



# Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène

*Cours et applications*



---

SAMIR KENOUCHE

*Polycopié de cours*

Visiter ma page personnelle

<http://sites.univ-biskra.dz/kenouche>

# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>3</b>
<b>1 Phénomènes de surface</b>	<b>7</b>
1.1 Tension de surface et énergie libre de surface . . . . .	9
1.1.1 Tension superficielle et fonctions thermodynamiques . . . . .	11
1.1.2 Tension superficielle vs température . . . . .	13
1.2 Surface courbe . . . . .	14
1.2.1 Équation de Laplace . . . . .	14
1.2.1.1 Première approche . . . . .	14
1.2.1.2 Deuxième approche . . . . .	16
1.2.2 Équation de Kelvin . . . . .	17
1.3 Méthodes de mesure de la tension superficielle . . . . .	18
1.3.1 Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires . . . . .	18
1.3.2 Méthode du stalagmomètre . . . . .	22
1.3.3 Méthode de l'arrachement de l'anneau . . . . .	24
<b>2 Tension de surface et tension interfaciale</b>	<b>30</b>
2.1 Tension de surface de solutions aqueuses . . . . .	31
2.2 Isotherme de Gibbs - concentration superficielle . . . . .	32
2.2.1 Estimation de l'aire d'une molécule . . . . .	36
2.2.2 Pression de surface . . . . .	36
<b>3 Étude physico-chimique de la tensio-activité</b>	<b>41</b>
3.1 Travail d'adhésion - travail de cohésion . . . . .	42
3.2 Angle de contact - équation de Young . . . . .	42
3.3 Le mouillage . . . . .	47
3.3.1 Effet de la gravité . . . . .	47
3.4 La déterision par des agents tensioactifs . . . . .	48
3.4.1 Mécanisme de la déterision . . . . .	49
3.4.2 Classification des agents détersifs . . . . .	49
3.4.3 Concentration micellaire critique CMC . . . . .	50
3.4.4 Température de Krafft . . . . .	52
<b>4 Phénomène d'adsorption</b>	<b>56</b>
4.1 Définition . . . . .	57
4.1.1 Forces de Van der Waals . . . . .	58

4.2	Mesure expérimentale . . . . .	60
4.3	Isothermes d'adsorption . . . . .	61
4.3.1	Isotherme de Langmuir . . . . .	62
4.3.2	Isotherme de Temkin . . . . .	64
4.3.3	Isotherme de Freundlich . . . . .	66
4.3.4	Théorie de BET . . . . .	66
4.3.5	Évaluation de la surface spécifique . . . . .	71
4.3.6	Détermination du rayon des pores . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Adsorption compétitive et cinétique hétérogène</b>	<b>77</b>
5.1	Adsorption compétitive . . . . .	78
5.1.1	Généralisation . . . . .	79
5.2	Adsorption dissociative-compétitive . . . . .	79
5.3	Chaleur d'adsorption . . . . .	80
5.4	Cinétique chimique en catalyse hétérogène . . . . .	81
5.4.1	Influence de la Température . . . . .	81
5.4.2	Influence d'un catalyseur . . . . .	83
5.5	Modèle de Langmuir-Hinshelwood . . . . .	84
5.6	Modèle de Eley-Rideal . . . . .	87

# Table des figures

1.1	Diagramme de phase d'un corps pur, montrant les domaines de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur. . . . .	8
1.2	Origine microscopique de la tension superficielle . . . . .	9
1.3	Mise en évidence de la tension superficielle . . . . .	10
1.4	Évolution de la tension superficielle en fonction de la température . . . . .	13
1.5	Tension superficielle en fonction de la température . . . . .	14
1.6	Interface courbe . . . . .	15
1.7	Suppression de la goutte . . . . .	16
1.8	Ascension capillaire pour un liquide mouillant . . . . .	19
1.9	Ascension capillaire et angle de contact . . . . .	19
1.10	Dépression capillaire . . . . .	20
1.11	Forces capillaires . . . . .	21
1.12	Ascension capillaire et forces de surface . . . . .	22
1.13	Goutte en équilibre . . . . .	23
1.14	Méthode d'arrachement . . . . .	24
1.15	Les différentes étapes de la mesure par la méthode d'arrachement. . . . .	25
2.1	Tension superficielle des solutions aqueuses (25°C) : cas des composés organiques . . . . .	31
2.2	Allure théorique de la courbe : $\gamma = f(\ln(C))$ . . . . .	34
2.3	Concentration micellaire critique du SDS dans du <i>NaCl</i> . . . . .	35
2.4	Variation de la concentration superficielle ( $\Gamma_s$ ) en fonction de la concentration du soluté . . . . .	36
3.1	Angle de contact. (A) $\theta < \frac{\pi}{2}$ et (B) $\theta > \frac{\pi}{2}$ . . . . .	43
3.2	Point triple . . . . .	43
3.3	Forces mises en jeu à l'interface solide-liquide . . . . .	45
3.4	Modèle de <i>Owens-Wendt</i> à deux composantes . . . . .	46
3.5	Longueur capillaire . . . . .	48
3.6	Formule topologique du Sodium DodecylSulfate ou <i>SDS</i> de formule brute $C_{12}H_{25}NaSO_4$ . . . . .	48
3.7	Illustration du mécanisme de la détersion. . . . .	49
3.8	Configurations des molécules de tensioactifs . . . . .	51
3.9	Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement . . . . .	52
3.10	Température de <i>Krafft</i> du Dodécylsulfate de Sodium . . . . .	53
4.1	Simulation du potentiel de <i>Lennard-Jones</i> ( $N = 2$ ) avec Matlab . . . . .	59

4.2	Mesure des isothermes par la méthode volumétrique . . . . .	60
4.3	Différents types d'isothermes d'adsorption . . . . .	62
4.4	Influence de la constante $b$ . . . . .	64
4.5	Intervalles énergétiques de <b>Temkin</b> . . . . .	65
4.6	Principe de remplissage des différentes surfaces selon BET . . . . .	67
4.7	Influence du nombre de couches $N$ . . . . .	69
4.8	Influence de la constante $C$ . . . . .	70
4.9	Adsorption multicouches et condensation capillaire . . . . .	70
4.10	Mesure de la surface spécifique . . . . .	71
5.1	Action d'un catalyseur . . . . .	84
5.2	Cinétique d'une réaction monomoléculaire . . . . .	85
5.3	Cinétique d'une réaction bimoléculaire . . . . .	86
5.4	Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon <b>Eley-Rideal</b> . . . . .	88

---

## Préambule

---

Ce polycopié de cours se veut avant tout introductif, dans la mesure où les connaissances exposées sont du niveau du premier cycle universitaire. Il a pour vocation d'initier les étudiants (es) aux concepts fondamentaux des phénomènes de surface. Conscient de garder un caractère purement pédagogique, toutes les notions abordées dans ce polycopié sont strictement conformes au programme officiel. La composition typographique est réalisée au moyen du logiciel *Latex*, sous un environnement *Linux*. Les différentes illustrations sont soit modifiées ou conçues en utilisant le logiciel *Inkscape* 0.48.0. Ces notes de cours doivent être prises comme l'un des éléments contribuant au transfert de l'information. Ainsi, l'étudiant doit intégrer d'autres éléments, à l'instar des séances de travaux dirigés et travaux pratiques afin de compléter ce processus de transfert.

Par ailleurs, ces notes de cours sont réparties en cinq chapitres. Le corps de chacun des chapitres se limite à l'exposé des acquisitions de base. Le premier chapitre traite les notions fondamentales des phénomènes de surface, à l'instar de la **tension superficielle**, **équation de Kelvin**, **équation de Laplace**, **loi de Jurin** et autres. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la tension de surface de solutions aqueuses. Dans le troisième chapitre, il est question de présenter une étude détaillée sur la physico-chimie de la tensio-activité. Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des isothermes d'adsorption et à la description des modèles d'adsorption : **Langmuir**, **Temkin**, **BET**, **Freundlich**. Dans le dernier chapitre, sont exposés les fondements théoriques de la cinétique hétérogène en se basant sur les modèles de **Langmuir-Hinshelwood** et de **Eley-Rideal**. Toutefois, chaque chapitre est suivi d'une série d'exercices à résoudre afin de tester et de consolider sa compréhension.

