamma(C_2) \quad [49]$$

L'équation précédente [49] correspond à la saturation de la surface avec du soluté.

A partir de l'équation de Gibbs précédente on peut récrire :

$\Gamma = -\frac{d\gamma}{RTd(\ln C)}$ [50] ou bien $\Gamma = \frac{-C^2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dC}\right)$ c'est l'équation de **Gibbs pour les solutions diluées**

Cette équation permet donc de quantifier la quantité de soluté en surface à partir des mesures de tensions superficielle, on peut aussi déduire la surface occupée par une molécule de tensioactif. Tel que la pente de la courbe $\Gamma(c)$, est donnée par :

$$\frac{d\gamma}{d\ln C} = -R T \Gamma \quad [51]$$

La présence du signe moins, indique une corrélation négative entre la tension superficielle et la concentration du soluté.

L'équation de Gibbs nous informe que la quantité de soluté adsorbée dépend de la pente $\left(\frac{d\gamma}{dC}\right)$. Ceci veut dire que si la tension superficielle évolue plus avec la concentration du soluté (c), cela signifie que Γ n'évolue plus, même si c continue d'accroître.

Exemple : La courbe ci-dessous (**Figure (32)**) traduit la variation théorique de la tension superficielle (eau/huile) en fonction du logarithme népérien de la concentration du tensioactif C_{TA} .

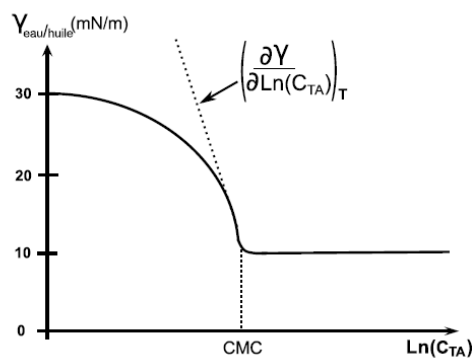


Figure (32) : Allure théorique de la courbe $\Gamma = f(\ln(C))$.

On observe suivant cette courbe, Pour une concentration en tensioactifs inférieure à la CMC (Concentration Micellaire Critique), une diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration. Quand cette concentration abouti la CMC, la surface devient saturer en tensioactifs. Ces derniers, s'organisent de façon à ce que leur partie hydrophobe part systématiquement la surface de l'eau. Ainsi, une fois cette concentration limite est atteinte, les molécules de tensioactif s'agglomèrent pour former des agrégats, comme les micelles (agrégats sphériques) et/ou les vésicules.

Au-delà de cette concentration limite, la tension superficielle ne varie pratiquement pas. Le point de jonction des deux droites nous donne la valeur de la CMC, comme indiqué sur la courbe. Par ailleurs, **plus la chaîne hydrophobe est longue, plus la valeur de la CMC est basse.**

Des résultats expérimentaux sont présentés sur la figure ci-dessous (**Figure (33)**) pour trois températures différentes, pour l'évolution de la concentration superficielle Γ en fonction de la concentration d'un composé organique mis en solution, la courbe $\Gamma = f(c)$ est croissante et saturante également. On remarque aussi que plus la température augmente plus la quantité adsorbée diminue.

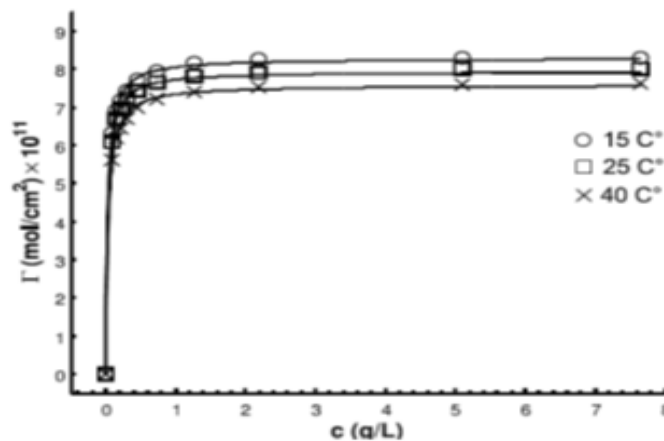


Figure (33) : L'évolution de la concentration superficielle Γ en fonction de la concentration d'un composé organique mis en solution

II.2.2. Règle de TRAUBE :

TRAUBE a proposé une formule empirique qui relie l'abaissement de la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution pour un certain nombre de tensio-actifs de même groupement polaire (COOH par exemple) et avec des longueurs de la chaîne carbonée différentes, on obtient les courbes suivantes : abaissement de la TS pour des solutions diluées d'une série homologue (**Figure (34)**).

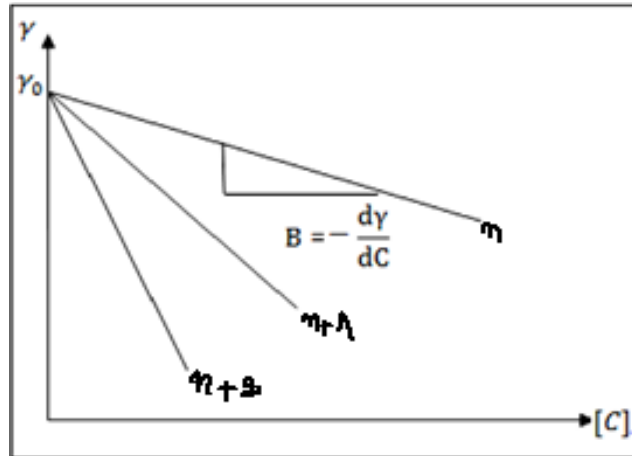


Figure (34) : L'abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées, avec des longueurs de la chaîne carbonée différentes

La formule TRAUBE :

$$\gamma_0 - \gamma = \alpha C \quad [52]$$

γ_0 : tension superficielle de l'eau (dyn/Cm).

γ : tension superficielle de la solution

α : constante caractéristique du soluté (pente de la droite = $-\frac{d\gamma}{dc}$).

C : concentration molaire de la solution.

II.2.3. Estimation de l'aire d'une molécule :

À partir de $\Gamma = f(c)$, $\Gamma_{max} = \lim_{C \rightarrow \infty} \Gamma(C)$ [49]

Si on admet que cette concentration superficielle maximale forme une couche monomoléculaire (**Figure (35)**), c'est-à-dire que toutes les molécules de soluté qui couvrent ultérieurement la surface sont disposées l'un à côté de l'autre aussi possible pour calculer l'aire d'une molécule, on peut calculer l'aire occupée par une seule molécule de soluté « a ».

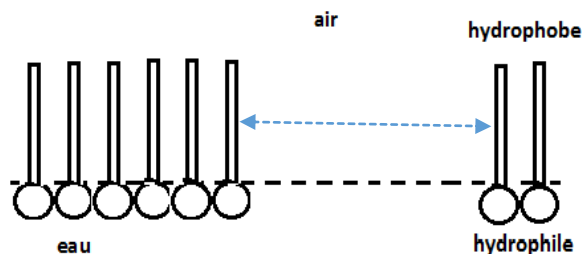


Figure (35) : Formation d'une couche monomoléculaire (film)

- Si A : l'aire occupée par une mole de molécule de soluté.
- Pour une mole de soluté on a : $\Gamma_{max} = 1/A$ (1 mol/Cm^2 de surface) = n/A

Donc :

$$\begin{array}{lcl}
 am & \longrightarrow & 1 \text{ molécule} \\
 A & \longrightarrow & Na \text{ molécules (1mol)}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} am \\ A \end{array}} \right\} Am = A/Na$$

L'aire occupée par une seule molécule est obtenue :

$$am = \frac{A}{Na} = \frac{1}{\Gamma_{max} Na} = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} [Cm^2] = \frac{10^{-16}}{Na \cdot \Gamma_{max}} [\text{Å}^2] \quad [53]$$

III. Etude physico-chimique de la tensio-activité :

III.1. Travail d'adhésion – travail de cohésion :

III.1.1. L'énergie d'adhésion :

C'est l'énergie (travail) qu'il faut fournir pour séparer les deux phases en contact, prenant par exemple l'interface solide/liquide, ce sera l'énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide sur une surface de 1 cm^2 , en donnant naissance à deux autres interfaces liquide/vapeur et solide/vapeur, son unité est la dimension de ce travail par unité de surface créée, ça valeur est en fonction de la tension interfaciale liquide/vapeur γ_{LV} et la tension interfaciale solide/vapeur γ_{SV} .

Considérons une interface solide-liquide (**Figure (36)**), on appelle γ_L la tension superficielle du liquide ; la tension superficielle du solide est γ_S , celle de la tension interfaciale liquide – solide.

En séparant le liquide du solide, sur un cm^2 , on crée aussi 1 cm^2 d'interface liquide – air, 1 cm^2 d'interface solide – air ; l'énergie d'adhésion solide – liquide vaut donc : crée γ_{SL} aussi 1 cm^2 d'interface liquide – air, 1 cm^2 d'interface solide – air ; Ce travail fourni de façon réversible et isotherme, est donné par la relation de **Dupré** :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad [54]$$

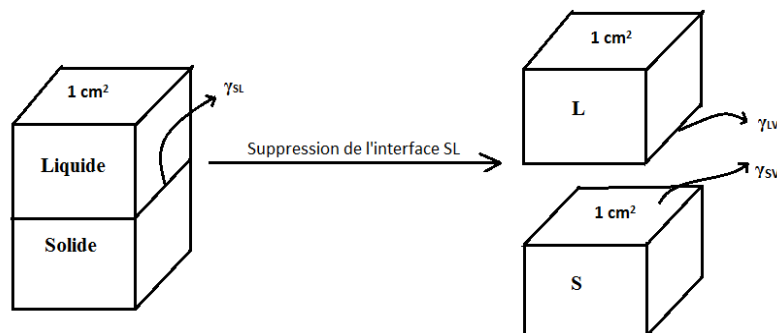


Figure (36) : Séparation de deux phases solide et liquide.

Dans cette équation, seul γ_{LV} est connu. La différence ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$) peut être mesurée relativement facilement, alors que les deux termes ne peuvent l'être séparément.

On remarque que plus le travail fourni est grand, plus l'affinité liquide-solide est important et plus (γ_{SL} faible). et au contraire.

III.1.2.Énergie de cohésion :

L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une colonne liquide de section de 1 cm^2 . Cette rupture fait apparaître 2 cm^2 de surface nouvelle (**Figure (37)**).

Il est donné par :

$$W_{cohé} = W_{LL} = 2 \gamma_{LV} \quad [55]$$

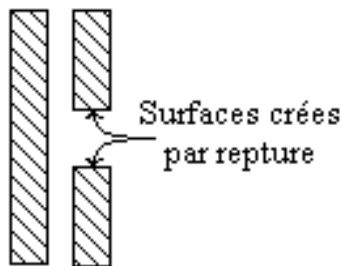


Figure (37) : rompage d'une colonne liquide.

Dans le cas des solides, on parle plutôt du travail du clivage :

$$W_{cliv} = 2 \gamma_{SV} \quad [56]$$

Concernant l'immersion d'un solide dans un liquide pur, on définira également le travail d'immersion dont la relation est donnée par :

$$W_{imm} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad [57]$$

III.2.Angle de contact- équation de Young :

Les phénomènes de surface permettent aussi d'expliquer pourquoi l'eau aura tendance à s'étaler sur une surface en verre alors que le mercure reste sous forme d'une goutte.

III.2.1. Mise en évidence expérimentale :

Considérons une goutte de liquide, ayant un diamètre assez petit pour négliger la force de gravité, est déposée sur une surface solide, plane et horizontale.

On caractérise le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact Θ (**Figure (38)**), encore appelé angle de raccordement ou angle de mouillage. Cet angle est construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide.

Le mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion.

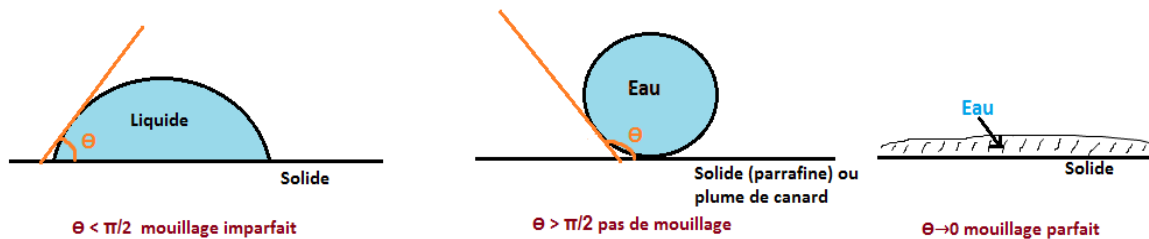


Figure (38) : Angle de contact.

- Quand $0 < \Theta < \pi/2$, le liquide mouille la surface du solide mais on parle de mouillabilité imparfaite (**Figure (39)**).

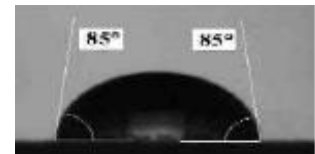


Figure (39) : Mouillabilité imparfaite

- Le mouillage est parfait pour $\Theta \rightarrow 0$. Dans ce cas, le liquide s'étale sur toute la surface du solide (**Figure (40)**).

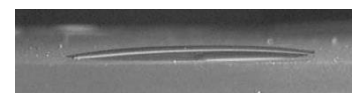


Figure (40) : Mouillage parfait

- Lorsque $\Theta > \pi/2$, le liquide ne mouille pas la surface du solide (**Figure (41)**).



Figure (41) : Pas de mouillage

Remarque :

- Dans le cas où $\Theta < \pi/2$ (**Figure (42)**) :
les forces d'adhésion $>$ les forces de cohésion.

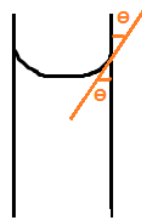


Figure (42) : Schéma de mouillage dans le cas où $\Theta < \pi/2$

- Dans le cas où $\Theta > \pi/2$ (**Figure (43)**) :
les forces d'adhésion $<$ les forces de cohésion.

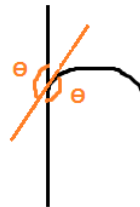


Figure (43) : Schéma de mouillage dans le cas où $\Theta > \pi/2$

- C'est en effet l'adhésion qui provoque l'élévation du liquide dans le tube capillaire, c'est surtout à l'importance de l'énergie d'adhésion que se ramène le phénomène de mouillage.

Exemples : quelques valeurs de l'angle de contact

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

On peut ainsi prévoir qu'une surface solide est mouillable ou non mouillable, selon l'énergie de surfaces :

a-Surfaces de « haute énergie » (d'ordre de quelques eV): où se règnent des liaisons covalents et métalliques, comme le verre, et les métaux, tous les liquides s'étalent sur ces surfaces puisque ils sont caractérisés par des valeurs de tension superficielle γ_s assez grand par rapport aux autres matériaux, il est de l'ordre de 500 à 5000 mN/m.

b-Surfaces de « basse énergie » ($\sim kT$) : peu mouillables, comme les matériaux à base de polymères, ils sont caractérisés par des valeurs de tension superficielle γ_s faible par rapport aux autres matériaux, il est de l'ordre de 10 à 50 mN/m.

- L'angle de contact dépend à la fois du liquide, du solide qui le supporte ou le contient, et du gaz qui environne les deux. Trois paramètres sont donc à prendre en compte :
 - La tension superficielle γ_{SL} entre le solide et le liquide ;
 - La tension superficielle γ_{LV} entre le liquide et sa phase vapeur ;
 - La tension superficielle γ_{SV} entre le solide et la vapeur.

III.2.2. Equation de Young :

Le schéma ci-dessous (**Figure (44)**) montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes, d'une goutte liquide en équilibre posée sur une surface horizontale du solide :

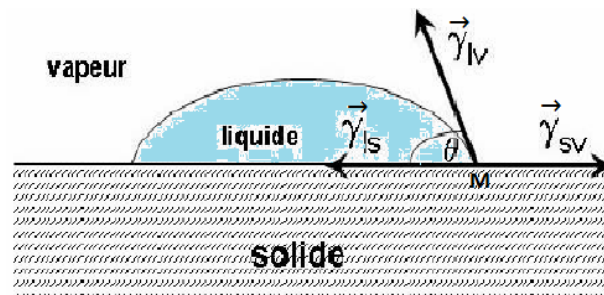


Figure (44) : Représentation des forces au point triple, pour une goutte d'un liquide déposé sur la surface d'un solide.

- Ainsi, les phénomènes de capillarité sont liés à un équilibre entre les énergies de surface liquide –vapeur, liquide –solide et solide-vapeur.