Dans un autre registre, ce document comporte, sans nul doute, des imperfections. C'est la raison pour laquelle j'ai laissé ce document à la disposition des internautes, intéressés par cette discipline, de me suggérer d'éventuelles remarques et recommandations en m'envoyant un mail à l'adresse suivante : ✉ [kennouchesamir@gmail.com](mailto:kennouchesamir@gmail.com)

On entamera ces notes de cours à partir de quelques observations des phénomènes naturels qui semblent défier les lois de la physique en milieu aquatique.



Le lézard Jésus-Christ, est un lézard présent en Amérique Latine pouvant mesurer jusqu'à 80 *cm* (sa queue fait à peu près les deux tiers de son corps). Il se perche dans les arbres près des cours d'eau et se laisse tomber dans l'eau quand il sent le danger venir. Pesant entre 2 grammes pour un bébé et 200 grammes à l'âge adulte. Ce lézard a la faculté de se mouvoir, à la surface de l'eau, avec une vitesse de 1.5 *m/s*.

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 dûe cette forme sphérique?. Intuitivement, sans exposer les détails techniques, on comprend que la forme sphérique présente le plus faible rapport *surface/volume*. Ceci explique par ailleurs cette tendance des liquides à diminuer leurs surfaces. Ainsi, à cette échelle, il devient évident qu'il existe une force qui défie la gravité, en s'opposant à toute augmentation de la surface libre.



Dans la nature, certains insectes, tels les gerris, encore appelés araignées d'eau, ont la faculté de marcher sur l'eau sans s'enfoncer. Ils pèsent en moyenne 2 grammes. En effet, les pattes et l'abdomens des gerris sont munis de très nombreux poils microscopiques, très hydrophobes. Donc ces parties hydrophobes ne s'imbibent pas d'eau et augmentent la surface de contact avec l'eau. On distingue, sur la photo ci-contre, la surface de contact (dépression topographique) des pattes avec l'eau. On comprend qu'il existe une force qui s'oppose au poids de l'insecte de sorte que ce dernier se maintient en équilibre.

Ces illustrations, tirées de la nature, indiquent que la surface d'un liquide se comporte comme une membrane tendue, ayant une certaine "élasticité". Cette dernière, est causée par une force dont nous n'avons pas encore évoqué : la **tension superficielle**.

# CHAPITRE 1

---

## Phénomènes de surface

---

### Sommaire

---

1.1	Tension de surface et énergie libre de surface . . . . .	9
1.1.1	Tension superficielle et fonctions thermodynamiques . . . . .	11
1.1.2	Tension superficielle vs température . . . . .	13
1.2	Surface courbe . . . . .	14
1.2.1	Équation de Laplace . . . . .	14
1.2.2	Équation de Kelvin . . . . .	17
1.3	Méthodes de mesure de la tension superficielle . . . . .	18
1.3.1	Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires . . . . .	18
1.3.2	Méthode du stalagmomètre . . . . .	22
1.3.3	Méthode de l'arrachement de l'anneau . . . . .	24

---



"Un jour, dit la légende, il y eut un immense incendie de forêt. Tous les animaux, terrifiés et atterrés, observaient, impuissants, le désastre. Seul le petit Colibri s'activait, allant chercher quelques gouttes d'eau dans son bec pour les jeter au feu. Au bout d'un moment, le Tatou, agacé par ses agissements dérisoires, lui dit :

- Colibri ! Tu n'es pas fou ? Tu crois que c'est avec ces gouttes d'eau que tu vas éteindre le feu ?
- Qu'importe, répondit le Colibri, je fais ma part."

Pierre Rabhi (né en 1938), extrait de La part du Colibri.

Avant d'introduire les notions relatives aux phénomènes de surface, il est jugé judicieux de rappeler brièvement les différents états de la matière. Il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. 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 :

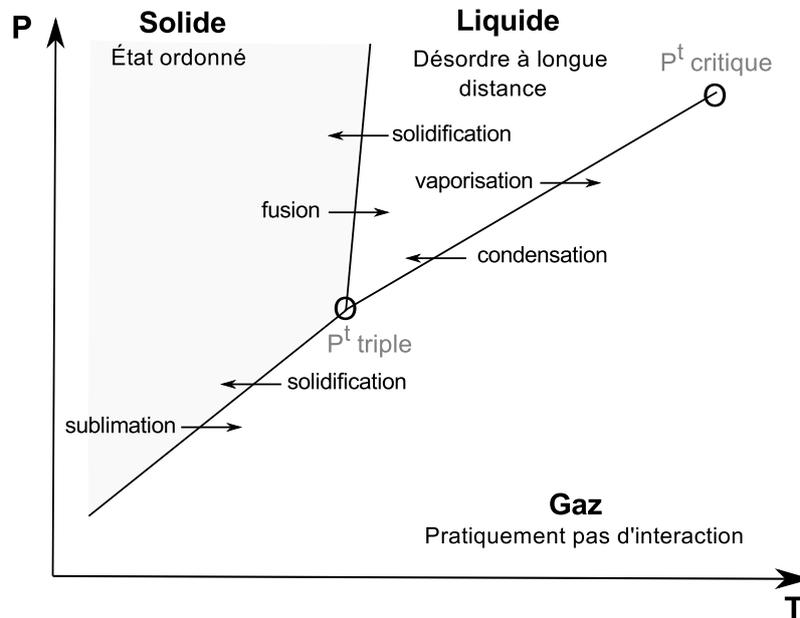


FIGURE 1.1: Diagramme de phase d'un corps pur, montrant les domaines de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur.

Les liquides et solides, états condensés de la matière, partagent un certain nombre de propriétés comme la densité et la compressibilité ( $\chi = 10^{-10} [1/Pa]$ ) :

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta P} \iff \frac{\Delta V}{V} = \chi \Delta P \quad (1.1)$$

À titre illustratif, une variation de pression de 5000 atm ( $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ ) engendre une contraction du volume de 5 %.

**Solide** : les molécules du solide sont astreintes à vibrer autour d'une position moyenne statique.

**Liquide** : pour l'état liquide, le désordre prédomine à longue distance.

**Gaz** : les molécules sont très éloignées les unes des autres (pratiquement pas d'interaction) par rapport à leurs diamètres intrinsèques. Les molécules de gaz sont dans un état de mouvement perpétuel (mouvement brownien), désordonné, interrompu seulement par les collisions des molécules entre elles et avec les parois du récipient.

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.

## 1.1 Tension de surface et énergie libre de surface

Au sein d'une phase, les molécules sont le siège de nombreuses interactions : liaisons covalentes, interactions de Van der Waals ( $U_r = b \exp(-ar) - c/r^6$ ,  $F = dU_r/dr$ ), liaisons hydrogènes, ... etc. Ces interactions 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, 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.

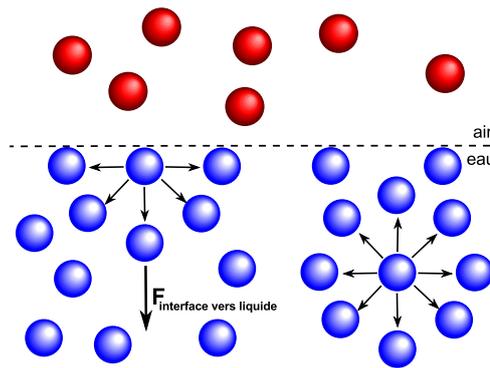


FIGURE 1.2: Origine microscopique de la tension superficielle

Cette couche superficielle aura tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Cette interface disposera, entre autre, d'une densité légèrement supérieure. Par ailleurs, il y'a lieu de noter que seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre 1 et 100nm, soit quatre à cinq couches monomoléculaires. À titre indicatif, dans le cas d'une interface eau-vapeur, le temps de vie d'une molécule d'eau à l'interface est de l'ordre de 1  $\mu s$ . Dans ce chapitre, on étudiera les propriétés fondamentales de ces surfaces et interfaces, en les dénommant indifféremment. Afin de mieux illustrer cette notion de tension de surface, considérons par exemple un film d'eau savonneuse étendu sur un anneau métallique mince. Des fils sont attachés aux extrémités 1, 2 et 3, voir la figure ci-dessous.

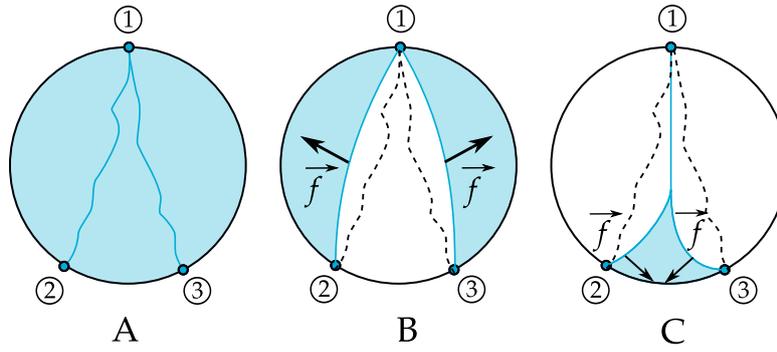


FIGURE 1.3: Mise en évidence de la tension superficielle

Selon la figure A, le fil est soumis à des forces exercées par les différents films d'eau savonneuse. Toutes les forces s'exerçant sur le fil sont en équilibre. Cette situation change quand l'un des films d'eau savonneuse est percé. En effet, quand par exemple le film situé au centre de la figure B est percé, on observe immédiatement la diminution des surfaces des films situés à gauche et à droite. La position initiale du fil est représenté en pointillé. Le même phénomène se produit pour la figure C. À partir de ces constatations, on en déduit que le film d'eau savonneuse exerce des forces de nature attractive (dirigées du fil vers le film). Ces dernières s'identifient à celles de la tension superficielle qui s'opèrent sur la surface d'un liquide.

Si l'on souhaite accroître la surface du film d'eau savonneuse d'un incrément  $\delta A = l \delta x$ . On doit appliquer une force  $F$  répartie sur la longueur  $l$  du fil et s'opposant à la force de tension superficielle ( $f$ ) qui tend à contracter la surface du liquide. Ces deux forces ont la même norme et même direction mais de sens opposée. Cette force de tension superficielle ne dépend pas de l'importance de la surface considérée, elle dépend uniquement de la longueur  $l$  sur laquelle elle s'exerce. D'un point de vue énergétique, augmenter la surface du film d'une quantité  $\delta A$ , coûtera une énergie  $\gamma \delta A$  :

$$\frac{\delta w}{\delta A} = \frac{F \delta x}{2l \delta x} = \frac{2 \gamma l}{2l} = \gamma \quad (1.2)$$

$\gamma$  est donc une mesure de la résistance à l'accroissement de la surface. Le facteur 2 qui apparaît dans la formule provient du fait que nous avons deux faces. Les termes tension superficielle (entre un gaz et un liquide), tension de surface (entre un solide et un fluide) et tension interfaciale (entre deux fluides), désignent la même entité : une force par unité de longueur,  $\gamma$ . Ses unités s'expriment comme :

Système d'unité	C.G.S	M.K.S.A
$\gamma = F/l$	<i>d</i> yne/cm	N/m
$\gamma = \delta w/\delta A$	<i>e</i> rg/cm <sup>2</sup>	J/m <sup>2</sup>

Dans le tableau ci-dessous, sont portées quelques valeurs de la tension superficielle de certains liquides dans le cas d'une interface liquide-air :

Liquide	Température (C°)	$\gamma(N/m) \times 10^{-2}$
alcool éthylique	20	2.23
huile d'olive	20	3.20
glycérine	20	6.31
eau	0	7.56
eau	20	7.28
eau	100	5.89
eau savonneuse	20	2.50
mercure	20	46.50

Il convient de remarquer que la tension superficielle des différents liquides n'est pas la même. En effet, elle dépend de la nature des phases en présence (dans une interface liquide-gaz, la nature du gaz n'a que peu d'influence à des pressions relativement faibles), de la présence ou non des impuretés dans l'une des phases (elles abaissent généralement la tension de surface) et de la température ( $\gamma$  diminue généralement quand la température augmente).

Dans cette section, il a été démontré que la tension superficielle est une force par unité de longueur du périmètre s'opposant à toute augmentation de la surface (ou interface). Cette force a tendance à ramener des molécules situées à la surface vers le cœur de la phase.

### 1.1.1 Tension superficielle et fonctions thermodynamiques

Pour un accroissement infinitésimal  $\delta A$  de la surface, on peut écrire :

$$\delta w = \underbrace{-P\delta v}_{\text{force de pression}} + \underbrace{\gamma\delta A}_{\text{force de TS}} \quad (1.3)$$

Les variations totales de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'énergie interne ( $\Delta U$ ) sont définies par :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \quad (1.4)$$

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + \gamma\Delta A \quad (1.5)$$

À partir des Eqs. (1.4) et (1.5), la variation totale de l'enthalpie devient :

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A \quad (1.6)$$

Où  $\delta U = \delta w + \delta Q$  (relation régissant le premier principe de la thermodynamique) et  $\delta Q = T\delta S$  (second principe de la thermodynamique). La variation totale de l'enthalpie libre s'exprime par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (1.7)$$

Après substitution de l'expression de la variation de l'enthalpie,

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A \quad (1.8)$$

À partir de cette équation, on constate que l'énergie libre est une fonction dépendant à la fois de la pression ( $P$ ), de la température ( $T$ ) et de la surface ( $A$ ), soit :

$$G = f(P, T, A) \quad (1.9)$$

Cherchons désormais les définitions, d'un point de vue thermodynamique, des grandeurs :  $V$ ,  $S$  et  $\gamma$ . Pour cela, exprimons la forme différentielle de  $G$ , il vient :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} dP + \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} dA \quad (1.10)$$

Par identification des Eqs. (1.8) et (1.10), il en découle que :

$$V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} ; \quad -S = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} ; \quad \gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} \quad (1.11)$$

Compte tenu de cette dernière relation, on comprend que la tension superficielle se définit comme une variation, pour une pression et température données, de l'énergie libre de surface causée par l'accroissement de surface  $\delta A$ . L'évolution d'un système thermodynamique vers un état d'équilibre est conditionnée par l'inégalité  $dG < 0$ . La tension superficielle  $\gamma$  est une quantité positive, il vient alors  $dA < 0$  : traduit une tendance naturelle des surfaces à se contracter. En d'autres mots, l'interface doit nécessairement diminuer sa surface libre pour être à l'équilibre thermodynamique (pour exister).

Avec un raisonnement analogue, cherchons désormais l'enthalpie superficielle ( $H_A$ ). Soit une transformation réversible à température et pression constantes et tenant compte de la relation de l'énergie libre :  $G = H - T S$ . La différenciation de cette relation par rapport à  $A$  conduit :

$$\underbrace{\left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,P}}_{\gamma} = \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_{P,T} \quad (1.12)$$

D'après les relations de Maxwell, nous avons :

$$-\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right) = -\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right) ; \quad \left(\frac{\delta V}{\delta A}\right) = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta P}\right) ; \quad -\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right) = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right) \quad (1.13)$$

$$\implies \gamma = \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} + T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{P,A} \quad (1.14)$$

$$\implies \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} = \gamma - T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{P,A} = H_A \quad (1.15)$$

Cette expression traduit, entre autre, le fait que l'étude de la variation de la tension superficielle en fonction de la température conduit à la quantification de l'enthalpie superficielle.