Dans le cas du mouillage, la configuration adoptée est celle qui minimise la somme des énergies d'interface entre ces trois milieux. Le schéma montre que l'énergie d'interface solide/liquide doit être plus faible que l'énergie d'interface solide/vapeur.

- L'angle de contact s'obtient en équilibrant les forces capillaires agissant sur le point de contact «M » où règnent les trois phases : S (solide), L (liquide) et V (vapeur).

À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant au niveau du point triple Ms'annule. En projetant sur le plan de la surface du solide, on écrit (composantes horizontales des forces superficielles) :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{SV} = 0 \quad [58]$$

ou :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad [59]$$

On aura :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [60] \text{ Formule de } \mathbf{YOUNG} \text{ (trouvée par Young en 1805)}$$

Seules γ_{LV} et θ sont accessibles à la mesure, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations théoriques supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{SL} et l'énergie de surface γ_{SV} , plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues (modèle de NEWMAN ...).

L'angle de contact (Θ) est un paramètre important surtout dans le domaine de la pharmacie galénique. Il peut être mesuré à l'aide d'un goniomètre, permettant ainsi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide, et déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface, suivant les valeurs des énergies des surfaces et l'angle de contact.

- Le travail d'adhésion peut s'écrire :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad [61]$$

Ce travail devient aussi mesurable, on remarque que plus l'angle θ est petit, plus le travail d'adhésion est grand.

Tenant compte de relation de YOUNG, on en déduit un certain nombre de conclusions, à savoir : **(Figure (45))**

- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$ pour : $\Theta < 90^\circ$ (aigu) à un mouillement bon mais non parfait, le liquide mouille partiellement la surface du solide.
- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ pour : $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (obtus) à un mouillement mauvais mais non nul. On peut dire que ce liquide ne mouille pas la surface du solide.
- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ pour : $\theta = 0^\circ$, le liquide mouille parfaitement la surface du solide.
- si $\theta = 180^\circ$, $W_{SL} = 0$: le travail d'adhésion est nul. Le mouillement est nul.

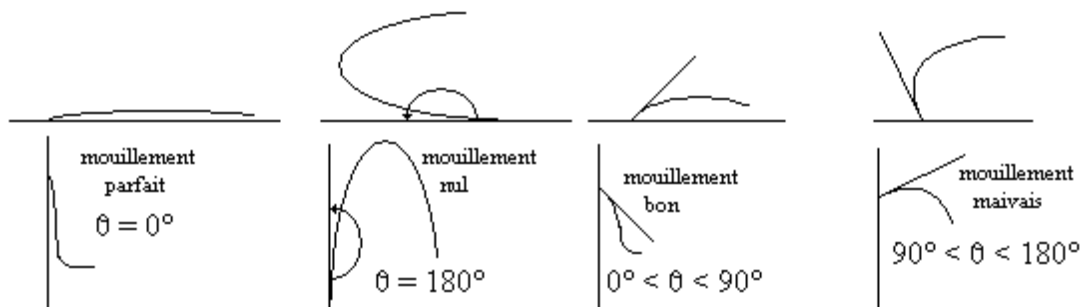


Figure (45) : Degré de mouillement suivant la valeur de l'angle de contact.

III.2.3.Équilibre au contact de trois fluides :

Soit un liquide noté liquide **1** plus dense qu'un autre liquide noté liquide **2**. Si on dépose une petite quantité de liquide **2** sur le liquide **1** (**non miscible**). L'ensemble des points

en contact avec les deux liquides et avec de l'air forme une ligne, dite **ligne triple** (Figure (46)). Intéressons-nous aux forces capillaires s'exerçant sur cette ligne triple.

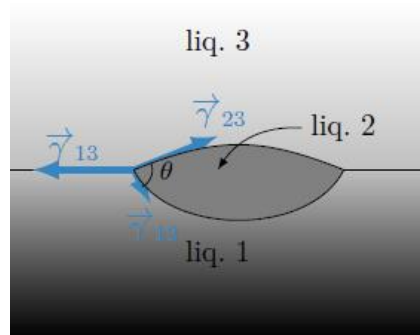


Figure (46) :Équilibre au contact de trois fluides

L'équilibre n'est possible que si la résultante des forces capillaires peut s'annuler ce qui définit l'angle de contact θ :

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{31} = \vec{0} \quad [62]$$

Cet équilibre suppose que l'on puisse former un triangle (dit triangle de Neumann) avec les trois vecteurs, ce qui n'est possible qu'à condition que chaque tension de surface soit inférieure à la somme des deux autres.

Dans le cas contraire, le liquide 2 s'étale sur le liquide 1 : on dit qu'il y a mouillage total.

Exemple :

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

- Comme $73 > 18 + 32$, la condition d'équilibre n'est pas respectée et l'huile d'olive s'**étale**.

III.3.Le mouillage :

Le coefficient d'étalement, noté S , distingue la capacité d'étalement d'un liquide sur une surface solide, Il est défini comme étant la différence entre le travail d'adhésion et celui de cohésion, selon :

$$S = W_{ad} - W_{co} \quad [63]$$

$$S = \gamma_{LV} + \gamma_{sv} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{lv} \quad [64]$$

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad [65]$$

En rangeant cette équation avec celle de Young, on obtient le coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact :

$$S = \gamma_{LV} (\cos\theta - 1) \quad [66]$$

III.4. La déterision par des agents tensio-actifs :

Les tensioactifs sont constitués de molécules amphiphiles (La molécule est dite amphiphile ; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis à vis d'un solvant donné). C'est-à-dire munies d'un pôle hydrophile (fonction chimique ayant un moment dipolaire) et d'une longue chaîne hydrophobe (chaîne hydrocarbonée non-polaire). Conséquence de cette dualité chimique, ces substances développent une forte activité aux interfaces air-eau ou huile-eau où ils ont tendance à s'adsorber.

Dans de l'eau pure, ces tensioactifs adoptent une configuration de manière à ce que leur queue hydrophobe fuie la surface de l'eau et abaissent ainsi la tension superficielle.

Si l'eau contient des impuretés grassieuses, les tensioactifs vont venir se placer aux interfaces et les stabiliser.

Donc tous les tensioactifs ont une structure commune : Une tête hydrophile et Une queue lipophile

La tête polaire, chargée ou non, est hydrophile ; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement associés (eau, glycérol, hydrazine...). L'interaction solvant / tête hydrophile est de nature électrostatique (liaisons hydrogène...).

La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est hydrophobe ou plutôt lipophile. L'interaction queue lipophile / solvant sont faibles (type force de dispersion de London).

L'hydrophilie peut l'emporter sur la lipophilie et vice versa ; c'est pour cela que l'on définit la HLB qui est la balance hydrophile lipophile. Certains auteurs parlent pour atteindre un but recherché de HLB requis.

Les agents tensioactifs abaissent la valeur de γ des liquides dans lesquels ils sont ajoutés et les rendent **mouillants, moussants, détergents, émulsifiants...**

Si l'énergie de surface entre un solide et l'eau est importante, l'eau reste sous forme de gouttelettes : certains tissus laissent glisser l'eau. En ajoutant un agent tensioactif, l'énergie de surface diminue, la goutte s'étale et peut pénétrer dans le tissu.

Les émulsifiants sont des tensioactifs, pour garder l'huile d'une vinaigrette sous la forme de petites gouttelettes, ou émulsion, il faut diminuer la tension superficielle afin que le gain d'énergie de surface lorsque deux gouttes se réunissent soit faible.

Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles. Une bulle, formée dans un verre d'eau avec une paille, crève, lorsqu'elle atteint la surface. En ajoutant du sirop dans l'eau, la bulle reste à la surface. L'augmentation de surface due à la présence de la bulle ne provoque pas une grande augmentation d'énergie car γ est faible. C'est pourquoi les lessives, qui contiennent des agents tensioactifs pour favoriser la pénétration de l'eau dans les tissus, moussent facilement (**Figure (46)**).

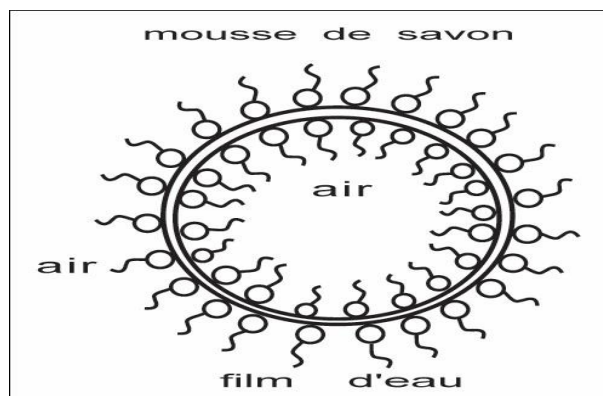


Figure (46) : Représentation d'un film d'eau dans une double couche de Tensioactifs qui assure la stabilité de la bulle (Une mousse).

III.4.1. Mécanisme de la détergence

La détergence ou détergence est définie comme : le nettoyage de la surface d'un objet solide, par le biais d'un bain contenant un détergent. Ce processus implique une action physico-chimique autre que la simple dissolution. Le pouvoir de détergence prend origine notamment de la formation des micelles.

Lorsqu'un tensioactif est ajouté à de l'eau il vient se placer immédiatement à la surface, avec la queue hydrophobe pointant à l'extérieur de la surface. Ce processus s'accompagne d'une stabilisation de la surface et donc d'une chute de la tension superficielle.

Ce n'est qu'une fois la surface saturée, et n'offrant plus d'espace disponible à de nouvelles molécules amphiphiles, que les tensioactifs vont former des structures organisées au sein du liquide : ce sont les micelles. Les micelles sont des structures sphériques ou ellipsoïdales dont la surface est constituée des têtes hydrophiles des tensioactifs, alors que les queues hydrophobes de ces derniers sont regroupées à l'intérieur.

L'effet nettoyant des tensioactifs découle du fait que les substances hydrophobes, telles que les matières grasses, peuvent être contenues à l'intérieur des micelles. La concentration de tensioactifs au-dessus de laquelle les micelles commencent à se former est connue comme la concentration micellaire critique (CMC). Elle s'obtient en déterminant la concentration à partir de laquelle la tension superficielle cesse de chuter.

Le mécanisme de détergence peut être décrit par les étapes suivantes :

(A) -formation de la structure micellaire.

(B) -attaque de la graisse (salissure graisseuse) par la partie hydrophobe des tensioactifs.

(C) -la graisse est évacuée avec l'eau de lavage.

On peut schématiser ce pouvoir en étapes dans la figure ci-dessus (**Figure (47)**) :

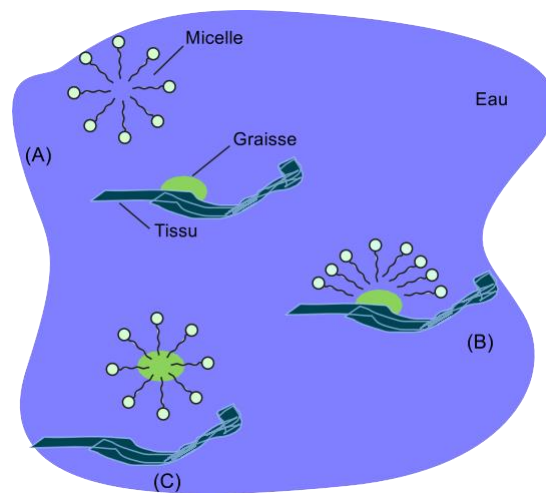


Figure (47) : Illustration de mécanisme de détergence

III.4.2. Classification des agents détergents :

Les produits dits tensioactifs (ou encore agents de surface, surfactants ou encore détergents) sont présents dans de nombreux domaines, comme les huiles moteur, les produits pharmaceutiques, les savons ou les détergents, ils sont communément utilisés comme additifs dans les domaines des industries suivantes : Pétrole, Routière, Engrais, Textile, Adoucissants et lessives...

Ces industries manipulent d'énormes quantités de produits même si les quantités mises en œuvre dans les formulations varient de quelques ppm à quelques pour-cent.

Lors de l'élaboration d'un tensioactif, l'industriel s'intéressera surtout au service à rendre au client. Ce sont en effet les propriétés secondaires qui vont primer : absence d'allergie au contact de la peau pour une crème, un shampooing ou un adoucissant...

C'est la structure moléculaire du tensioactif qui détermine leur comportement aux interfaces, leurs propriétés physico-chimiques en solution et leur propension à former des agrégats.

On distingue quatre classes de tensioactifs. Ces molécules tensioactives peuvent être chargées positivement, négativement, zwitterioniques ou non chargées.

a) Les tensioactifs cationiques :

Ils sont susceptibles en milieu acide de fournir un cation. La fonction chimique est porteuse d'une charge positive ($-N^+(CH_3)_3$). Très souvent, ce sont des dérivés d'ammonium quaternaires. Ils sont allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie.

Exemple (Figure (48)) :

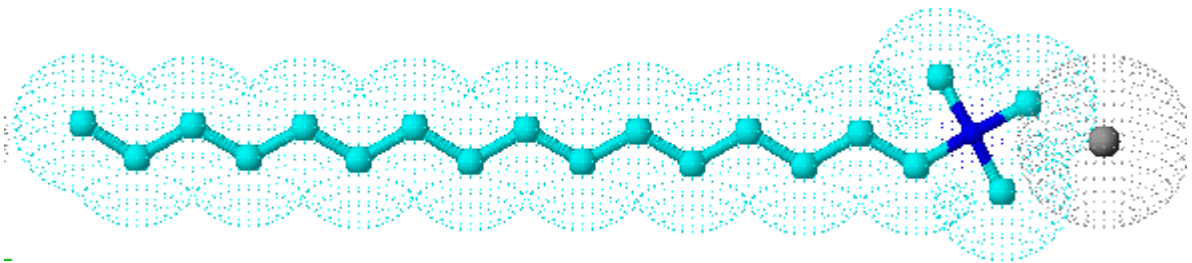
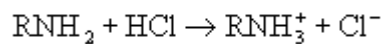


Figure (48) : Exemple de tensioactif cationique ($C_{16}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl^-$).

b) Les tensioactifs anioniques :

La fonction chimique est liée de façon covalente à la chaîne hydrocarbonée apolaire. Le groupe fonctionnel porte une charge négative, à l'instar des carboxylates ($-COO^-$), des sulfonates ($-SO_3^-$) ou des sulfates ($-SO_4^{2-}$).

Ces tensioactifs proviennent de la saponification des triglycérides (triesters de glycérol et d'acides gras) des huiles végétales.

Exemple (Figure (49)): le dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$)

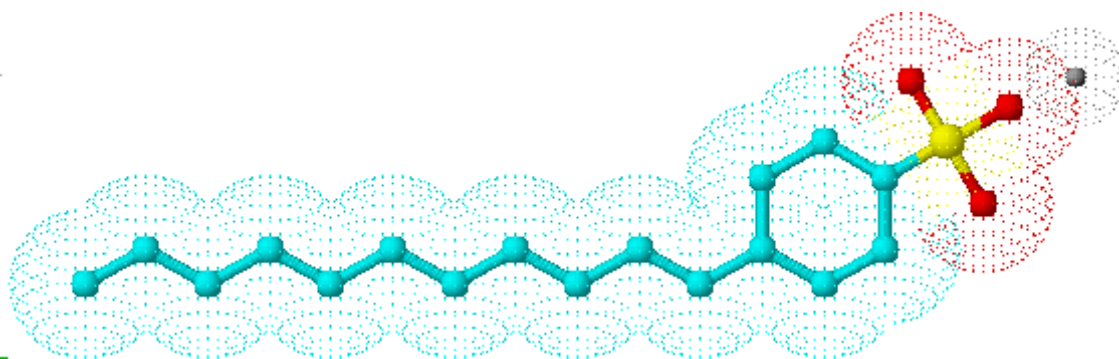
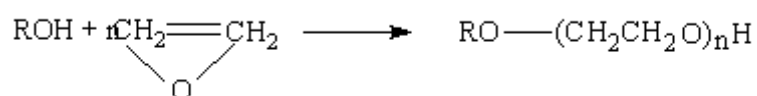


Figure (49) : Exemple de tensioactif anionique (dodécylsulfonate de sodium ($C_{11}H_{23}C_6H_4SO_3^-, Na^+$)).

c) Les tensioactifs neutres :

Cette catégorie possède des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse (alcool, amine, éther, ester...) ayant des hétéroatomes (N ou O). La solubilité dans l'eau est assurée au moyen de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la fonction chimique. C'est le phénomène de solvatation ou d'hydratation.

Exemple : Par condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène :



Si $n=6$, le tension-actif est: dodécanolhexaéthoxylén - $C_{12}H_{25}O(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$ (**Figure (50)**).