### 1.1.2 Tension superficielle vs température

Afin d'appréhender la variation de la tension superficielle en fonction de la température, réécrivons l'expression de l'entropie interfaciale écrite précédemment :

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,n_i} = -S_A \quad (1.16)$$

Comme la quantité  $S_A$  est positive, ceci implique forcément que :

$$\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,n_i} < 0 \quad (1.17)$$

La tension superficielle diminue donc avec la température. Ce résultat est valable uniquement pour les corps purs car dans ce cas le  $n_i$  (quantité de matière située à l'interface entre deux phases, eau et sa vapeur par exemple) reste constant. En revanche, si on chauffe un mélange, on modifie le  $n_i$ , cette modification peut être causée par une adsorption par exemple. Pour un corps pur, la diminution de  $\gamma$  en fonction de la température s'explique par le fait que les forces (forces de Van Der Waals et/ou liaisons hydrogène) de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique ( $\sim k_B T$ ) et par conséquent on a moins de résistance pour augmenter la surface. Un certain nombre de relations empiriques ont été mises en évidence pour décrire la corrélation existant entre  $\gamma$  et la température. La relation la plus simple admet une corrélation linéaire négative entre  $\gamma$  et la température. Ainsi, Eotvos a démontré expérimentalement la relation :

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.18)$$

Avec,  $T_c$  est la température critique ( $\gamma(T = T_c) = 0$ ). La figure (1.4), exprime la tendance de la tension de surface en fonction de la température pour quelques liquides.

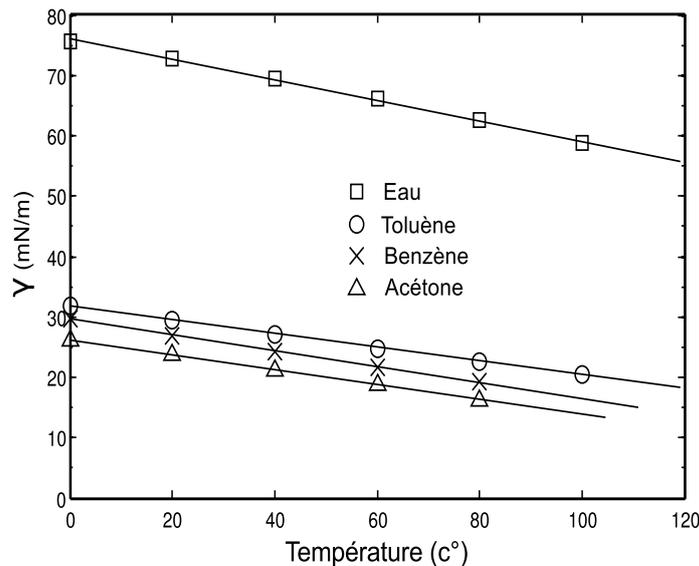


FIGURE 1.4: Évolution de la tension superficielle en fonction de la température

Il existe, néanmoins, des lois empiriques s'écartant de la relation linéaire (1.18). En voici un exemple d'une évolution parabolique pour une solution aqueuse de n-heptanol de concentration  $6.30 \times 10^{-3} M$  :

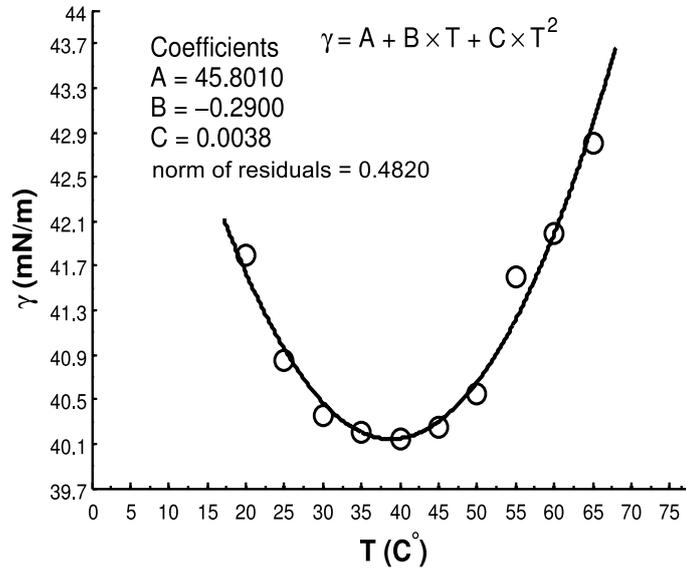


FIGURE 1.5: Tension superficielle en fonction de la température

## 1.2 Surface courbe

Beaucoup d'interfaces rencontrées sont sous forme de courbes (émulsions, bulles d'air, ...). Dans cette section on décrira les forces de pression qui y règnent de part et d'autre de ces surfaces courbes.

### 1.2.1 Équation de Laplace

Lorsque la frontière physique de séparation entre un liquide et un gaz est une surface courbe Fig. (1.6), les pressions de part et d'autre de cette surface sont différentes. La loi de Laplace relie cette différence de pression à la constante de tension superficielle du liquide considéré.

#### 1.2.1.1 Première approche

Nous avons vu dans les sections précédentes que la tension de surface est une force qui tend à diminuer la surface. Pour une goutte d'eau, de forme sphérique ayant un rayon  $r$ , la tension de surface a pour effet d'engendrer une compression de sorte à réduire la surface de la goutte. On comprend ainsi, pour que la goutte "existe" il y aura forcément une autre force qui contrecarre celle de tension de surface de telle sorte que la goutte soit en équilibre. Cette force est celle de la pression (sachant que  $F = P \times S$ ). Sans exposé pour le moment le détail technique, il est évident que la pression à l'intérieur de la goutte soit forcément supérieure à la pression extérieure de la goutte, soit  $P_{int} - P_{ext} > 0$ .

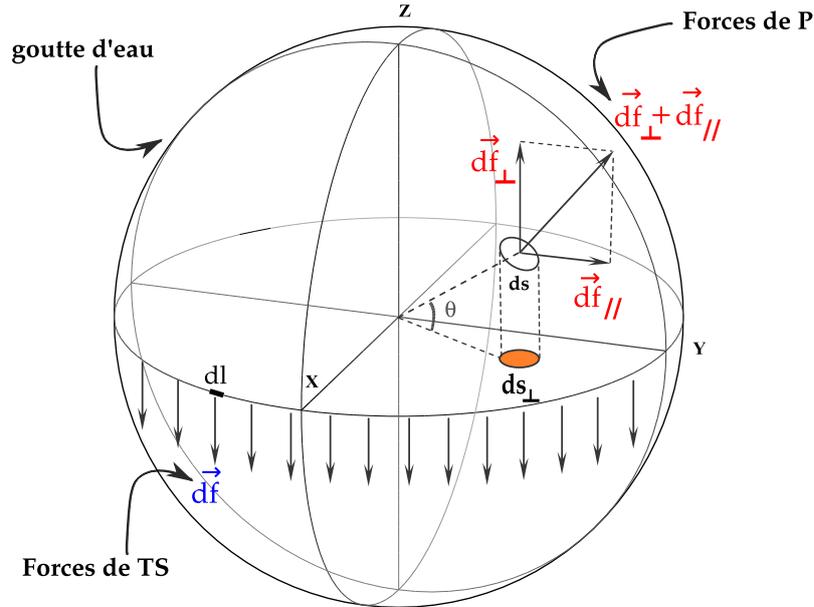


FIGURE 1.6: Interface courbe

À partir du schéma ci-dessus, le périmètre ( $l = 2\pi r$ ), séparant l'hémisphère nord de l'hémisphère sud, subit une force de tension de surface sur chaque élément de longueur  $dl$ , soit  $d\vec{f} = \gamma dl$ . La résultante des forces de tension de surface s'exerçant sur tout le périmètre est :

$$f_{TS} = \int_0^{l=2\pi r} \gamma dl = \gamma 2\pi r \quad (1.19)$$

D'un autre côté, chaque élément de surface  $dS$  de l'hémisphère nord, subit une force de pression qui vaut :  $dF_p = \Delta P \times S$  ou bien  $(P_{int} - P_{ext}) \times dS$ . Comme on peut le voir sur le schéma, la force de pression  $dF_p$  est la résultante de deux composantes  $dF_p = \sqrt{(dF_{\perp})^2 + (dF_{//})^2}$ , une composante perpendiculaire  $dF_{\perp}$  et une autre composante horizontale, notée  $dF_{//}$ . En raison de la symétrie par rapport à l'axe  $oz$ , les composantes horizontales s'annulent deux à deux. En effet, seule la composante perpendiculaire  $dF_{\perp}$  contribue à la force de pression. Ainsi, nous avons :

$$dF_p = dF_{\perp} \cos \theta \implies dF_p = \Delta P \underbrace{dS \cos \theta}_{dS_{\perp}} \implies dF_p = \Delta P dS_{\perp} \quad (1.20)$$

Il en résulte que la résultante des forces de pression s'exerçant sur chaque élément de surface  $dS$  est :

$$f_p = \Delta P \int_0^S dS_{\perp} = \Delta P \pi r^2 \quad (1.21)$$

La goutte d'eau doit son existence à l'égalité des forces  $f_{TS} = f_p$ , soit :

$$\gamma 2\pi r = \Delta P \pi r^2 \quad (1.22)$$

$$\implies (P_{int} - P_{ext}) = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.23)$$

C'est l'équation de *Laplace*, traduisant l'équilibre mécanique d'une surface. En effet, 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  $P_{int}$  est donc forcément supérieure à celle du milieu extérieur,  $P_{ext}$ . Cette compression est d'autant plus forte que les forces de surface sont grandes, et par conséquent la tension superficielle  $\gamma$  est élevée.

### 1.2.1.2 Deuxième approche

Soit une goutte de rayon  $r$ , si l'on désire augmenter sa surface de  $r$  à  $r + dr$ , on aura  $dA = 8\pi r dr$ . De la même manière son volume augmentera d'une quantité  $dV = 4\pi r^2 dr$ . Dans cette section, la relation de *Laplace* est démontrée à partir des **travaux** des forces de pression et des forces de tension de surface.

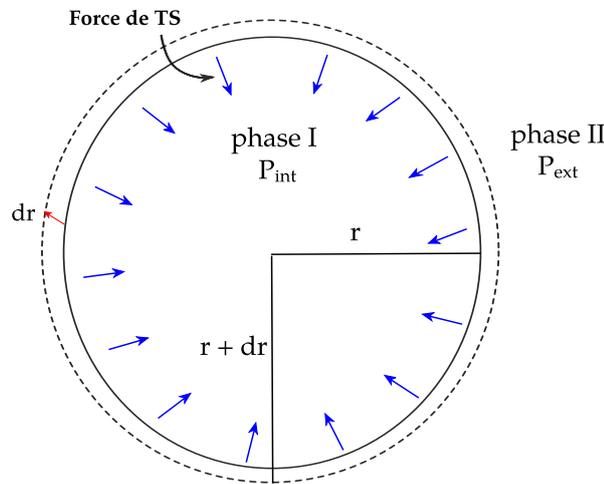


FIGURE 1.7: Surpression de la goutte

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

$$\delta W_P = \underbrace{\delta W_{int}}_{\text{travail de } P_{int}} + \underbrace{\delta W_{ext}}_{\text{travail de } P_{ext}} \quad (1.24)$$

Par définition, nous avons  $W = P \times V$ . Quand  $W < 0$ , le travail est cédé par le système et quand  $W > 0$ , le travail est reçu par le système (c'est une convention des signes). Il vient :

$$\delta W_P = P_{int} \times \delta V - P_{ext} \times \delta V \quad (1.25)$$

$$\delta W_P = P_{int} 4\pi r^2 dr - P_{ext} 4\pi r^2 dr \quad (1.26)$$

$$\implies \delta W_P = (P_{int} - P_{ext}) 4\pi r^2 dr \quad (1.27)$$

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

$$\delta W_{TS} = \gamma dA = \gamma 8 \pi r dr \quad (1.28)$$

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

$$\underbrace{\delta W_P}_{\text{travail des forces de P}} = \underbrace{\delta W_{TS}}_{\text{travail des forces de TS}} \quad (1.29)$$

$$\iff (P_{int} - P_{ext}) 4 \pi r^2 dr = \gamma 8 \pi r dr \quad (1.30)$$

On retrouve ainsi, la l'équation de *Laplace*

$$\implies (P_{int} - P_{ext}) = \frac{2 \gamma}{r} \quad (1.31)$$

Pour une goutte d'eau savonneuse le facteur 2 est remplacé par 4. Ceci provient du fait que la bulle de savon présente deux interfaces liquide-vapeur (donc on applique deux fois l'équation de *Laplace*). Pour une goutte d'eau, il y a une seule interface.

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.

## 1.2.2 Équation de Kelvin

Un liquide en équilibre avec sa vapeur possède la même température, le même potentiel chimique et la même pression (pression de vapeur saturante, notée  $P_0$ ). Ceci est valable dans le cas d'une surface plane  $r \rightarrow \infty$ . La question légitime qu'on peut se poser : comment évolue la pression de cette vapeur dans le cas où  $r$  est fini ? par exemple, une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur. On considérera le cas d'une goutte liquide, de forme sphérique ayant un rayon  $r$ . On travaillera à température constante, l'équilibre de la goutte avec sa vapeur se traduit par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases, soit :

$$\mu_l(P_l, T) = \mu_v(P_v, T) \quad (1.32)$$

Par définition le potentiel chimique d'une phase  $i$ , ayant une quantité de matière  $n_i$ , est donné par :

$$\mu_i = \frac{\delta G_i}{\delta n_i} = g_i \quad (1.33)$$

À partir de l'Eq. (1.32) et tenant compte de la relation  $\mu = h - Ts$ , on a

$$d\mu_l(P_l, T) = d\mu_v(P_v, T) \iff V_l dP_l - s_l dT = V_v dP_v - s_v dT \implies V_l dP_l = V_v dP_v \quad (1.34)$$

Avec,  $V_l$  et  $V_v$  sont respectivement les volumes molaires pour les phases liquide et vapeur. Or, d'après le loi de Laplace écrite précédemment, il vient :

$$P_l = P_v + \frac{2\gamma}{r}, \quad \text{sphère} \Rightarrow R_1 = R_2 = r \quad (1.35)$$

En calculant la différentielle de cette équation par rapport au rayon :

$$dP_l = dP_v - \frac{2\gamma}{r^2} dr \Rightarrow dP_l - dP_v = -\frac{2\gamma}{r^2} dr \quad (1.36)$$

D'après l'Eq. (1.34),

$$dP_l = \frac{V_v \times dP_v}{V_l} \quad (1.37)$$

En substituant l'Eq. (1.37) dans (1.36) et en considérant  $V_v \gg V_l$  :

$$V_v dP_v = -\frac{2\gamma}{r^2} V_l dr \quad (1.38)$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait,  $V_v = RT/P_v$  et  $V_l = M/\rho_l$  on obtient :

$$\frac{dP_v}{P_v} = -\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \frac{dr}{r^2} \quad (1.39)$$

L'équation de Kelvin est obtenue par intégration de cette dernière équation, selon :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_v}{P_v} = -\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \quad (1.40)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P(r)}{P_0}\right) = +\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \frac{1}{r} = +\frac{\Delta P(r) M}{RT \rho_l} \quad (1.41)$$

Avec,  $M$  est la masse molaire du liquide et  $\rho_l$  sa masse volumique.  $R$  étant la constante des gaz parfaits qui vaut :  $8.314 \text{ J/K mol}$ .