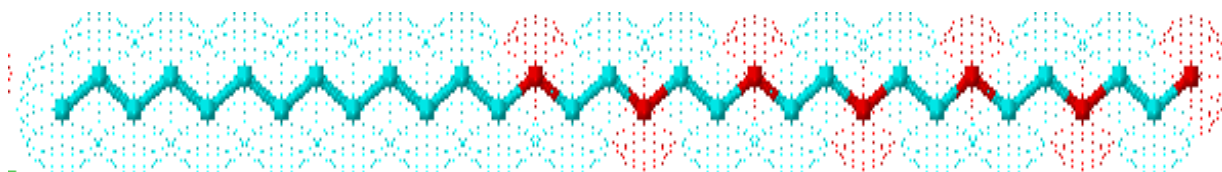


Figure (50) : Exemple de tensioactif non ionique (dodécanolhexaéththoxylén - $C_{13}H_{27}O(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$)

d) Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Ce sont des substances dont la charge est tributaire de la valeur du pH du milieu. En milieu acide, ces tensioactifs sont chargés positivement, alors qu'en milieu basique, ils sont chargés négativement. Pour une valeur particulière du pH, appelé pH isoélectrique, ils portent une charge bipolaire (deux groupements de charges opposées) et par conséquent ils adoptent un comportement non ionique. Ce sont d'excellents détergents, non irritants, ils entrent dans la

composition de nombreux shampoings doux, produits pour peau sensible et gels dermatologiques.

Exemple (Figure (51.a et b)): (N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2, C_3H_6O_2SO^-$

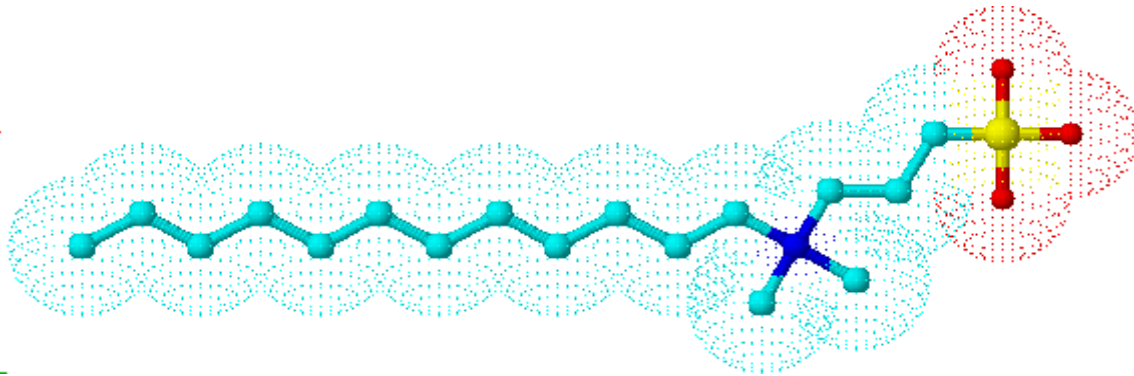


Figure (51.a) : Exemple de tensioactif amphotère (N-dodécyl N,N-diméthylammoniopropanesulfonate

Ce dernier composé, est souvent schématisé comme suit (**Figure (51.b) :**

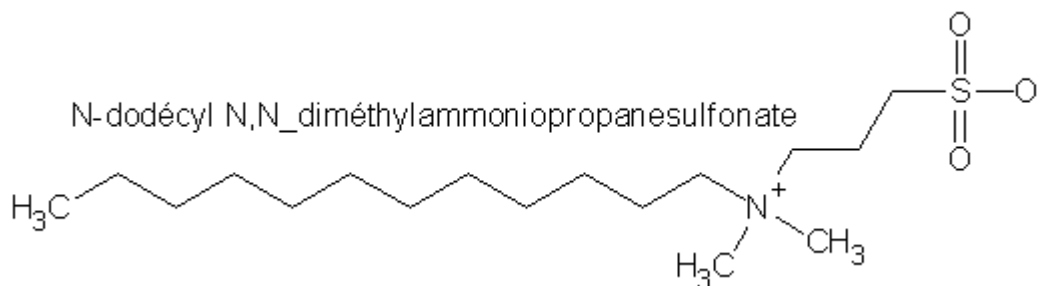


Figure (51.b) : Schéma de tensioactif ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2, C_3H_6O_2SO^-$)

Il est d'usage de le représenter (ainsi tous les tensioactifs) simplement comme suit (**Figure (52)):**

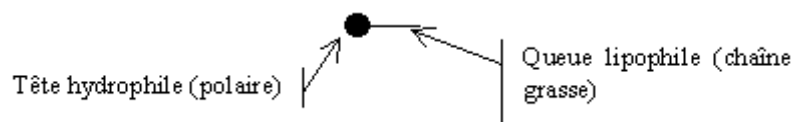


Figure (52) : Représentation commune simple d'un tensioactif.

Les variations des tensio-actifs apparaissent surtout au niveau des charges présentes sur la partie hydrophile. Chaque type sera adapté à une certaine application, un tensioactif cationique sera par exemple efficace dans un shampoing, ayant une affinité avec la kératine

des cheveux chargée négativement. Il peut tout de même y avoir d'autres différences comme la taille de la chaîne hydrophobe, certains tensioactifs peuvent même avoir plusieurs chaînes.

III.4.3. Propriétés des solutions tensio – actives :

III.4.3.1. Concentration desolutions :

Elle dépend beaucoup des conditions expérimentales. Elle déponera par exemple de l'aire de la surface libre : l'appauvrissement de la profondeur par adsorption est faible dans une éprouvette étroite alors qu'il est considérable dans une cuve large et très plate.

III.4.3.2. Evolution de la tension superficielle après agitation :

L'agitation modifie également ces solutions. Elle détruit l'adsorption et fait passer les molécules dissoutes en profondeur. Quand on remet la solution au repos, elles reviennent peu à peu à la surface ; cette évolution peut être suivie par les mesures successives de la tension superficielle (**Figure (53)**).

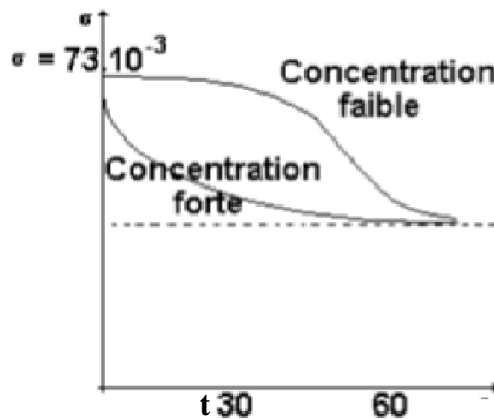


Figure (53) : Evolution de la tension superficielle avec l'agitation

Si on dépose délicatement une goutte concentrée de solution tensio – active à la surface de l'eau, la tension superficielle de celle-ci (la surface de l'eau) subit l'évolution indiquée par la figure ci –dessus (**Figure (54)**). Cet aspect est dû à ce que la substance tensio – active se répand beaucoup plus vite en surface qu'en profondeur. Il en résulte une baisse immédiate très importante de la tension superficielle, contrairement de l'étalement en surface ; puis, au fur et à mesure que le corps diffue en profondeur pour atteindre l'état d'équilibre, la tension superficielle remonte progressivement. Ce phénomène n'est observable que si la redissolution en profondeur est possible, ce qui n'est pas le cas toujours, notamment pour les protéines.

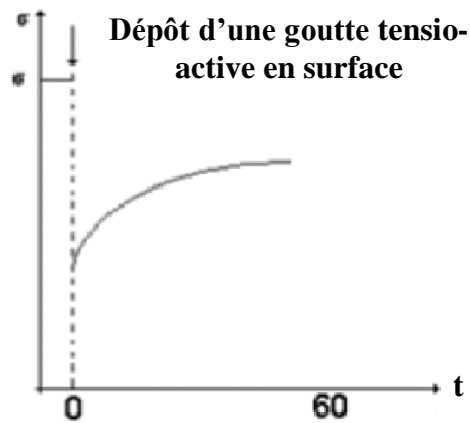


Figure (54) : Evolution de la tension superficielle après le dépôt d'une goutte concentrée de tensio-active sur la surface de l'eau.

- ✓ **Deux conséquences importantes :** en physique des surfaces, la propreté doit être extrêmement rigoureuse puisque des traces infimes de certaines impuretés, corps gras notamment, peuvent modifier de façon importante la tension superficielle. Enfin des précautions toutes spéciales doivent être prises lors de la mesure de la tension superficielle de ces solutions, et toutes les techniques de mesure ne sont pas convenables.

III.4.4. Concentration micellaire critique CMC :

C'est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, et la surface du liquide devient saturée, autrement dit, c'est la concentration à laquelle les molécules tensioactives forment des micelles en solution. Elle représente une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution. L'incidence de cette saturation est l'agrégation des tensioactifs en structures sphériques, soit en micelles, voire encore en vésicules à l'instar des liposomes.

En dessous de la CMC, le tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution. Lorsqu'on augmente la quantité de tensioactif, sa concentration augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite : la CMC. À partir de cette dernière le tensioactif ajouté forme des micelles sphériques. Les micelles peuvent ne pas être purement sphériques et on se place dans l'hypothèse où la température de Krafft est atteinte. La CMC est donc la concentration totale en tensioactif pour laquelle un nombre constant et petit de molécules de surfactant sont sous forme agrégées,

Il existe des manières pour définir cette concentration, si on représente par exemple l'évolution d'une propriété en fonction de cette concentration de tensioactif en solution, les

tangentes avant et après la CMC se coupent. Selon la géométrie des molécules de surfactant et leur environnement, il peut y avoir une deuxième et une troisième concentration critique. À la CMC 2 l'agrégation se fait sous forme de cylindres allongés et à la CMC 3 ces derniers s'empilent pour former des lamelles.

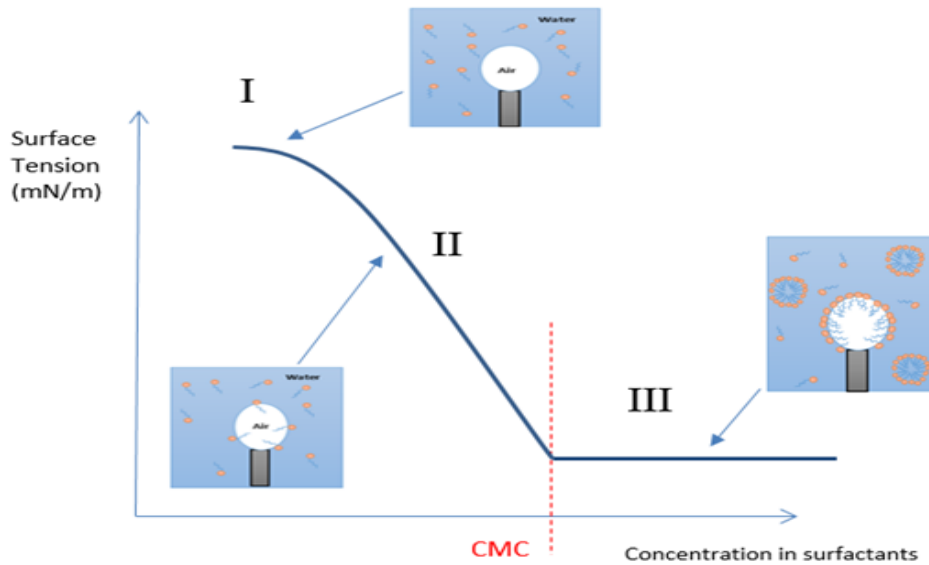
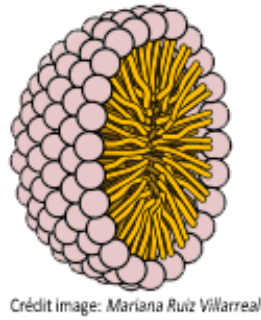


Figure (55) : Courbe théorique de la CMC d'un tensioactif.

À partir de la courbe dessinée au-dessus (**Figure (55)**), et pour la région I, on observe une chute rapide de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration du tensioactif. Le nombre de molécules tensioactives augmente à l'interface. Cette situation est due au fait qu'à l'interface eau-air, la chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) se trouve dans un environnement plus favorable comparativement à l'intérieur de la phase aqueuse où elle est entourée de molécules d'eau, hydrophiles.

Dans la région II et à partir d'une concentration seuil, concentration micellaire critique, l'interface est complètement saturée par les tensioactifs et la tension interfaciale diminue de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse.

Dans la région III, la phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs, afin de minimiser les interactions hydrophobe-hydrophile, forment des agrégats comme les micelles (**Figures (56 et 57)**).



Crédit image: Mariana Ruiz Villarreal

Figure (56) : Micelle

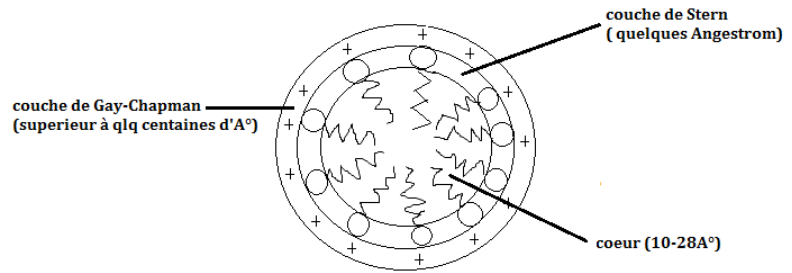


Figure (57) : Les dimensions d'une micelle

Par ailleurs, dans cette région on remarque que la tension superficielle ne varie plus avec la concentration des tensioactifs. Il y'a lieu d'indiquer également que la valeur de la CMC d'un tensioactif donné, est intimement liée au groupe fonctionnel (taille, contre-ion ...), aux caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée (longueur, ramification ...), à la présence ou non de sel, et à la température. En effet, des relations empiriques ont été développées pour exprimer l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, et le groupe fonctionnel sur la valeur de la CMC, qui indiquent explicitement que la CMC est dépendante du caractère hydrophile-lipophile des tensioactifs, ainsi, l'ajout de sel (augmentation de force ionique) dans le milieu écranté les charges d'un tensioactif ionique et la micellisation survient plus tôt (diminution de la CMC). Si l'un de ces facteurs est changé, la CMC pourrait être modifiée.

Notons que la CMC est l'un des premiers facteurs que l'industrie prendra en compte pour régler le problème économique et écologique avec une concentration minimale pour une efficacité maximale.

Notons aussi : que la forme géométrique d'une micelle peut être prédite empiriquement par le paramètre d'empilement (**Figure (58)**), qu'on donne sans démonstration, soit :

$$\phi = v/a \cdot L \quad [67]$$

Avec a : est l'aire occupée par la partie polaire

L : étant la longueur maximale de la chaîne hydrocarbonée et v représente le volume occupé par toute la molécule tensioactive.

- Si $\phi < 1/3$: alors les tensioactifs forment des micelles sphériques.
- Si $\phi < 1/2$: alors les tensioactifs forment des micelles cylindriques.
- Si $\phi < 1$: alors les tensioactifs forment des micelles lamellaires.

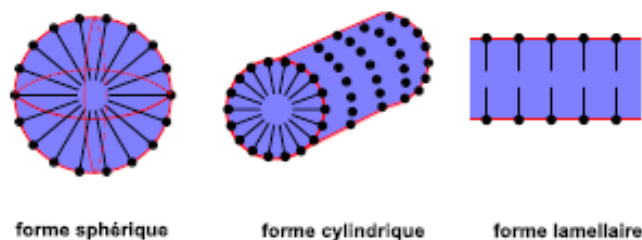


Figure (58) : Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement

III.4.5. Température de Krafft :

La présence de solutés affecte le comportement des tensioactifs ioniques tandis que la température affecte plus particulièrement les tensioactifs non ioniques. La température est un facteur influençant le comportement des tensioactifs. Généralement, la température influence positivement la solubilité des molécules tensioactives, en dessous d'un certain seuil ils ne solubilisent pas et le produit reste inefficace.

La température de Krafft peut être définie comme étant la température critique à laquelle les molécules tensioactives forment des micelles en solution. La température a également un effet sur la solubilisation des tensioactifs ioniques en solution. Lorsque la température augmente, la solubilité des tensioactifs ioniques a tendance à augmenter lentement.

A partir d'une certaine température, appelée température de Krafft, on observe que la solubilité augmente très rapidement. Ceci indique que le mode de solubilisation du tensioactif change à la température de Krafft, on passe d'une solubilisation monomoléculaire à une solubilisation micellaire.

La température de Krafft correspond au point où la solubilité du tensioactif atteint la CMC. En dessous de la température de Krafft, le tensioactif n'est pas assez soluble pour qu'il soit en concentration suffisante pour former des micelles.