Cette équation nous informe que dans un matériau poreux, caractérisé par une distribution hétérogène des diamètres des pores, le liquide remplira d'abord les pores les plus fins. Notons que pour  $P(r \rightarrow \infty) = P_0$  (pression de vapeur saturante).

## 1.3 Méthodes de mesure de la tension superficielle

### 1.3.1 Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires

#### A - Première approche

Lors de l'immersion d'un tube de verre capillaire dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple, on observe une ascension du liquide par rapport au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle  $\theta$  avec la paroi du tube. Il semble donc qu'il y a une force qui défie la gravité. Dans ce qui suit, on expliquera les raisons de cette ascension.

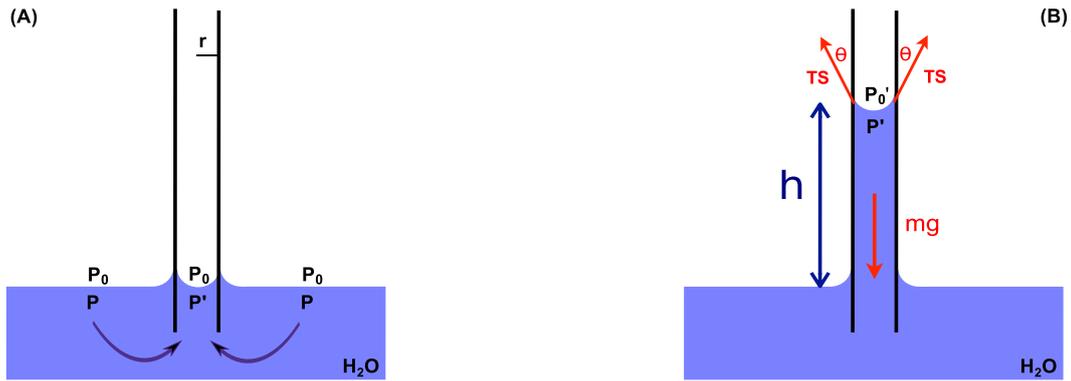


FIGURE 1.8: Ascension capillaire pour un liquide mouillant

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  $P > P'$ .

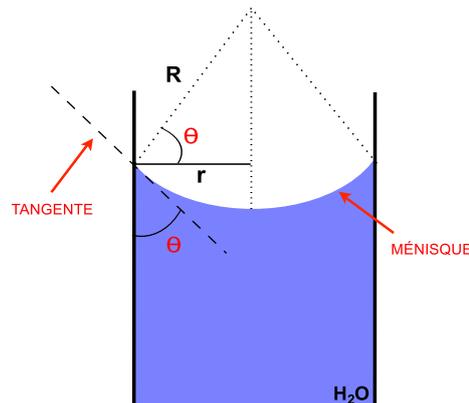


FIGURE 1.9: Ascension capillaire et angle de contact

Pour la phase liquide,

$$P = P' + \varrho_l g h \quad (1.42)$$

Pour la phase gazeuse,

$$P_0 = P'_0 + \varrho_0 g h \quad (1.43)$$

Comme  $P = P_0$  (pression atmosphérique), il vient :

$$P'_0 + \varrho_0 g h = P' + \varrho_l g h \quad (1.44)$$

$$\Rightarrow P'_0 - P' = \frac{2\gamma}{R} = (\varrho_l - \varrho_0) g h \Rightarrow h = \frac{2\gamma}{(\varrho_l - \varrho_0) g R} \quad (1.45)$$

En tenant compte de l'angle de contact, on voit bien selon la figure (1.9) que le rayon  $R$  de la calotte sphérique vaut  $R = r / \cos \theta$ , ainsi :

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{(\rho_l - \rho_0) g r} \quad (1.46)$$

Si au contraire le liquide ne mouille pas les parois du tube capillaire, c'est-à-dire  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , dans ce cas on observera une **dépression capillaire**. La loi de Jurin donnera une hauteur négative :

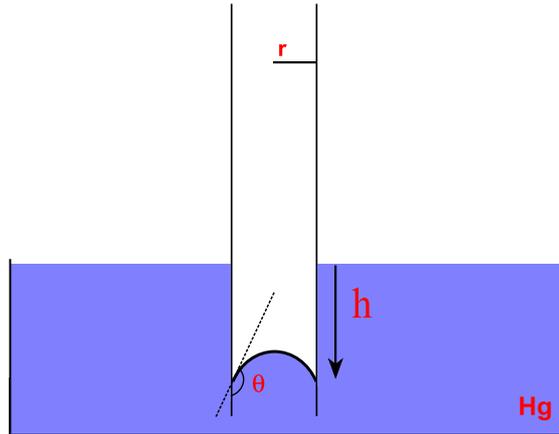


FIGURE 1.10: Dépression capillaire

Cette dépression capillaire est utilisée en porosimétrie au mercure. C'est une technique permettant de déterminer la distribution de taille des pores. Son principe repose sur le fait que pour faire pénétrer du mercure dans les pores d'un solide, il faut appliquer une pression d'autant plus grande que la taille des pores est réduite.

### B - Deuxième approche

En exprimant la variation élémentaire de l'enthalpie libre  $dG$  du système (phases présentes au point triple) quand il passe d'une hauteur  $z$  à  $z + dz$ , soit :

$$dG(z) = \underbrace{\pi r^2 \rho g z dz}_{\text{énergie potentielle}} + \underbrace{2 \pi r (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) dz}_{\text{énergie interfaciale}} \quad (1.47)$$

La variation totale de l'enthalpie libre est obtenue en intégrant cette relation sur toute la hauteur de l'ascension du liquide :

$$\Delta = \int_0^h dG(z) dz \Leftrightarrow \Delta G(h) = \frac{\pi r^2 \rho g h^2}{2} + 2 \pi r (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) h \quad (1.48)$$

À l'équilibre, toutes les variables de l'enthalpie libre demeurent constantes, on écrira :

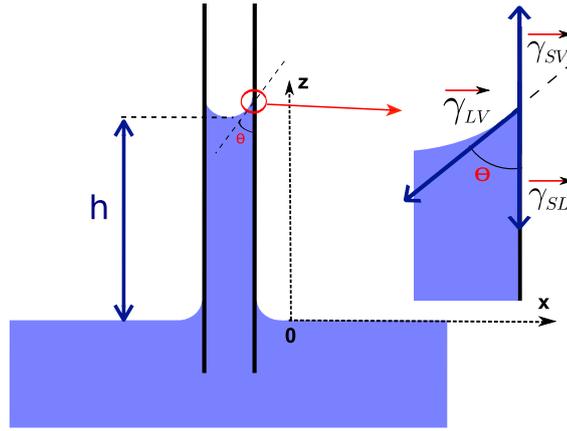


FIGURE 1.11: Forces capillaires

$$\frac{d\Delta G}{dh} = 0 \Leftrightarrow \frac{\pi r^2 \rho g h^2}{2} + 2 \pi r (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) h = 0 \quad (1.49)$$

$$\Rightarrow h = -\frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{r \rho g} \quad (1.50)$$

En substituant la relation de Young dans cette équation, on aura :

$$\Rightarrow h = 2 \frac{\gamma_{LG} \cos \theta}{r \rho g} \quad (1.51)$$

### c - Troisième approche

Dans cette approche on considère les forces élémentaires de tension superficielle ( $\vec{df}$ ) exercées par le liquide sur chaque élément de longueur ( $\vec{dl}$ ) des parois du tube. La résultante de la force de surface s'écrira comme une somme (intégrale) de toutes les forces élémentaires. La somme sera calculée sur tout le périmètre du tube, soit :

$$\int_{2\pi r} df \cos \theta = \int_{2\pi r} \gamma dl \cos \theta = 2 \pi r \gamma \cos \theta \quad (1.52)$$

Le liquide cesse son ascension une fois que l'équilibre entre son poids et la force de tension superficielle est atteint :

$$\pi r^2 \rho g h = 2 \pi r \gamma \cos \theta \Rightarrow h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r \rho g} \quad (1.53)$$

C'est la loi de Jurin

Le poids du liquide est de sens opposé à la force de tension de surface. À partir de l'illustration ci-dessus, il découle :

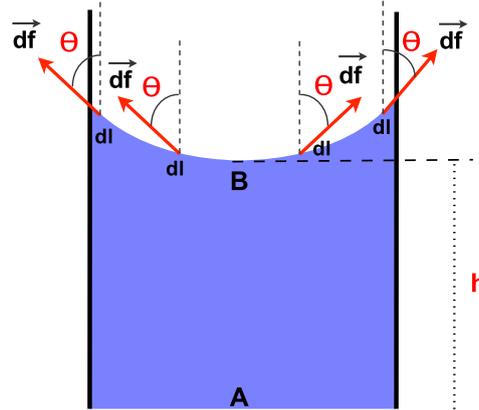


FIGURE 1.12: Ascension capillaire et forces de surface

$$P_A S = P_B S + mg \implies \underbrace{(P_A - P_B)}_{\rho g h} \underbrace{S}_{\pi r^2} = \underbrace{mg}_{\text{poids de la colonne du liquide}} \quad (1.54)$$

Cette relation traduit le principe de l'hydrostatique qui stipule : la différence de pression entre deux points A et B ( $\times$  par la surface) dans un fluide mesure le poids d'une colonne de fluide, située entre les altitudes de A et B.

Un liquide pour lequel  $\theta < \frac{\pi}{2}$  subit une ascension ( $h > 0$ ) dans un tube capillaire, exemple de l'eau,  $\theta \simeq 0^\circ$ . Un liquide pour lequel  $\theta > \frac{\pi}{2}$  subit une dépression ( $h < 0$ ) dans un tube capillaire, exemple de Hg,  $\theta \simeq 143^\circ$ . La loi de Jurin sert à calculer la tension superficielle connaissant, suivant que le liquide mouille ou non les parois du tube, la hauteur de l'ascension ou de la dépression capillaire.

En toute rigueur, la formule de Jurin exige la formation d'un ménisque parfaitement sphérique afin que la pression sous ce dernier soit uniforme. Or, le centre du ménisque est plus bas que ses bords, d'où la non uniformité de la pression sous le ménisque. Toutefois, la profondeur du ménisque peut être négligée devant la hauteur de l'ascension, sous la condition :

$$r \ll \left( \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin \theta}} \right) \times \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.55)$$

### 1.3.2 Méthode du stalagmomètre

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

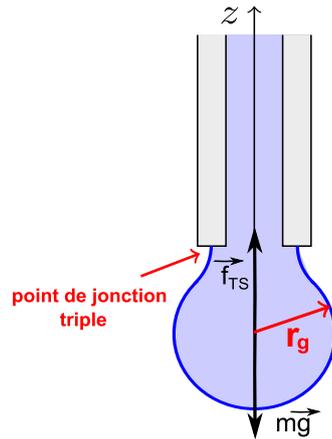


FIGURE 1.13: Goutte en équilibre

Pour mettre en pratique cette loi, il suffit d'exprimer l'équilibre d'une goutte juste avant qu'elle se détache du reste du liquide remplissant le tube capillaire. La résultante des forces de tension superficielle s'exerçant sur tout le périmètre du tube vaut :  $2\pi r\gamma$ . La goutte est pendante, il existe donc une autre force qui contrecarre celle de la tension superficielle, soit :  $mg = 2\pi r\gamma$ . Pour un volume  $V$  d'une solution, nous avons :

$$M = V \times \rho_l = N_l \times m \quad (1.56)$$

Avec,  $N_l$  est le nombre de gouttes de la solution. On peut alors écrire :

$$2\pi r\gamma_l = mg = \frac{V_l \rho_l}{N_l} \times g \implies V_l = \frac{N_l \times 2\pi r\gamma_l}{g\rho_l} \quad (1.57)$$

Il en ressort que pour un même tube capillaire, un même volume du liquide et en prenant un liquide de tension superficielle connue, l'eau par exemple ( $\gamma_e = 72.8 \text{ dynes/cm}$ ), on peut écrire de façon analogue :

$$V_e = \frac{N_e \times 2\pi r\gamma_e}{g\rho_e} \quad (1.58)$$

Ainsi,

$$V_l = V_e \Leftrightarrow \frac{N_l \times 2\pi r\gamma_l}{g\rho_l} = \frac{N_e \times 2\pi r\gamma_e}{g\rho_e} \quad (1.59)$$

Il est possible ainsi de remonter à la tension superficielle inconnue  $\gamma_l$ , selon :

$$\gamma_l = \frac{\rho_l}{\rho_e} \times \frac{N_e}{N_l} \times \gamma_e \quad (1.60)$$

Par ailleurs, la goutte pendante se détachera une fois que son poids excède la force capillaire au point de jonction triple : air, liquide et solide. Quand la goutte chute, elle reprend une forme sphérique dont le rayon est donné par la loi de Tate :

$$r_g = \left( \frac{3\gamma r}{2\rho_l g} \right)^{1/3} \quad (1.61)$$

### 1.3.3 Méthode de l'arrachement de l'anneau

Le principe de base de cette méthode consiste à mesurer la force requise pour arracher un anneau plongé dans le liquide à étudier. Le principe de la mesure est illustré selon le schéma ci-dessous :

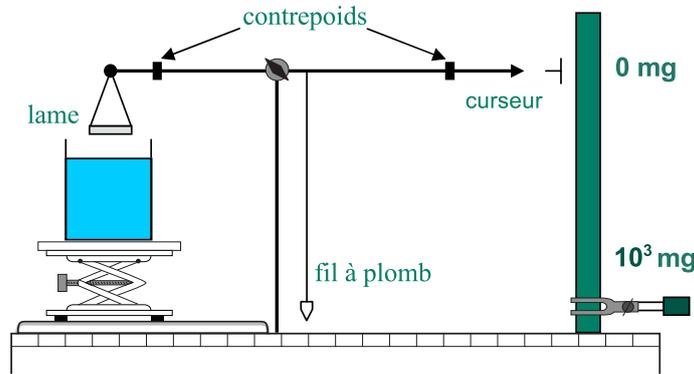


FIGURE 1.14: Méthode d'arrachement

L'anneau est soumis de la part du liquide à une force dirigée vers le bas valant :  $2 l \gamma \cos \theta$ . Avec,  $l$  étant le périmètre total de l'anneau. En pratique, on fait en sorte d'utiliser un anneau traité de façon à ce qu'il soit parfaitement mouillé par les liquides :  $\theta = 0^\circ \Rightarrow \cos \theta \rightarrow 1$ . La mesure de la force d'arrachement de l'anneau, indiquée par le curseur, conduit directement à la valeur de la tension superficielle :

$$m g = \gamma 2 l = 2 \pi \gamma \phi \implies \gamma = \frac{m g}{2 \pi \phi} = \frac{m g}{4 \pi r} \quad (1.62)$$

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.

#### - Principe de la mesure

On commence d'abord par régler les contrepoids afin d'équilibrer les bras de la balance. On remonte le récipient contenant le liquide jusqu'à ce que l'anneau affleure la surface du liquide. L'anneau est attiré vers le liquide et plonge à l'intérieur. En suite, on fait descendre le plus régulièrement possible le valet élévateur jusqu'à la limite de l'arrachement, comme illustré sur le schéma ci-dessous (étape numéro 5). Finalement, on lit la valeur de la masse  $m$  affichée par le dynamomètre.