La température de Krafft est dépendante de tous les effets qui peuvent affecter la CMC d'un tensioactif (longueur des chaînes, polarité ...). L'effet des électrolytes sur la température de Krafft est plus difficile à interpréter car ces derniers produisent un double effet sur la CMC et sur la solubilité. Ainsi on observe que la température de Krafft augmente avec la longueur du groupe lipophile du surfactant. La nature du contre-ion intervient également. La température de Krafft est déterminée à partir de l'étude de la variation de la solubilité du tensioactif, en solution aqueuse, en fonction de l'augmentation de la température.

Un exemple de cette variation est donné pour le Dodécylsulfate de Sodium ou simplement, le SDS (**Figure (59)**).

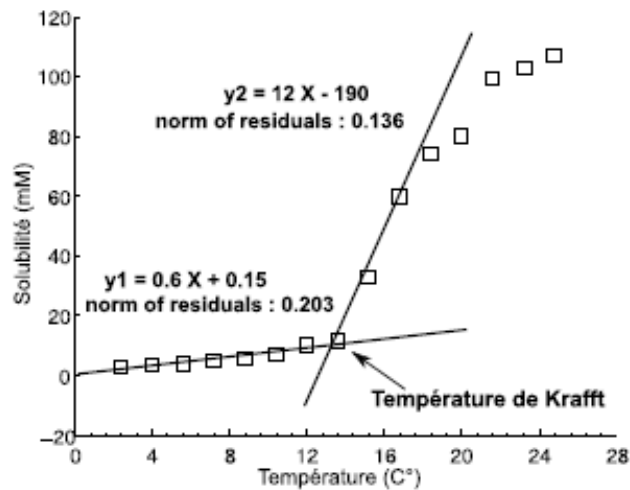


Figure (59) : Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium

Compte tenu de cette évolution, on observe que la solubilité augmente lentement au début, voir la première pente sur la courbe. Puis on remarque un changement brusque de la pente qui augmente, cela signifie un accroissement de la solubilité du tensioactif, voir la deuxième pente. C'est à la température de Krafft que se produit cette transition entre une faible et forte solubilité du tensioactif. Ceci s'explique par le changement de mode de solubilisation qui passe d'une solubilisation monomoléculaire (avant la température de Krafft) à une solubilisation micellaire (après la température de Krafft). On comprend que cette température correspond au point où la solubilité du tensioactif atteint sa CMC.

IV. Phénomène d'adsorption et catalyse hétérogène :

IV.1. Définition de la catalyse hétérogène :

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible, sans modifier son enthalpie libre de réaction. Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction.

Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment son ΔG° , variation d'enthalpie libre standard. Il ne modifie donc pas la position des équilibres

qu'il aide à réaliser. L'énergie totale d'activation de la réaction catalysée est plus faible que celle de la réaction spontanée.

Exemple 1 : synthèse de l'ammoniac :



Cet équilibre est caractérisé par :

$$\Delta G^0 \text{ (en kJ)} = - 97 + 0,205 T \quad [68]$$

T désignant la température thermodynamique (en kelvins).

La réaction est pratiquement irréalisable en l'absence de catalyseur, tandis qu'en présence d'un **catalyseur au fer**, on peut atteindre un rendement proche de celui prévu par la thermodynamique (41,6 % d'ammoniac présent à l'équilibre à 700 K sous une pression totale de 30 MPa).

En générale, on peut définir un catalyseur comme étant une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière. Il participe directement à la réaction, et contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits. Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée, il ne subit aucun changement permanent durant la réaction.

Le catalyseur agit en fin de compte uniquement sur la cinétique : Il remplace une étape de faible constante de vitesse (réaction lente) par des étapes de constantes de vitesse plus élevées (réactions rapides)

Note : la catalyse est dite homogène si le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, en solution (dans l'eau ou dans un solvant) ou gazeux. Par contre, la catalyse est dite hétérogène, si le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes.

IV.2. Phénomène d'adsorption :

IV.2. 1. Définition :

Historiquement, ce sont les égyptiens, 3750 ans avant JC, qui ont expérimenté la science de l'adsorption mais c'est finalement en 1773 que Scheele et Fontana décrivent les premières expériences d'adsorption de gaz par le charbon de bois.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide,

liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption phénomène de profondeur ou de volume.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel. Ils sont dus à des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse se trouvant en contact du solide.

L'adsorption par un solide peut donc être définie aussi comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme «Surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celles où elles constituent des mélanges.

En général l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/ solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé «adsorbant »: le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé «adsorbat».

La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

IV.2.2. Différents types d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

IV.2.2.1. Adsorption chimique :

La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation de dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. Ainsi plus de chaleur est libérée. Lorsque la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10 à 100 k.cal et plus par mole de gaz), on a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée.

En général l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La chimisorption est responsable de la présence constante de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) à la surface des solides. Il en résulte de grandes difficultés expérimentales pour la préparation et l'étude des surfaces propres : sous une pression de 1 milliardième d'atmosphère, il peut suffire de quelques secondes pour que la surface soit contaminée par une couche chimisorbée ; cela explique la nécessité de pressions des milliers de fois plus faibles (ultravide). Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de permettre de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité et de la spécificité des catalyseurs solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique.

IV.2.2.2. Adsorption physique :

L'adsorption physique se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van der Waals lient la molécule qui s'adsorbe à la surface du substrat. La chaleur développée est du même ordre que celle qu'on observe dans la liquéfaction des gaz. Ces forces ne détruisent par l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles.

La physisorption est normalement un processus instantané même aux températures basses : elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. Il met en jeu des chaleurs qui rapportées à une mole de gaz sont généralement comprises entre 2 et 6 kcal.

Le phénomène de physisorption est non-spécifique. Tout solide a une certaine affinité pour tout gaz ou liquide. La nature des liaisons dans l'adsorption physique est du type de «Van der Waals ». L'adsorption des molécules d'un liquide sur la surface d'un solide provoque la formation à la surface de solide soit une couche monomoléculaire, soit une couche polymoléculaire.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide.

L'adsorption physique nette met en jeu aucune activation et est donc rapide par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

La physisorption sur les solides est fréquemment mise à profit pour la séparation et la purification des gaz ou la séparation de solutés dans les liquides. On utilise le plus souvent les charbons actifs, mais on dispose aussi d'adsorbants comportant des pores de dimensions moléculaires (comme les zéolites) qui leur confèrent une certaine sélectivité en fonction de la taille et de la forme des molécules. L'analyse chromatographique est basée sur les temps de séjour différents à l'état adsorbé des molécules d'un mélange gazeux ou liquide au cours de sa progression le long d'un adsorbant. La physisorption est enfin la seule méthode dont on dispose pratiquement pour mesurer l'aire des solides poreux ou pulvérulents (catalyseurs, pigments...).

Tableau(3) : les différentes caractéristiques de la physisorption et la chimisorption :

Physisorption	Chimisorption
<ul style="list-style-type: none">• interactions faibles (Van der-Waals)• T basse• $\Delta H < 40 \text{kJ.mol}^{-1}$• adsorption multicouches• E_a faible \rightarrow rapide• processus nonspécifique• réversible	<ul style="list-style-type: none">• interactions fortes (liaisons chimiques)• T élevée• $40 \text{kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 800 \text{kJ.mol}^{-1}$• adsorption monocouche• E_a élevée \rightarrow lente• processus spécifique• réversible à haute T seulement

IV.2.3. Facteurs Influençant l'équilibre d'adsorption :

On peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de facteurs divers sur l'équilibre de l'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé :

IV.2.3.1. Nature du soluté :

L'adsorption d'un soluté sur un solide est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile.

IV.2.3.2. Caractéristiques de l'adsorbant :

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon. Par traitement chimique des adsorbants, KARANFIL et KILDUFF ont augmenté l'acidité de la surface du charbon ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la

surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon.

IV.2.3.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduite, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable.

IV.2.3.4. Présence de co-adsorbats :

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toutefois la présence de co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes:

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

IV.2.4. Isothermes d'adsorption gaz/solide –gaz/liquide :

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption » (**Figure (60)**).

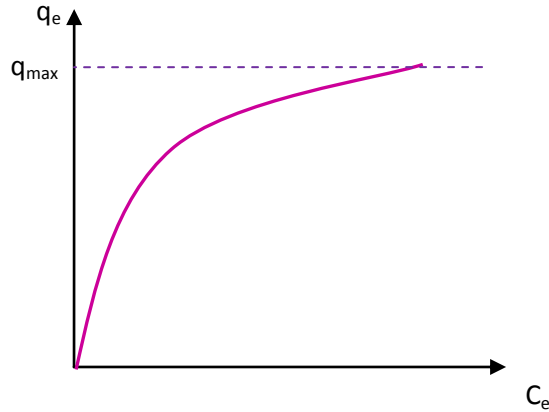


Figure (60) : Allure générale d'une isotherme d'adsorption

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

La manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquides est de modifier leur tension superficielle. Bien que les phénomènes fondamentaux soient les mêmes, l'adsorption se manifeste différemment sur les solides et sur les liquides ; les méthodes d'étude et les domaines d'application sont différents et justifient des traitements distincts.

IV.2.4.1.L'adsorption dans un milieu aqueux :

Dans les liquides, l'adsorption joue un rôle déterminant dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes). Ces propriétés sont mises à profit dans l'industrie des détergents.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/L) dans la solution et à la température constante.

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont :

- Régime statique (batch équilibration): qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'au atteindre l'équilibre, ensuite une centrifugation de cette suspension.
- Régime dynamique (flow équilibration): dans ce cas, on mesure après passage de liquide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad [69]$$

m : masse du solide (g)

C_i : concentration initiale du soluté (mg/L)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

V : volume de la solution (L).

Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S suivant la classification de Giles.

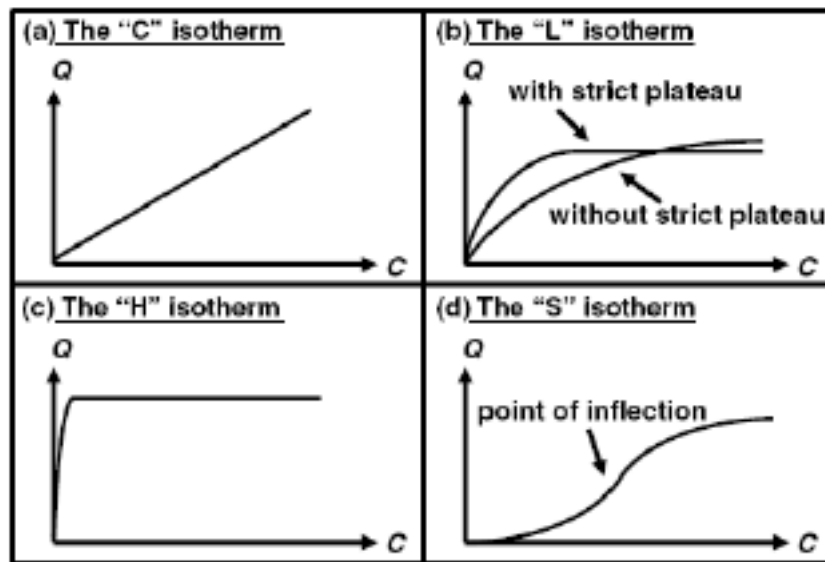


Figure (61) : Les quatre types d'isothermes(d'après GILES et al)

Plusieurs auteurs, dont GILES et al. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (**Figure (61)**) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

IV.2.4.2.L'adsorption d'un gaz par un solide :

L'adsorption joue un rôle important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces de solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance des cristaux, par migration de molécules à l'état adsorbé. Enfin, l'étude des domaines d'existence et de la structure des phases bidimensionnels.

L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant (on parle alors de la **quantité adsorbée**) dépend de :

- l'étendue de l'interface ;
- la pression du gaz ;
- la température.

Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, on peut dire que la substance adsorbable est en équilibre entre la phase gazeuse et la « phase adsorbée ». À une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé **isotherme d'adsorption**, elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est habituellement représentée sous une forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante, à la température considérée. Le rapport de ces deux pressions, noté p/p_0 , est appelé **pression relative d'équilibre** (ici la pression de référence p_0 est prise égale à la pression de vapeur saturante).

Note :

Cette représentation est conforme aux recommandations de l'IUPAC, mais il est encore fréquent de trouver les quantités adsorbées exprimées, selon l'appareillage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption, en termes de masses ou de volumes de **gaz** rapportés aux conditions normales de température et de pression (conditions NTP).

Selon le couple adsorbant-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure, il existe 6 types d'isothermes classées par l'IUPAC (**Figure (62)**):

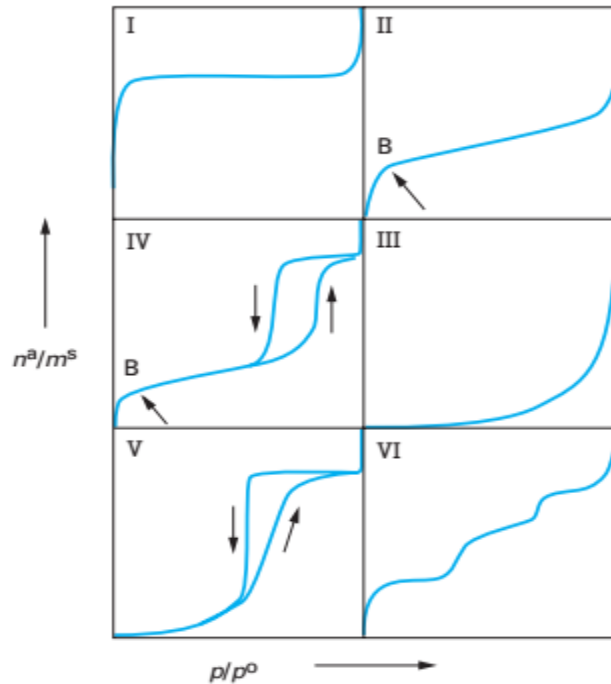


Figure (62) : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC

- L'isotherme d'adsorption du **type I** :est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des **micropores qui se remplissent** à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible
- L'isotherme d'adsorption du **type II**: est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une **adsorption multimoléculaire**.
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et V aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observé dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

IV.2.5. Adsorption sur les liquides :

La manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquides est de modifier leur tension superficielle. La surface d'un liquide est, par nature, homogène ; mais sa forme ou son étendue sont facilement modifiées sous l'action de contraintes. La résistance qu'elle oppose est une mesure de la tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle, dont les manifestations pratiques sont extrêmement variées.

Les différents comportements d'une substance au contact de la surface d'un liquide présentent des analogies intéressantes avec les situations rencontrées sur les solides lorsque la substance est insoluble dans le liquide. Ce sont, par exemple, des composés organiques insolubles dans l'eau, de masse molaire assez grande et non volatils. On peut en déposer de très faibles quantités à la surface de l'eau à partir de solutions diluées dans un solvant volatil. On observe alors, suivant la nature de la goutte déposée, un des trois comportements typiques suivants :

- elle reste entièrement sous forme de lentille à la surface, sans étalement ;
- elle s'étale sur toute la surface en un film mince, suffisamment épais pourtant pour montrer souvent des couleurs d'interférence ;
- ou bien elle laisse une petite partie du liquide s'étendre sous forme d'une couche monomoléculaire dense, l'excès restant sous forme de lentille.

Le premier cas traduit une forte cohésion des molécules du liquide par rapport à leur interaction avec la surface de l'eau. Celle-ci peut, tout au plus, être recouverte par une couche diluée de molécules mobiles d'adsorbat, analogue à un gaz 2 D. La lentille est d'autant plus aplatie qu'elle est sollicitée radialement à sa périphérie par les molécules d'eau et que sa tension superficielle, qui tend à lui donner une forme sphérique, est moins forte. On observe

cette évolution en passant des hydrocarbures lourds (huile de paraffine) à de plus légers (essence).

Cette situation est analogue à celle de l'adsorption d'un gaz sur un solide, lorsque, à la pression P_0 en équilibre avec la phase 3 D de l'adsorbat, la couche adsorbée n'est encore constituée que d'un gaz 2 D.

IV.2.6. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption :

La constante de Langmuir peut être exprimée d'après D_0 par l'expression suivante :

$$K = K_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad [70]$$

Où Q représente la chaleur d'adsorption, k_{∞} la constante de Langmuir à la température absolue, la chaleur d'adsorption Q peut être déterminée à partir de la pente de la courbe $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$. C'est une indication du degré d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si le système étudié suit bien l'isotherme de Langmuir, l'étude de l'adsorption à différentes températures permet d'accéder à Q en multipliant la pente obtenue par R .

En générale, à partir d'isothermes d'adsorption à différentes températures, on peut déduire par une relation thermodynamique simple la variation d'énergie des molécules lors de leur passage de l'état gazeux à l'état adsorbé. On constate qu'en règle générale l'adsorption est exothermique (libérant la chaleur d'adsorption). D'après la règle de Le Châtelier, la quantité adsorbée à l'équilibre doit donc croître avec l'abaissement de la température ou avec l'augmentation de la pression. Dans certains cas, la quantité adsorbée est limitée et plus faible à basse température, lorsqu'on atteint les conditions de condensation massive de l'adsorbat, c'est-à-dire sa pression de vapeur.

IV.2.7. Les applications de L'adsorption :

Les applications sont multiples. On cite à titre d'exemple :

- ✓ le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles ;
- ✓ la décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc ;
- ✓ la décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales ;
- ✓ l'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires ;
- ✓ purification de divers produits pétroliers ;
- ✓ élimination des métaux lourds.

IV.2.8. Les adsorbants :

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

IV.2.8.1. Structure poreuse d'un adsorbant :

Les adsorbants présentent une texture poreuse extrêmement variée, cette texture poreuse varie avec la nature de la matière de départ et dépend également du mode d'activation.

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon sont inférieurs à 2 nm,
- Les mésopores dont le rayon sont compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le rayon sont supérieurs à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau(4) : Répartition des pores d'un adsorbant selon la classification d'IUPAC.

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6400	400 - 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,120	2 0- 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

IV.2.8.2. Applications et intérêt d'étude :

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide. On peut écrire : $N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$.

Les solides divisés, soit pulvérulents ou poreux, qui se trouvent tels quels dans la nature, y ont un rôle important dans les équilibres ou phénomènes naturels. D'autres sont utilisés et exploités par l'homme depuis la nuit des temps. Leur application pratique leur mérite alors le nom de « matériaux » divisés. D'autres enfin sont inventés ou synthétisés chaque année pour résoudre des défis technologiques ou participer à la protection de l'environnement.

Le solide divisé le plus connu est tout simplement le sol. Son aire superficielle et sa porosité déterminent en grande partie sa capacité de rétention non seulement d'eau mais aussi de substances fertilisantes, désherbantes, phytosanitaires ou encore toxiques (métaux lourds, éventuellement radioactifs). Les sables, dans leur forme la plus divisée, sont capables de rester en suspension dans l'air (ils constituent alors un aérosol de poussière) et d'être ainsi transportés sur des milliers de kilomètres, avant d'être précipités au sol par les pluies.

Aujourd'hui, les chercheurs inventent des adsorbants nouveaux que ils on ajuste le mieux possible (en granulométrie, en taille de pores, en fonctions chimiques superficielles) aux applications visées dont nous ne citerons que certaines :

- abaissement de la pression de stockage du gaz naturel (afin d'alléger les bouteilles et de permettre leur utilisation sur véhicules propulsés au gaz naturel) ;
- purification et recyclage de l'atmosphère des avions ;
- rétention et réemploi des vapeurs d'essence dégagées par les réservoirs de voiture ;
- rétention et réemploi des vapeurs de solvants à la sortie des tunnels de peinture ;
- réhabilitation de sols souillés par des métaux lourds ;
- séparation des gaz de l'air à la température ambiante, sans besoin de température cryogénique (les tailles très voisines des molécules de diazote et de dioxygène nécessitent un ajustement très fin de la texture poreuse et des propriétés superficielles) ;
- stockage puis relargage progressif de principes actifs médicamenteux, pour assurer une concentration constante dans l'organisme malgré des prises de médicaments très espacées ;
- réalisation de machines frigorifiques solaires exploitant le caractère fortement endothermique de la désorption de vapeur d'eau ou d'alcool et utilisables pour le stockage

de vaccins en pays désertique.

IV.3.Méthodesmesures (Mesure expérimentale) :

Pour connaître la quantité adsorbée, le plus facile est de mesurer soit la quantité d'adsorbat qui disparaît de la phase gazeuse, soit l'accroissement de masse de l'adsorbant. Pour un couple adsorbant-adsorbat donné, cette quantité dépend de la température et de la pression, et on représente des isothermes d'adsorption en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression à température constante. D'autre part, la nature, l'état et la quantité des molécules adsorbées peuvent être étudiés actuellement par des méthodes analytiques très fines et très élaborées.

Les méthodes diffèrent suivant que l'on étudie l'adsorption en phase gazeuse ou en solution, notons qu'il faut être à l'équilibre, pour mesurer les deux paramètres, la quantité adsorbées et la concentration ou la pression partielle d'adsorbats, et sous contrôle précise de température lors de mesure.

Deux méthodes de mesure largement utilisées pour la phase gazeuse, la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique, chacune d'elles présentent des avantages et inconvénients. Le but est de fournir une isotherme d'adsorption, couvrant une gamme de pression de 0,1 à 12 MPa, à 77K et à température ambiante, avec une masse idéale de 100 mg. L'imprécision de la mesure augmentant avec une masse inférieure de cette dernière, qui permet une précision de 0,1 % d'adsorption.

IV.3.1.La méthode gravimétrique :

La méthode gravimétrique mesure directement l'augmentation de la masse de l'échantillon causée par l'adsorption, à l'aide d'une microbalance (**Figure (63)**). De plus, elle permet un vide poussé, jusqu'à 10^{-6} Torr et une température de dégazage allant jusqu'à 575°C.

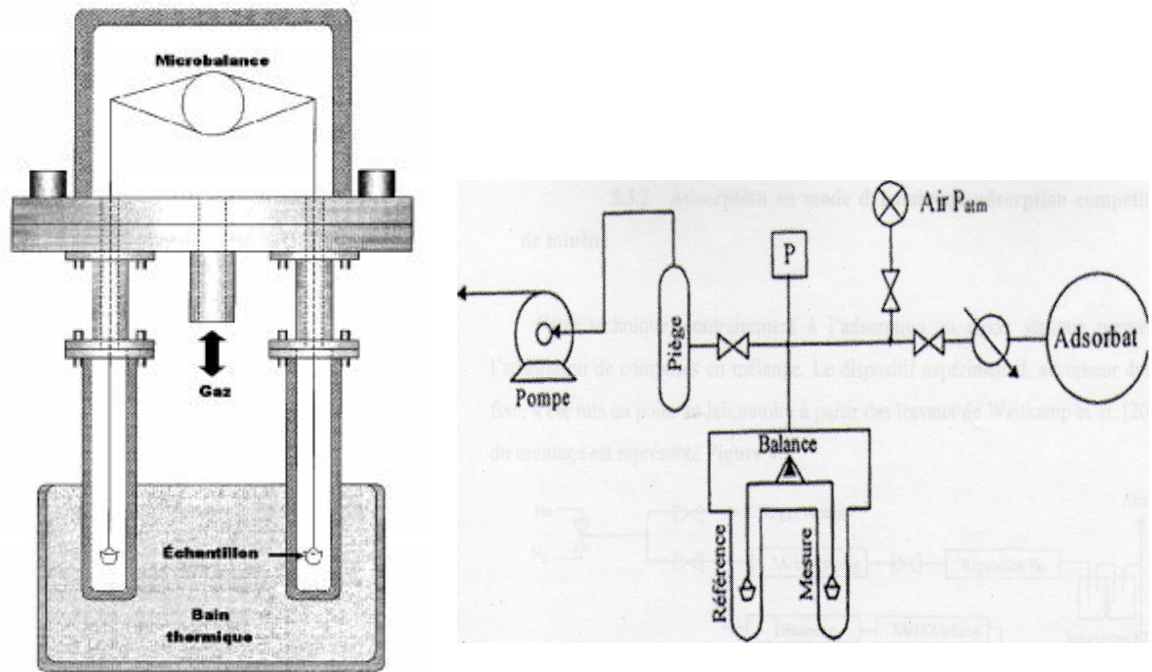


Figure (63) : Schéma simplifiées du montage et de la microbalance

IV.3.2.La manométrie (la méthode volumétrique):

Cette méthode est utilisée pour la phase gazeuse, très souvent, les analyses sont effectuées à la température de 77 K, c'est la température de l'azote liquide qui est le gaz le plus utilisé comme adsorbable. Il faut alors tenir compte, dans ce cas précis, des gradients de température pouvant exister le long de la cellule (**Figure (64)**).

La première étape est de nettoyer la surface adsorbante de l'échantillon afin d'éliminer toutes les impuretés adsorbées, cette étape appelée dégazage se fait en mettant l'échantillon sous un vide poussé (10^{-6} mmHg) avec le cas échéant un chauffage modéré de l'échantillon.

Le principe de la mesure de la quantité du gaz adsorbée par le solide est basé sur le calcul de la différence de pression avant (P_i) et après (P_f). Le nombre de moles est calculé par l'équation des gaz parfaits : $P V = n R T$.

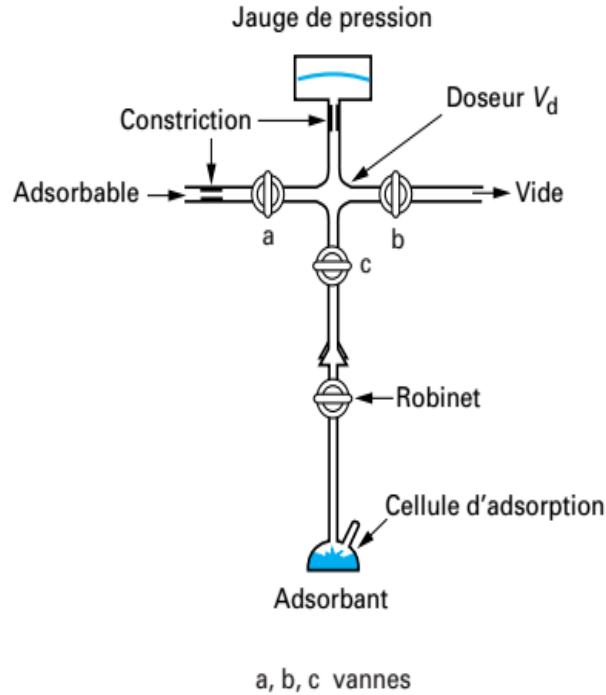


Figure (64) : Schéma d'un appareil de manométrie d'adsorption

La mesure proprement dite s'effectue comme suit (**Figure (65)**):

- l'échantillon de volume V_{ech} est mis dans une cellule de volume V_0 sous vide et un autre volume V_1 est rempli avec une pression P_1 d'adsorbat ;
- on ouvre la vanne entre les deux cellules et on laisse la pression s'équilibrer, s'il y a adsorption la pression et la quantité de matière adsorbée est proportionnelle à la différence de pression observée.

Cette méthode a l'avantage important de permettre le calcul des deux grandeurs désirées avec une seule mesure de pression. Elle est aussi facilement automatisable.

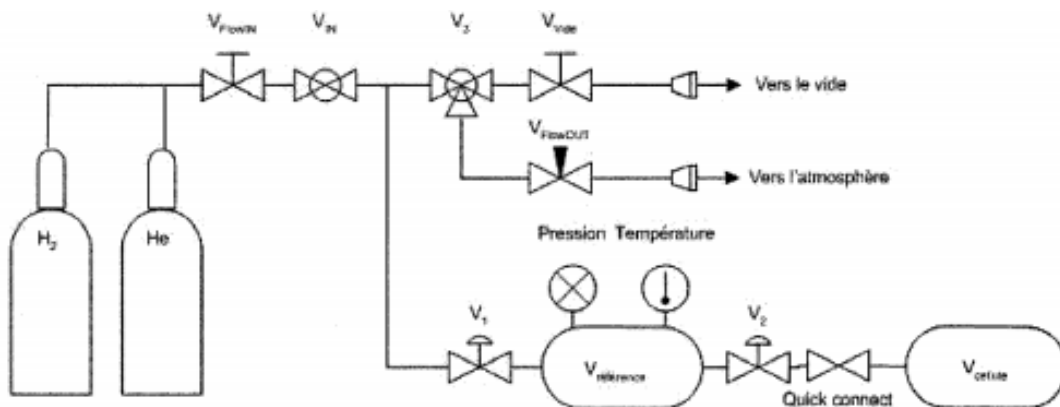


Figure (65) : Schéma de la tuyauterie de montage volumétrique

IV.3.3. Isothermes d'adsorption en solution :

Dans cette méthode, les mesures sont réalisées au moyen de mettre en contact une masse m_{ech} d'adsorbant avec un volume V d'une solution d'adsorbat à la concentration initiale C_{Ads0} , l'adsorption va provoquer une diminution de cette concentration. Lorsque l'équilibre est atteint, il faut donc séparer le solide de la solution libre communément appelé le surnageant, et mesurer sa concentration en adsorbat C_{Ads} .

La quantité adsorbée est :

$$n_{Ads} = V. (C_{Ads0} - C_{Ads}) \quad [71]$$

Comme indiqué plus haut, il est en général nécessaire de faire au préalable une étude cinétique de l'adsorption pour établir le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. D'autre part, il existe un effet de matrice puisque les autres espèces présentes dans le milieu peuvent aussi s'adsorber sur le solide, on étudie donc la compétition entre les différents adsorbats présents.

Les techniques les plus utilisées pour mesurer les concentrations sont les suivantes : la colorimétrie, l'acidimétrie et l'iodométrie.

Remarque : il faut éviter d'utiliser la méthode d'adsorption en solution dans le cas des corps microporeux pour lesquels la molécule, en général de grosse taille, ne pénètre pas ou difficilement dans les pores ; de même pour les corps mésoporeux à grande surface où l'équilibre d'adsorption pourrait être très lent à se réaliser.

On doit se méfier également de la compétition d'adsorption entre le soluté et l'adsorbat ; une confrontation du résultat, dans la mesure où elle est possible, avec une mesure d'adsorption d'azote est souhaitable.

IV.4. Isothermes d'adsorption :

L'adsorption physique du diazote à sa température normale de liquéfaction est couramment utilisée pour décrire la texture des matériaux divisés en termes d'aire spécifique et de distribution de taille de pores.

Cette analyse est grandement facilitée par l'existence d'appareils commercialisés permettant d'obtenir automatiquement des isothermes d'adsorption-désorption avec une très grande résolution. Par ailleurs, les logiciels disponibles permettent d'appliquer facilement toutes les théories possibles aux résultats obtenus expérimentalement : cela peut laisser croire qu'il est possible de caractériser la texture des matériaux avec une très grande certitude.

Disons simplement que l'adsorption physique des gaz est un excellent outil de caractérisation des nanomatériaux qui peut donner, non pas des valeurs exactes, mais des ordres de grandeur utiles pour prévoir les propriétés des matériaux étudiés.

La meilleure vérification des résultats obtenus à partir de l'adsorption physique consiste à utiliser d'autres méthodes de caractérisation, reposant sur des phénomènes physiques différents et donc sur des hypothèses différentes.

L'objectif d'étude des isothermes d'adsorption est de relier ces derniers avec les propriétés caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat :

- La nature de l'interaction adsorbat-adsorbant, quantification de l'énergie d'interaction ;
- Les propriétés de la phase adsorbée : densité, arrangement des molécules ;
- La texture de l'adsorbat: surface spécifique, volume poreux, taille et forme des pores.

De très nombreuses équations et modèles ont été créés depuis le début du xx^e siècle pour accéder à ces informations.

La difficulté est que pour un matériau donné, il peut y avoir différents types de phénomènes qui interviennent. Les différentes approches possibles sont les suivantes :

- la comparaison avec des isothermes de référence obtenue sur des matériaux modèles ;
- la simplification à un type d'interaction, ce qui permet de ramener tout ou partie de l'isotherme à un seul phénomène physique ;

Depuis la fin du XXe siècle, une autre approche consiste à construire un modèle atomique du matériau et à calculer l'isotherme que l'on devrait obtenir. La comparaison avec les isothermes expérimentales permet de valider le modèle.

IV.4.1. Isotherme de Freundlich (1909) :

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites.

L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [72]$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

On remplace les concentrations par les pressions lorsqu'on passe à la phase gazeuse, la quantité adsorbée est fonction de la pression relative à la puissance $1/n$ (**Figure(66.a)**) jusqu'à la formation complète de la monocouche :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/n} \text{ avec } n > 1 \quad [74]$$

Tel que :

q_{ads} : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

P/P_0 : La pression relative.

q_m : quantité adsorbée maximale (mg/g)

n constante expérimentale positive.

On vérifie la loi précédente en portant $\ln q_{ads}$ en fonction de $\ln p/p_0$ (figure ci-dessous(**66.b**)).

L'extrapolation à abscisse nulle donne $\ln q_m$.

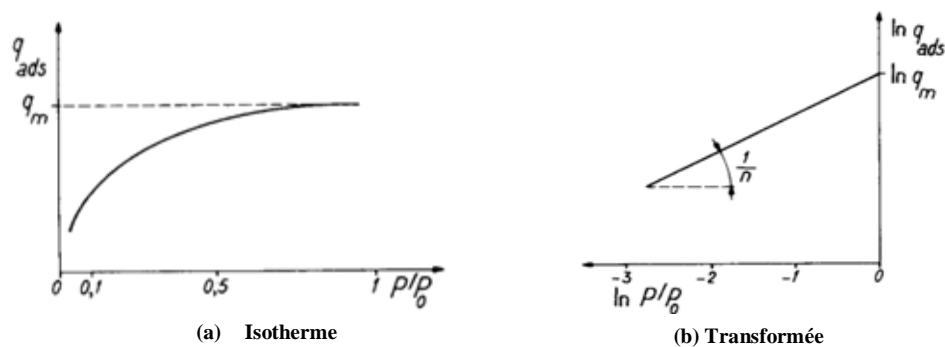


Figure (66) : Représentation de l'équation de Freundlich

Ce modèle est très utilisé dans le cas de probabilité d'adsorption infinie. Il est très employé pour le système liquide-solution

IV.4.2. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir, élaborée pour la chimisorption, est à la base de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. C'est à Langmuir qu'il faut attribuer le concept de couche monomoléculaire, qu'il élabora à partir de l'adsorption chimique.

Langmuir considère que, à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent

réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées : l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement.

À partir de la théorie cinétique des gaz, Langmuir propose sa célèbre équation indiquant que la fraction de sites recouverts θ varie avec la pression de la phase gazeuse p selon la relation :

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \quad [75]$$

Avec :

θ : Rapport du nombre de molécules adsorbées N_a , à la température T , et du nombre de sites d'adsorption N_s .

b : Constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption E caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

La représentation graphique de θ en fonction de p , appelée isotherme de Langmuir (**Figure (67)**), montre que l'adsorption s'arrête ($\theta = 1$) à partir d'une certaine valeur de la pression pour laquelle on considère que tous les atomes superficiels sont recouverts d'une couche appelée monomoléculaire et ne sont plus utilisables pour une adsorption ultérieure.

Cette isotherme de Langmuir ne doit pas être confondue avec une isotherme d'adsorption physique du type I qui a la même allure mais ne correspond pas au même phénomène.

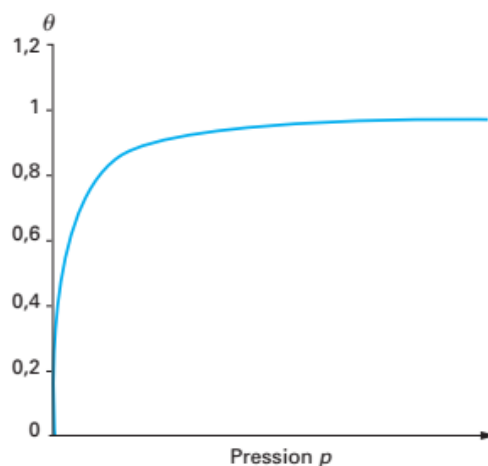


Figure (67) : Isotherme d'adsorption de Langmuir

Langmuir part de l'hypothèse que, si une seule monocouche est susceptible de se former (**Figure (68)**), la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la fois à la surface non recouverte par les molécules S ($1 - \theta$) et à la pression relative p/p_0 ; de même, la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface recouverte $S\theta$.

θ représentant la fraction de surface adsorbée : $\theta = q_{ads} / q_m$.

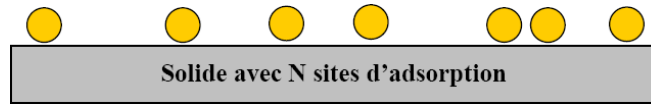


Figure (68) : Modèle d'adsorption en monocouche

À l'équilibre, on a :

$$\frac{P}{P_0} \cdot S \cdot (1 - \theta) = b \cdot S \cdot \theta \quad [76]$$

Avec : q_m : quantité adsorbée à la monocouche, qui correspond sur l'isotherme à la quantité adsorbée à la pression relative monomoléculaire $(p/p_0)_m$.

q_{ads} : la quantité adsorbée, a et b étant des coefficients, soit :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \frac{(a/b)(P/P_0)}{1 + (a/b)(P/P_0)} \quad [77]$$

À basse pression relative ($p/p_0 \ll 1$), on retrouve la loi de Henry; q_{ads} est alors proportionnel à la pression relative.

À pression élevée ($p/p_0 > 0,5$), q_{ads} tend vers q_m , ce qui permet d'atteindre la surface spécifique. On s'assure de la validité de cette loi en vérifiant la linéarité de la transformée

(Figure (69)) :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{\frac{a}{b} q_m \frac{P}{P_0}} + \frac{1}{q_m} \quad [78]$$

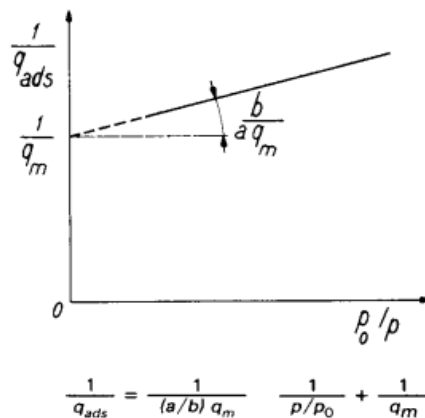


Figure (69) : Linéarisation de l'équation de Langmuir

La valeur de q_m est obtenue par extrapolation à abscisse nulle ; l'ordonnée à l'origine est alors égale à $1/q_m$.

Remarque : cette équation d'adsorption se rencontre quelquefois dans l'adsorption de gaz et très souvent dans les cas d'adsorption de molécules en solution ; on remplace alors la pression relative par la concentration.

L'isotherme de Langmuir peut être représentée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{Q_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [79]$$

La forme linéaire de cette équation sera écrite :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad [80]$$

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_o) \quad [81]$$

Avec :

C_o : la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

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

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

IV.4.3. Théorie de BET :

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller, s'appuyèrent sur la théorie de Langmuir pour tenter de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique du type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire.

Ils considèrent que, en présence d'une substance adsorbable, la surface A de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces $S_0, S_1, S_2, S_3 \dots$ etc, sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3, etc. couches de molécules (**Figure (70)**).

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées, et conduit à une notion statistique de la couche monomoléculaire.

Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant ; absence d'interactions entre les molécules adsorbées).

Ils considèrent que, pour chaque pression d'équilibre p , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte s_0/A et la fraction de surface recouverte s_1/A , entre la fraction s_1/A et la fraction s_2/A , etc.

Enfin, ils supposent que, à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E_2 est égale à l'énergie de liquéfaction ; ils établissent ainsi une équation liant la quantité adsorbée n_a à la pression relative d'équilibre $x = p/p_0$.

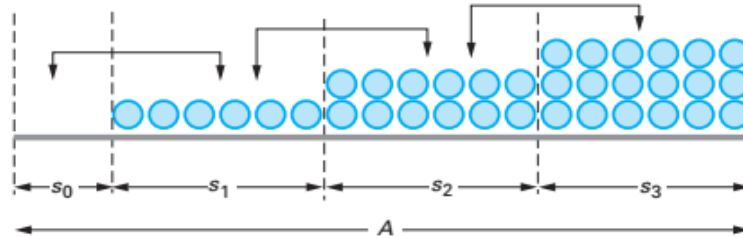


Figure (70) : Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide

Dans le cas où le nombre N de couches adsorbées a une valeur limitée, l'équation de Brunauer, Emmett et Teller s'écrit sous la forme :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{C_X}{1-X} \right) \left(\frac{1 - (N+1)X^N + NX^{N+1}}{1 + (C-1)X - CX^{N+1}} \right) \quad [82]$$

Avec :

n_m^a : Quantité de substance adsorbable nécessaire pour couvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

C : Constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_l , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R selon la relation :

$$C \approx \exp \left[\frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad [83]$$

Lorsque le nombre N de couches adsorbées tend vers l'infini, l'équation précédente se simplifie et s'écrit :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{C_X}{(1-X)(1-X+CX)} \right) \quad [84]$$

On a : $P/P_0 = X$ et $X \leq 1$

L'équation d'état de l'isotherme de B.E.T. peut se réécrire sous la forme :

$$\frac{P}{(P_0 - P)m} = \frac{1}{m_0 c} \left(1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right) \quad [85]$$

Le tracé de : $\frac{P}{(P_0 - P)m} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont donc :

- ordonnée à l'origine : $1 / m_0 C$
- pente à la droite : $C - 1 / m_0 C$

Avec : m est la masse d'adsorbant et m_0 la masse nécessaire pour la formation d'une monocouche.

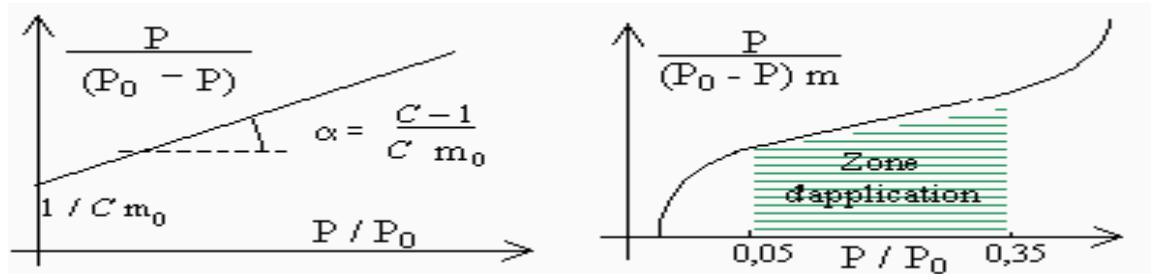


Figure (71) : Représentations linéaire et réelle de l'isotherme de B. E. T.

En réalité, on obtient généralement une bonne linéarité seulement quand la valeur de x est telle que : $0,05 < x < 0,35$ (**Figure (71)**).

À l'aide de cette ordonnée à l'origine et de la pente, on a deux équations dont les inconnues sont C et m_0 . On peut donc atteindre la connaissance de ces deux paramètres. Et puisqu'il y a proportionnalité entre la masse et le volume de gaz correspondant, que l'on peut substituer, dans les formules précédentes, m et m_0 par V et V_0 .

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{C V_0} \quad [86]$$

IV.4.4. Mesure de la surface spécifique :

L'adsorption d'un gaz par un solide peut être mise en évidence expérimentalement d'autant plus facilement que l'aire de sa surface a été multipliée par son état de division. Si un solide cubique de 1 cm d'arête est divisé en petits cubes de 10 nm, l'aire de sa surface sera de 600 m² et, si l'arête comprend une vingtaine de molécules, environ le quart des molécules du solide seront des molécules de surface. De tels états de division sont le plus souvent instables (ils sont thermodynamiquement métastables), mais on peut préparer facilement des charbons actifs dont l'aire spécifique peut être estimée à plus de 1000 m²/g. L'aptitude du charbon de bois à retenir des gaz fut reconnue il y a plus de deux siècles.

La surface spécifique désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'un objet et non sa surface apparente, et de la masse de matière de l'objet et parfois son volume apparent. On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse : en mètres carrés par kilogramme (m²/kg), l'unité SI, ou en mètres carrés par gramme (1 m²/g = 1000 m²/kg).

La surface spécifique a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces : l'adsorption, l'absorption, la catalyse, l'échange de chaleur...etc.

Plus la valeur de la surface spécifique est élevée plus l'adsorbant est efficace.

L'application du modèle BET est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique, il faut ainsi mesurer la quantité de diazote nécessaire pour avoir une monocouche de ce gaz sur la surface, calculée à l'aide de l'isotherme de B.E.T vu précédemment.

L'isotherme d'adsorption à des pressions relatives allant jusqu'à environ 0,35, c'est-à-dire à des pressions où ne peut intervenir la condensation capillaire, présente quatre domaines qui permettent chacun d'évaluer une quantité adsorbée « q_{ads} ». La connaissance de cette valeur permet alors de calculer l'aire massique, coefficient reliant la quantité adsorbée à la monocouche à la surface spécifique : la quantité q_m est déterminée par la méthode B.E.T. ; après conversion de cette quantité en nombre de molécules, il est possible d'obtenir la surface spécifique en multipliant la surface occupée par une molécule par le nombre de molécules.

Exemple : Dans le cas de l'adsorption d'azote, à la température de l'azote liquide (77,4 K), la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,20 \text{ \AA}^2$ ($16,20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$). Si q_m est exprimé en centimètre cube d'azote sorbé à température et pression normales par gramme.

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 16,20 \times 10^{-20} \times 6,023 \times 10^{23} = 4,356 q_m.$$

Si q_m est exprimé en gramme d'azote sorbé par gramme d'échantillon (méthode gravimétrique) :

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 16,20 \times 10^{-20} \times 6,023 \times 10^{23} = 3,485 \times 10^3 q_m.$$

L'aire spécifique B.E.T, notée couramment « a » ou bien « S », Lorsque la surface A du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît :

- la quantité d'adsorbable n_m^a (mol) nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ; peut être appelée **capacité monomoléculaire**;
- l'aire σ_m ($\text{m}^2/\text{molécule}$) occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

On peut alors écrire :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad [87]$$

Avec :

m^s (g) masse de l'adsorbant, et N_A constante d'Avogadro.

D'une façon plus simple, Soit :

- N_m : le nombre de molécules de gaz adsorbées par un gramme de solide pour former une couche monomoléculaire complète.

- σ_m : la surface occupée par une molécule de gaz, appelé aussi encombrement de la molécule adsorbée dans la couche, exprimée en Å^2 ou en nm^2

La surface spécifique est alors donnée par:

$$S(m^2/g) = N_m \sigma_m 10^{-20} \quad [88]$$

Or :

N_m est relié au volume V_m nécessaire pour couvrir une monocouche complète.

V_m est exprimé en cm^3 de gaz par gramme de solide et il est ramené dans des conditions normale de pression et de température.

$$N_m = \frac{V_m N_A}{V_M} \quad [89]$$

Avec

- N_A : nombre d'Avogadro
- V_M : volume molaire des gaz parfaits dans les conditions normales de Température et de pression (CNTP) ; $V_M = 22.414 \text{ L}$

On a:

$$S = n_m * A_m * N_A \quad [90]$$

D'où:

$$S(m^2/g) = \frac{V_m \sigma_m}{V_M} \quad [91]$$

La surface spécifique du solide adsorbant peut être évaluée donc par :

$$S_{BET} [m^2/g] = n_m [mol/g] \sigma_m [m^2/molécule] N_A [1/mol] \quad [92]$$

Dans cette méthode d'évaluation de la surface spécifique, les molécules adsorbées sont assimilées à des sphères de rayon r occupant l'aire σ_m sur la surface du solide intégralement recouverte d'une couche monomoléculaire.

Avec :

N_A : Est le nombre Avogadro.

σ_m : La surface occupée par une molécule de gaz en Å^2 ou en nm^2 .

n_m : La capacité d'une monocouche (mol/g).

Pour N_2 à 77 K σ_m égale à 0.162 nm^2 .

IV.4.5. Détermination de l'aire moléculaire a_m :

La méthode BET permet de déterminer l'aire spécifique d'un catalyseur, si on suppose, pour simplifier, que les molécules de l'adsorbat sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact, on peut en déduire une valeur de a_m donnée par Emmett et Brunauer :

$$\sigma_m = f (M/N_A \cdot \rho)^{2/3} \quad [93]$$

Où f : facteur de remplissage qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire (égale 1,091 dans le cas d'un arrangement hexagonal compact),

M : masse molaire de l'adsorbat.

N_A : nombre d'Avogadro.

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

Pour le diazote adsorbé à sa température normale de liquéfaction (77,4 K), la valeur de σ_m calculée est égale à $0,16257 \text{ nm}^2$.

Donc pour l'azote on prend à 77 K, $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ par molécule.

-Si on remplace les valeurs de l'azote dans les conditions normales de pression et de température l'équation précédente devienne :

$$\frac{a}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}} = 4.35 \left(\frac{V_m^a / \text{cm}^3}{\text{m}^3 / \text{g}} \right) \quad [94]$$

IV.5. Adsorption moléculaire d'un corps pur :

Hypothèse de Langmuir

- la réaction catalytique à lieu sur des sites particuliers de la surface du catalyseur : s (adsorption monocouche). (**Figure (72)**)
- tous les sites de chimisorption sont de même nature et restent inchangés au cours de la réaction
- la chaleur de chimisorption Q reste également inchangée.
- surface du solide uniforme.
- une seule molécule par site (monocouche)
- pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement q de la surface du solide
- le coefficient de collage est proportionnel à la surface libre, soit : $S = S_0 (1 - \theta)$
- équilibre entre les molécules sorbées et libres, tel que:



La lettre G : représente une molécule de gaz, et S : représente un site d'adsorption

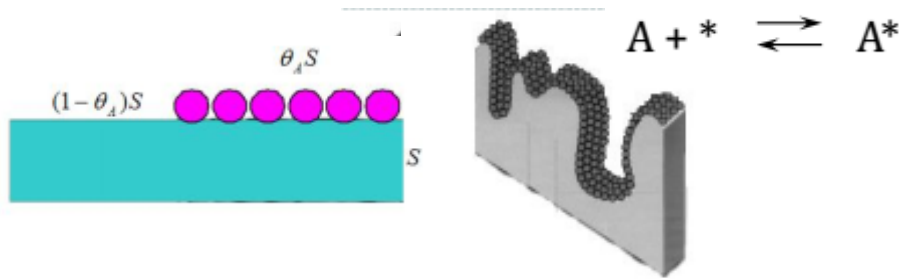


Figure (72) : Schéma du recouvrement monomoléculaire

S : la surface du solide

θ : fraction de solide recouvert

k: constantes de vitesse

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption V_{ads} = la vitesse de désorption $V_{dés}$

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad [75]$$

d'où:

$$V_{ads} = V_m \cdot \theta = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad [95]$$

Avec :

θ : Rapport du nombre de molécules adsorbées N_a , à la température T, et du nombre de sites d'adsorption N_s ,

b : Constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption E caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

θ tends vers bP à basse pression, et tends vers 1 à haute pression
A pression P donnée, θ est déterminé par la valeur de b, notons que b augmente quand T diminue et P augmente.

Le modèle de Langmuir représente de manière satisfaisante le phénomène de chimisorption puisqu'il considère la formation au maximum d'une monocouche.

A titre d'exemple, ce modèle est appliqué à une adsorption moléculaire d'un seul composé : à l'équilibre, sous une pression P, l'adsorption et la désorption des molécules ont lieu constamment, mais le recouvrement moyen ne change pas, les vitesses d'adsorption noté cette fois r_a et de désorption r_d sont donc égales.

Comme :

$$r_a = k_a P (1 - \theta) \quad [96]$$

et :

$$r_d = k_d \theta \quad [97]$$

Si $r_a = r_d$, on obtient le taux de recouvrement :

$$\theta = \frac{kP}{1+kP} \quad [98]$$

Avec K la constante d'équilibre d'adsorption telle que :

$$k = \frac{k_d}{k_a} \quad [99]$$

A faible pression P , θ est proportionnel à p , puis tend vers une valeur limite de 1, correspondant au recouvrement total du solide par une monocouche (**Figure (73)**).

A partir de mesures expérimentales permettant le tracé de $q=f(P)$ et en effectuant une régression linéaire, les paramètres q_m et K peuvent être déterminés.

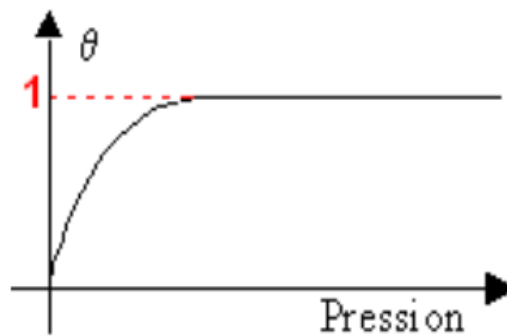
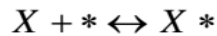


Figure (73) : Isotherme de Langmuir

L'équilibre d'adsorption-désorption de l'espèce X peut s'écrire :



Avec X : l'espèce en phase gazeuse

*: le site actif

$X *$: l'espèce adsorbée

L'application de la loi d'action de masse sur la réaction fournit l'expression suivante de la constante d'équilibre d'adsorption K (Pa^{-1}) :

$$K = \frac{[X^*]}{[*]P} = \frac{\theta}{(1-\theta)P} = \frac{1}{P_0} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad [100]$$

Avec :

$[X^*]$: la concentration en espèce adsorbé

$[*]$: la concentration en site actif

P_0 : la pression unitaire (Pa)

$\Delta_r G^\circ$: la variation d'enthalpie libre de l'adsorption dans les conditions standards ($J.mol^{-1}$)

R : la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : la température (K)

L'expression de la constante d'adsorption peut se réécrire :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{R}{T}\right) \quad [101]$$

Avec K_0 : une constante (Pa^{-1})

$$Q = -\Delta_r H^\circ (J . mol^{-1}) \quad [102]$$

Où Q est la chaleur d'adsorption et $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie de réaction.

Ce modèle de Langmuir peut également être appliqué à une coadsorption moléculaire, une adsorption dissociative...

IV.5.1.Adsorption de plusieurs composés – adsorption compétitive :

Lorsque plusieurs gaz présents peuvent être simultanément chimisorbés sur le même type de sites, une compétition s'établit. Chaque gaz possède sa propre vitesse d'adsorption et de désorption.

Les sites occupés par une molécule de gaz A ne sont plus accessibles à une molécule de gaz B. On parle d'une adsorption compétitive.

Considérons le cas où deux molécules différentes A et B en compétition, s'adsorbent sur les mêmes sites, avec des constantes d'adsorption respectives K_A et K_B .

Les sites d'adsorption sont homogènes d'un point de vue énergétique. En appliquant le modèle de Langmuir, il vient :

Pour la molécule A, on a :

$$V_{ads} = (1 - \theta_A - \theta_B) \times b_A P_A \quad [103]$$

À l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, $V_{ads} = V_{dés}$:

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_A P_A = \theta_A \quad [104]$$

Avec :

b_A : est une constante traduisant le ratio entre les constantes d'adsorption et de désorption de la molécule A. Un raisonnement analogue pour la molécule B conduit à :

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_B P_B = \theta_B \quad [105]$$

En calculant le ratio des deux dernières équations, il vient :

$$\frac{b_B P_B}{b_A P_A} = \frac{\theta_A}{\theta_B} \quad [106]$$

Donc :

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \times \theta_A \quad [107]$$

Par substitution de ce ratio dans l'équation précédente on aura :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad [108]$$

Par symétrie on obtient le taux de recouvrement pour la molécule B :

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A} \quad [109]$$

Il est possible de généraliser ce modèle de Langmuir pour N composés qui sont le siège d'une adsorption compétitive, selon :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + \sum_{i \neq 1} b_i P_i} \quad [110]$$

Un raisonnement similaire conduit à celle de la molécule B.

Il en ressort que les taux partiels (θ_A et θ_B) de recouvrement dépendent des pressions partielles de chaque molécule. Pour des constantes K_A et K_B différentes, la molécule la plus fortement adsorbée "chasse" de la surface la molécule la moins adsorbée.

IV.5.2. Adsorption dissociative :

L'expérience montre que l'adsorption dans certains cas s'accompagne d'une rupture de liaison ou de l'ouverture d'une liaison multiple au niveau de la molécule de gaz. Les atomes se fixent alors sur des sites voisins, en dit que l'adsorption est dissociative.

Remarque : la physisorption c'est un type d'adsorption non dissociative.

Considérons le cas où l'une des deux molécules se brise avant de se fixer sur la surface du solide :



Pour la molécule A, on a :

$$V_{ads} = (1 - \theta_A - \theta_B)^2 \times b_A P_A \quad [111]$$

À l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales :

$$V_{dés} \approx \theta_A^2 \quad [112]$$

$$(1 - \theta_A - \theta_B)^2 \times b_A P_A = \theta_A^2 \quad [113]$$

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times \sqrt{b_A P_A} = \theta_A \quad [114]$$

La molécule B ne se brise pas, c'est une adsorption moléculaire.

Avec une démarche analogue on aura :

$$V_{ads} = (1 - \theta_A - \theta_B) \times b_A P_A \quad [103]$$

À l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales :

$$V_{dés} \approx \theta_B \quad [115]$$

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_B P_B = \theta_B \quad [105]$$

De la même façon que dans la section précédente, on aura :

$$\theta_A = \frac{\sqrt{b_A P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A} + b_B P_B} \quad [116]$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + \sqrt{b_A P_A}} \quad [117]$$

Pour des sites d'adsorption qui sont hétérogènes vis-à-vis de la chaleur d'adsorption, l'isotherme de Freundlich est généralisée dans le cas d'une adsorption de N composés en compétition, selon :

$$\theta_i = k_i P_i [P_i + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} P_j]^{n_i - 1} \quad [118]$$

Avec :

k_i et n_i : Sont les paramètres de l'isotherme de Freundlich dans le cas d'une mono-adsorption.

Le paramètre a_{ij} décrit la difficulté de l'adsorption du composé i devant la présence du composé j .

IV.6. Cinétique chimique en catalyse hétérogène :

La détermination de la cinétique d'une transformation en catalyse hétérogène est plus complexe que dans le cas d'une catalyse homogène pour lequel seules les déterminations de la T et de la concentration suffisent à faire à des phases différentes qui ne peuvent agir les unes avec les autres que par leur seule surface de contact.

C'est le déplacement de celle-ci qui fait que la vitesse s'effectue à une certaine vitesse. L'étude cinétique est difficile car il est pratiquement impossible de mesurer les concentrations réellement agissantes au sein de la réaction.

La catalyse hétérogène ne peut concerner que les molécules chimisorbées. Tandis que, la réaction chimique n'affecte que le réactif fixé à la surface du catalyseur, la vitesse de la réaction est donc proportionnelle au nombre de molécules de réactif fixées à la surface du catalyseur c'est-à-dire à $s \cdot G$ (rappelons que G : représente une molécule de gaz, et S : représente un site d'adsorption).

La réaction chimique n'est cependant qu'une étape dans le processus global de la catalyse hétérogène, et nécessite de prendre en compte les phénomènes de transfert de matière (**Figure (74)**).

Lors d'une réaction catalytique pure, la réaction a lieu uniquement à la surface du catalyseur et seul le nombre de sites intervient, c'est-à-dire la quantité de catalyseur. Les grandeurs extensives généralement utilisées pour caractériser la vitesse sont la masse du catalyseur ou l'aire spécifique. Il est toutefois possible d'utiliser une autre grandeur extensive. La vitesse s'exprime selon $r = k f(C_i)$ avec k la constante de vitesse et C_i les concentrations en réactifs.

En général, la réaction à la surface est limitante, et la vitesse de transformation d'un composé A dépend des pressions partielles (ou des concentrations) des réactifs.

Dans le cas où les étapes de transfert sont suffisamment rapides pour assurer l'égalité des concentrations des réactifs à la surface du catalyseur et au sein du fluide, la vitesse de transformation peut être limitée soit par l'adsorption-désorption des réactifs, soit par la réaction de surface.

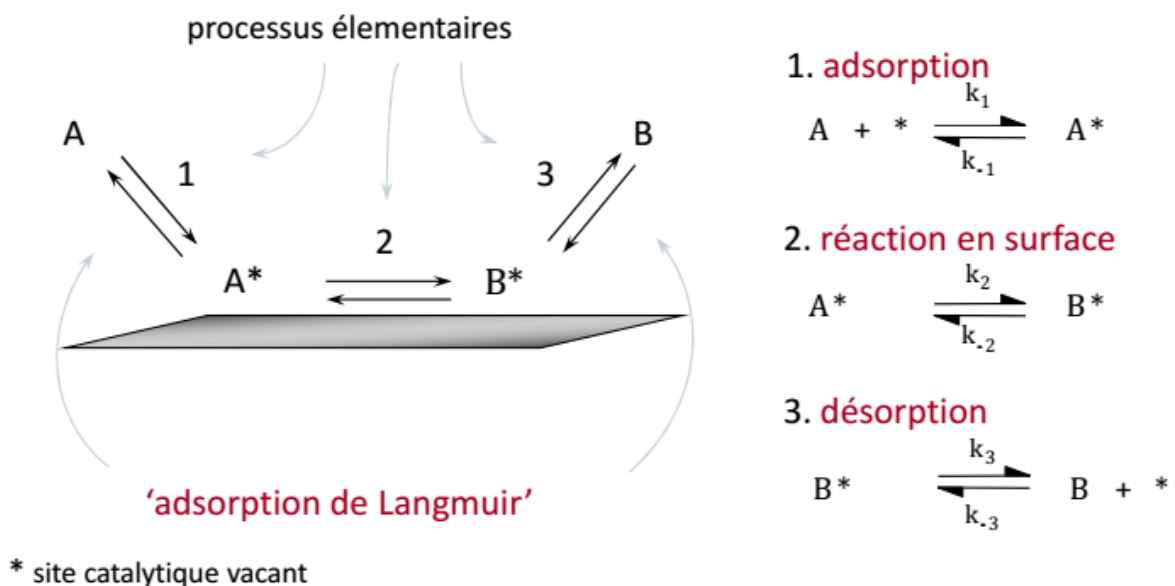


Figure (74) : Schéma des processus élémentaires

IV.6.1. Influence de la température :

La température a une influence au niveau des étapes d'adsorption et de la réaction chimique. La vitesse peut être donnée par :

$$v = k(T) \times [A][B] \quad [119]$$

Avec $k(T)$ est une constante de vitesse.

$$k(T) = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [120]$$

E_a est l'énergie d'activation (J/mol), c'est l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une collision aboutisse à une réaction chimique.

R : la constante des gaz parfaits.

R vaut : $R = N_A \times k_B$. Avec $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre Avogadro.

$k_B = 1.23 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ est la constante de Boltzman.

Ainsi, le terme de Boltzman ($\exp(-E_a/RT)$) peut être exprimé en fonction de $k_B \cdot T$ ou bien en $R T$ (exprimé en moles).

On retrouve ainsi la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [121]$$

Avec A est un facteur pré-exponentiel :

$$A = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \quad [122]$$

Le facteur pré-exponentiel A a la même unité que la constante de vitesse k .

μ c'est la masse réduite peut être calculée par :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad [123]$$

À partir de cette équation, on observe une corrélation positive entre la vitesse de réaction et la température, avec $E_a \geq 0$. Plus la température est élevée plus la réaction est accélérée.

IV.6.2. Modèle de Langmuir –Hinshelwood :

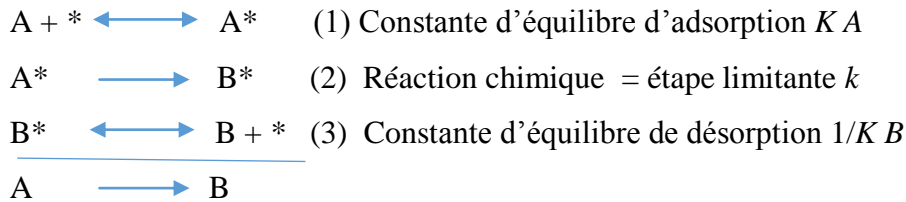
Le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrivant des réactions avec chimisorption, il est couramment utilisé pour décrire les réactions chimiques, voire les réactions photocatalytiques en phase gazeuse.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- (1) l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir.
- (2) les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique.

(3) la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et sites libres.

A titre d'exemple, ce modèle est appliqué à une réaction monomoléculaire avec chimisorption moléculaire, le mécanisme réactionnel est le suivant :



Les étapes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre, la vitesse de réaction est celle de la 2^{ème} étape, il s'agit de la réaction de surface. La vitesse spécifique de la réaction s'écrit alors :

$$r = r_2 = k \theta_A \quad [124]$$

Avec k : la constante de vitesse contenant implicitement le nombre de sites actifs.

Si le produit de la réaction B occupe les mêmes sites que le réactif A et limite ainsi le nombre de sites accessibles au réactif A, il y a auto-inhibition de la réaction. L'expression générale de la vitesse tenant compte de l'adsorption compétitive s'écrit alors :

$$r = k \frac{k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad [125]$$

Il est également possible d'appliquer ce modèle à des réactions bimoléculaires : en considérant que A et B sont les co-réactifs et s'adsorbent sur les mêmes types de sites actifs, C étant le produit formé, l'expression de la vitesse est :

$$r = k \theta_A \theta_B \quad [126]$$

Soit :

$$r = k \frac{k_A P_A k_B P_B}{(1 + k_A P_A + k_B P_B + k_C P_C)^2} \quad [127]$$

L'existence de sites de nature différente peut également être considérée, conduisant à l'expression de la vitesse suivante si le recouvrement par les molécules C est négligeable :

$$r = k \frac{(k_A P_A)(k_B P_B)}{(1 + k_A P_A)(1 + k_B P_B)} \quad [128]$$

D'autres modèles cinétiques sont utilisés : l'étape limitante peut être une étape d'adsorption-désorption, la réaction chimique peut avoir lieu entre une espèce adsorbée et une espèce en phase gazeuse, il s'agit du modèle d'Eley-Rideal.

IV.6.3. Modèle de Eley – Rideal :

Considérons le cas où un seul gaz (A) est adsorbé chimiquement qui est en présence d'un autre gaz (B) non adsorbé. Ce modèle décrit le choc entre une molécule de la phase gazeuse (gaz B) et une molécule adsorbé chimiquement (A*) à la surface du catalyseur.

La vitesse de réaction du gaz A sera donnée par :

$$v = - \frac{dP_A}{dt} = k_1 S m \theta_A P_B \quad [129]$$

$$v = k \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad [130]$$

D'après cette équation on peut dire, plus le nombre de molécules de gaz B est élevé plus le mécanisme du modèle de Eley-Rideal est favorisé.

Le processus limitant est alors la réaction entre une molécule gazeuse A et une molécule adsorbée B*, si on ne néglige pas le recouvrement par les molécules C, on trouve :

$$v = k \frac{b_A P_A P_B}{(1 + b_A P_A + K_C P_C)} \quad [131]$$

Exercices d'application :

Exercice N°1 :

Un film de liquide tendu sur un cadre métallique, dont l'un des cotés est constitué d'une barre mobile de longueur « l », on note γ le coefficient de tension superficielle de l'interface (air-liquide)

- 1) Quelle est la dimension de γ ?
- 2) Quelle est l'expression de la force F exercée par le film de liquide sur la barre ?
- 3) Application numérique : $\gamma = 40.10^{-3}$ SI et $l = 10$ Cm.

Exercice N°2 :

- 1) Montrer que la tension superficielle γl d'un liquide « l » s'oppose à toute augmentation de surface de ce liquide ?
- 2) Est-ce que γ est une fonction croissante ou décroissante avec la température T et P_{ext} ?

Exercice N°3 :

Trouver la pression à l'intérieur d'une goutte d'eau ayant un diamètre de 0.5 mm à 20°C,

si la pression extérieure est de 0.103 N/Cm^2 et la tension superficielle de l'eau γ à cette température est de 0.0736 N/m ?

Exercice N°4 :

Considérons deux gouttes d'eau sphériques de rayon « r » qui coalescent pour ne former qu'une seule goutte de rayon r .

- 1- Montrer que cette transformation s'accompagne d'un gain d'énergie ?
- 2- Si le rayon passe à 2.5 mm (pour les deux gouttes fusionnent), quelle est la variation de l'énergie libre au cours de cette transformation isotherme si γ égale à 490 mN/m

Exercice N°5 :

L'air de l'enveloppe d'un volume de 2 Cm^3 d'eau est égale à 7.65 Cm^2 , sa tension superficielle vaut 6 mN/m , par agitation on disperse le volume en sphérules de $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre

- Quelle énergie a-t-il fallu fournir ?

Exercice N°6 :

En fin d'expiration, la surface totale des alvéoles pulmonaires est de 75 m^2 , leur volume est de 3 litre :

- 1- Calculer le rayon moyen des alvéoles et le nombre total des alvéoles
- 2- Lors de l'inspiration, le volume pulmonaire augmente de 1.5 litre .
Calculer l'augmentation de surface des alvéoles ?
- 3- La surface alvéolaire est recouverte d'un film lipidique dont la tension superficielle est $\gamma = 20 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Calculer l'énergie nécessaire à l'augmentation de la surface alvéolaire lors de l'inspiration ?

Exercice N°7 :

On gonfle une bulle avec une eau de savon ($\gamma = 30 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$), en exerçant une surpression de 5 Pascal :

- 1) Quelle est le rayon de la bulle ?
- 2) Comment varie le rayon de la bulle si la surpression augmente ?
- 3) Lorsqu'on souffle de l'eau dans une bulle de savon pour la faire grossir. Comment varie la pression à l'intérieur de la bulle ?

Exercice N°8:

Une bulle d'air sphérique de diamètre 0.02 mm est située à 10 m de profondeur dans une cuve de liquide la pression absolue à la surface de ce liquide est de 10^5 Pa, si la tension superficielle à l'interface liquide-air est de $75 \cdot 10^{-3}$ N/m, $\rho_l=10^3$ Kg/m³, $g = 9.8$ N/m²

- Calculez la pression à l'intérieur de la bulle ?

Exercice N°9 :

On plonge dans l'eau un tube capillaire de diamètre $d= 0.1$ μm, le tube dépassant une longueur $l= 0.5$ m de la surface libre, on suppose que l'eau mouille parfaitement le verre, γ eau/air = 0.075 N/m

- Déterminer la hauteur (h) à laquelle l'eau monte dans le tube (à partir de l'équation de Laplace) ?

Exercice N°10 :

Un liquide a une $\gamma =25 \cdot 10^{-3}$ N/m, avec ce liquide on souffle une bulle de rayon égale à 3 Cm

- 1- Donner la surpression à l'intérieur de cette bulle, puis calculer ?
- 2- Quel est le travail nécessaire pour souffler la bulle ?

Exercice N°11:

On plonge dans l'eau un tube capillaire de diamètre $d= 0.1$ μm, le tube dépassant une longueur $l= 0.5$ m de la surface libre, on suppose que l'eau mouille parfaitement le verre, γ eau/air = 0.075 N/m.

- Déterminer la hauteur (h) à laquelle l'eau monte dans le tube (à partir de l'équation de Laplace) ?

Exercice N°12 :

Un liquide a une $\gamma = 25 \cdot 10^{-3}$ N/m, avec ce liquide on souffle une bulle de rayon égale à 3 Cm

- 3- Donner la surpression à l'intérieur de cette bulle, puis calculer ?
- 4- Quel est le travail nécessaire pour souffler la bulle ?

Exercice N°13:

- 1- Démontrer la loi de Jurin sur l'ascension capillaire ?
 - 2- On plonge cotés à cotés deux tubes capillaires T1 et T2 de diamètres intérieurs $d1= 0.2$ mm et $d2= 0.4$ mm dans l'huile d'olive.
- La différence de hauteur est de 25.6 mm, la mouillabilité étant considérée parfaite.

- Calculer $\gamma_{\text{huile d'olive}}$?
- 3- Quelle sera la hauteur atteinte dans l'un de deux tubes s'il est plongé du mercure (Hg) propre non mouillant.
- On donne $\rho_{\text{huile}} = 800 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_{\text{Hg}} = 420 \text{ mJ/m}^2$, $\rho_{\text{Hg}} = 13600 \text{ kg/m}^3$.

Exercice N°14:

On surprend un anneau parfaitement mouillant au plateau d'une balance pour mesurer la tension superficielle d'un alcool gras, cet anneau est en contact avec l'alcool.

- Quelle serait la masse nécessaire qu'il faut rajouter sur l'autre plateau pour vaincre la force superficielle qui le retient,
- Sachant que $\gamma_{\text{alcool}} = 24 \text{ dyn / Cm}$ et $r_{\text{anneau}} = 20 \text{ mm}$.

Exercice N°15 :

A l'aide d'un stalagmomètre, on recueille 20 gouttes de poids égal à 30 gramme, avec le même stalagmomètre, on recueille 30 gouttes de 15 gramme d'éthanol.

- Calculer la tension superficielle de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$) à l'équilibre.

Exercice N°16 :

1-La tension interfaciale entre l'eau et le n-octyl alcool à 20°C est de 8.5 dyn/Cm.

- Sachant que $\gamma = 27.53 \text{ dyn/Cm}$ pour l'alcool et de 72.75 dyn/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 le fer et sous l'influence de 03 tensions superficielles, on constate un angle de contact de 10° :

- Calculez la tension superficielle solide-vapeur sachant que :

$\gamma_{\text{LS}} = 15 \text{ dyn/Cm}$ et $\gamma_{\text{LV}} = 72.8 \text{ dyn/Cm}$.

Exercice N°17 :

A 25° C ; la tension superficielle des mélanges éthanol-eau obéit à l'équation :

$$\Gamma = -0.5 C + 0.2 C^2$$

Dans laquelle C désigne la concentration éthanol exprimée en mol/l

- Calculer l'excès de concentration superficielle (mol/Cm^2) dans une solution de 0.5 M.

Exercice N°18 :

Szyszkowski a déterminé la tension superficielle d'une solution aqueuse d'acide butyrique à 18°C à partir des mesures de concentrations C , à l'aide de l'équation :

$$\gamma - \gamma_0 = 29.8 \log(1 + 19.4C) \quad \text{ou } \gamma_0 : \text{ est la tension superficielle de l'eau pure.}$$

-En appliquant l'équation de Gibbs, calculer la valeur de l'excès de la concentration de la solution quand $C = 0.01M$.

-Si la concentration augmente infiniment, quelle sera Γ_{\max} (concentration superficielle maximale) ?

Exercice N°19 :

Pour le chloroforme : $\gamma_{L/\text{air}} = 26.9 \text{ m N/m}$ à la même température la tension interfaciale chloroforme/eau = 32.3 m N/m .

- 1- Quelle est l'énergie d'adhésion par unité de surface chloroforme/eau
- 2- Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

Exercice N°20 :

Le coefficient d'étalement d'un alcool ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$) sur l'eau est 36.7 mJ/m^2 et le $W_{ad} = 94.50 \text{ mJ/m}^2$ à $T = 20^\circ\text{C}$.

- 1- Calculer $\gamma_{\text{eau/alcool}}$?
- 2- Calculer le W de cohésion de l'alcool.
- On donne : $\gamma_{\text{eau}} = 0.0728 \text{ J/m}^2$ à 20°C .

Exercice N°21 :

En utilisant les données suivants, répondez aux questions :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{air/alcool}} &= 72 \text{ mJ/m}^2 & , \gamma_{\text{air/alcool}} &= 28 \text{ mJ/m}^2 \\ \gamma_{\text{eau/alcool}} &= 9 \text{ mJ/m}^2 & , \gamma_{\text{eau/hexane}} &= 50 \text{ mJ/m}^2 \\ \gamma_{\text{eau/hexane}} &= 18 \text{ mJ/m}^2 & , \gamma_{\text{mercure/alcool}} &= 348 \text{ mJ/m}^2 \\ \gamma_{\text{eau/mercure}} &= 476 \text{ mJ/m}^2 & , \gamma_{\text{mercure/hexane}} &= 378 \text{ mJ/m}^2 \\ \gamma_{\text{mercure/eau}} &= 375 \text{ mJ/m}^2 \end{aligned}$$

- a) Est-ce que l'alcool s'étale initialement à l'interface mercure-eau ?
- b) Est-ce que l'hexane s'étale à l'interface eau/mercure ?
- c) Est-ce que l'eau s'étale sur le mercure ?
- d) Est-ce que l'Hg s'étale sur l'eau ?, sur l'hexane.

Exercice N°22 :

Le tableau suivant donne la concentration superficielle en valeur absolue, Γ en fonction de la concentration C de l'hexadécanol en solution aqueuse à 25°C.

C (mol/l)	0.01	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
$\Gamma \cdot 10^{10}$ (mol/cm ²)	2.34	3.20	3.34	3.42	3.46	3.48	3.49	3.49	3.49

1-tracer $\Gamma = f(C)$. En déduire la valeur maximale de Γ .

2-calculer l'aire d'encombrement superficiel a de la molécule de l'hexadécanol.

3-déterminer les valeurs des constantes a et b , en précisant leurs unités, de l'équation de Szyskowski sachant qu'elle décrit parfaitement la variation de la tension superficielle des solutions aqueuses de l'hexadécanol.

Exercice N° 23 :

Sur la surface d'un solide à 20 °C, on mesure la quantité ramenée aux conditions TPN de molécule H₂O (gaz). Sachant que la surface du solide est de 1,966 dm², et en supposant que la molécule occupe une surface égale au carré de son diamètre, calculez le nombre de monocouches de molécule. Données : Volume TPN (cm³) : 0,354 et Diamètre moléculaire (nm) : 0,220

Exercice N° 24 :

L'adsorption de l'oxyde carbone sur 2,964 g de 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 (mmHg)	73	180	309	540	882
v (cm³)	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. Montrez aussi que ce système suit également l'isotherme de LANGMUIR et calculez les constantes de cette isotherme.

3. 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, dans chaque cas.

Exercice N° 25 :

Le volume d'azote adsorbé par gramme de SiO₂ à 77°K évolue, en fonction du rapport de la pression partielle d'azote P et de la tension de vapeur P₀:

V (ml/g)	30	34	38	40	45	48	52	59	72	108
P/P₀	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80

a. Tracer l'isotherme d'adsorption $V = f(P/P_0)$. Quel est le type d'isotherme obtient-on ? Donner l'équation qui permet de déterminer la surface spécifique du SiO₂.

b. Déterminer les constantes de l'équation proposée.

c. Calculer la surface spécifique du SiO₂, en m²/g, sachant que l'aire occupée par une molécule d'azote est de 16.20 Å.

Exercice N° 26 :

Un oxynitride de titane est préparé par nitruration d'oxyde de titane TiO₂ sous ammoniac à 700°C. Une étude par physisorption du diazote N₂ à 77 K est menée afin de déterminer la surface spécifique de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

P/P₀	0,01	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,45	0,50	0,55
V_{ads} (cm³/g)	9,8	11,6	13,4	15	16	17	17,5	19,6	21	21,5	23,5

P/P₀	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,92	0,95	0,96	0,99
V_{ads} (cm³/g)	24,5	27,5	28,5	33	37,5	45,5	58	70	121,5	171,5	321

1. Tracer l'isotherme d'adsorption donnant le volume adsorbé V_{ads} en fonction de P/P₀ et déduire le type de l'isotherme.

2. Après avoir tracé la transformée BET dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$, déterminer la surface spécifique de l'échantillon ainsi que la constante C sachant que l'aire couverte par une molécule d'azote vaut 16,2 Å². On rappelle l'expression de la transformée BET :

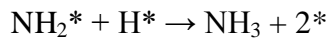
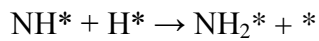
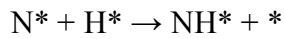
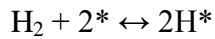
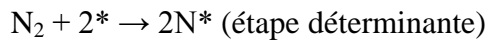
$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Exercice N° 27:

La réaction de synthèse d'ammoniac catalysée par Fe, est supposée suivre le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood indiqué ci-dessous, où la première étape est supposée déterminante

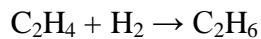
de la vitesse. Un tel mécanisme est-il compatible avec une observation selon laquelle la réaction est d'un demi-ordre de pression d'hydrogène ? Explique brièvement.

(* représente un site de surface.)

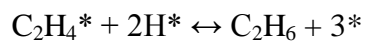
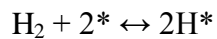
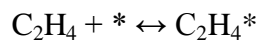


Exercice N° 28 :

La réaction en phase gazeuse ci-dessous est conduite sur un catalyseur Ni.



Le mécanisme de la réaction est proposé comme suit où * représente un site de surface :



Il est proposé que la réaction 3 soit limitante (réversible), les étapes 1 et 2 étant équilibrées.

1. Déterminer l'expression de Langmuir-Hinshelwood pour le taux de formation d'éthane en fonction des pressions partielles des réactifs et du produit, des constantes d'équilibre pour les trois réactions K1, K2 et K3, de la concentration totale des sites de surface CT.

Références Bibliographiques :

- [1] C. E. Chitour « Physico chimie des surfaces », 2ème édition augmentée, Office des publications universitaires, Alger, (2004).
- [2] S. Kennouche « Cours de physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène », Université de Biskra (2016).
- [3] A. Safer « Introduction à la chimie des surfaces cours et application », Université d'Oran (2016).
- [4] A. C. Patrick, « Systèmes de mesure de l'adsorption » mémoire de fin d'étude, Université de québec à trois-rivières, Juillet, (2007)
- [5] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewlllyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Techniques de l'ingénieur, 3-2003, P 1050.
- [6] J. Carpmann, B. Rasneur, « Mesure des surfaces spécifiques », Techniques de l'ingénieur, 3-2003, P 1045.
- [7] E. Mayot, « Monobactames et triazolesfluorocarbones amphiphiles : Vers des systèmes cationiques a propriétés multiples », Thèse doctorat (2007), Université Henri Poincaré.
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing etcoll, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic Press 2nd edition, 2014.
- [9] Z. A. Dabrowski "Adsorption - from theory to practice" Advances in Colloids and Interface Science, vol 93, pages 135-224 (2001).
- [10] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K. E. Gubbins, "Structural modeling of porous carbons: constrained reverse Monte Carlo method" Langmuir, vol 19, pages 8565-8582.
- [11] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa, « Cinétique et catalyse », TEC&DOC-Lavoisier, 1996, Paris.
- [12] J. Villermaux, « Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs », 2nd edition, TEC&DOC-Lavoisier, 1995, Paris.