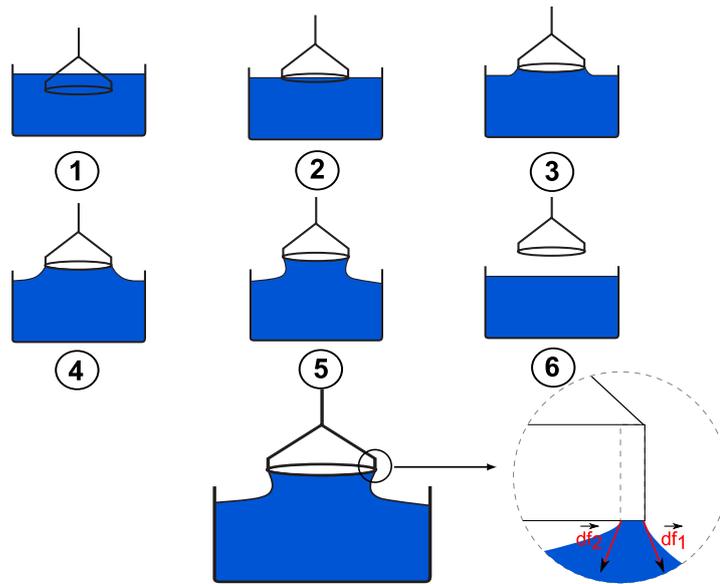


FIGURE 1.15: Les différentes étapes de la mesure par la méthode d'arrachement.

**Exercice 1**

Lorsque deux gouttes d'eau de rayon  $r$  sont mises en contact, elles coalescent pour donner naissance à une seule goutte de rayon  $r'$ . Sachant que le volume avant et après coalescence est conservé.

- Montrer que cette transformation s'accompagne d'un gain d'énergie.
- Au moyen d'une analyse dimensionnelle, montrer que l'on peut assimiler  $\gamma$  à une énergie de surface et à une force par unité de longueur.

**Exercice 2**

On donne l'expression de la variation de l'énergie interne d'un liquide, soit :

$$\frac{\Delta U}{\Delta A} = \gamma - T \left( \frac{\delta \gamma}{\delta T} \right) \quad (1.63)$$

- Décrire la variation de  $\Delta U$  en fonction de l'augmentation de la surface.

**Exercice 3**

Soit une goutte d'eau sphérique de rayon  $r$  en équilibre avec sa vapeur. A l'équilibre, les forces vers l'intérieur et vers l'extérieur de la goutte sont égales. Établir l'expression de la surpression dans la goutte en fonction de  $r$  et de  $\gamma$ . Que devient cette surpression lorsque  $r \rightarrow \infty$  ?

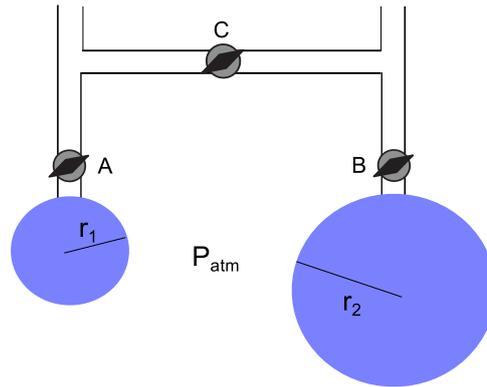
**Exercice 4**

Soient deux bulles sphériques d'eau savonneuse de rayons  $r_1$  et  $r_2$  ( $r_2 > r_1$ ). Elles sont formées en soufflant dans les tuyaux A et B. On ferme ensuite ces robinets et on ouvre le robinet C afin de mettre en contact l'air des deux bulles.

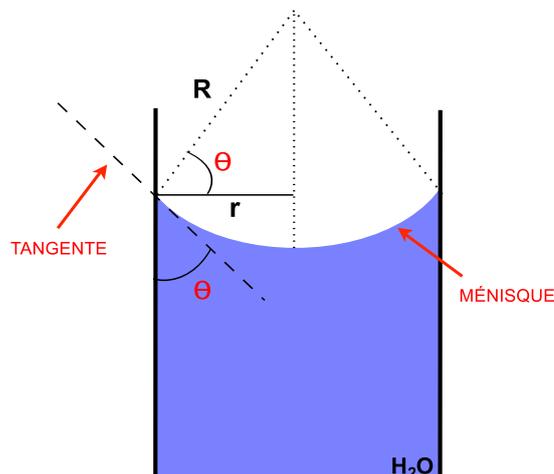
- Expliquer pourquoi la petite bulle se vide dans la grosse bulle.
- Décrire à l'aide d'un schéma le phénomène observé.
- Que se passera-t-il si  $r_1 = r_2$  ?
- Calculer le travail dépensé pour former la bulle de rayon  $r_1 = 0.7 \text{ cm}$ . Avec  $\gamma_l = 2.53 \times 10^{-2} \text{ (N/m)}$  et  $P_{atm} = 1 \text{ atm}$ .

**Exercice 5**

On souhaite calculer la valeur de la tension superficielle d'un liquide en exploitant la loi de Jurin. Pour cela, on immerge, dans ce liquide, un tube capillaire, ouvert



aux deux extrémités, de longueur  $15\text{ cm}$  et de rayon intérieur  $r = 0.1\text{ mm}$ . On observe alors que le liquide monte par capillarité dans le tube d'une hauteur  $h$ . À l'intérieur du tube, la surface libre du liquide forme un ménisque  $R$  et d'un angle de contact  $\theta$  avec les parois du tube :



- Expliquer l'origine de cette ascension du liquide dans le tube capillaire.
- Établir la différence de pression existant entre les points  $C$  et  $A$ .
- Établir la différence de pression existant entre les points  $B$  et  $A$ .
- Montrer que la hauteur de l'ascension  $h$  s'écrit :  $h = f(\gamma, \theta, r, \rho_l, g)$ .
- Ce liquide mouille parfaitement le tube et monte de  $7\text{ cm}$ . Par une analyse dimensionnelle, expliciter l'unité de la tension superficielle. Calculer sa valeur.

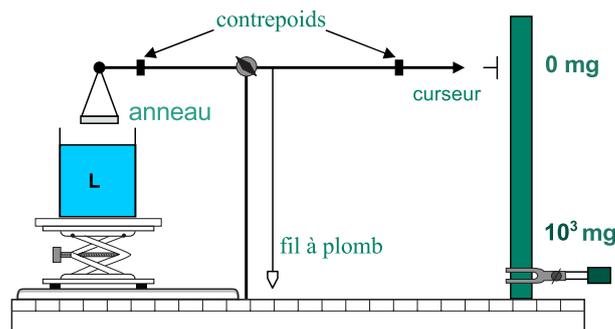
On place désormais ce tube capillaire dans un cristalliseur contenant un liquide non-mouillait de masse volumique  $\rho = 13.55\text{ kg/m}^3$ .

- Calculer la nouvelle valeur de  $h$  sachant que  $\theta = 131^\circ$  et  $\gamma = 0.49\text{ N/m}$ . Réaliser un schéma pour illustrer ce phénomène.

Données :  $g = 9.80\text{ m/s}^2$  et  $\rho_l = 784\text{ kg/m}^3$

### Exercice 6

On désire mesurer la tension superficielle d'un liquide  $L$  parfaitement mouillant. Nous utiliserons pour cela la méthode d'arrachement de l'anneau. Ce dernier ayant deux diamètres intérieur et extérieur, soient :  $\phi_{int} = 2.5\text{cm}$  et  $\phi_{ext} = 5.2\text{cm}$ . Cet anneau est suspendu à l'extrémité du fléau d'une balance, comme indiqué sur le schéma ci-dessous :



Le contrepoids placé sur la balance vaut :  $447\text{ mg}$ , est égal à la force  $F$  générée par la tension superficielle, juste à l'arrachement.

- Donner l'expression de la force  $F$  en fonction des caractéristiques de l'anneau et de  $\gamma$ .
- Calculer la valeur de  $\gamma$ .

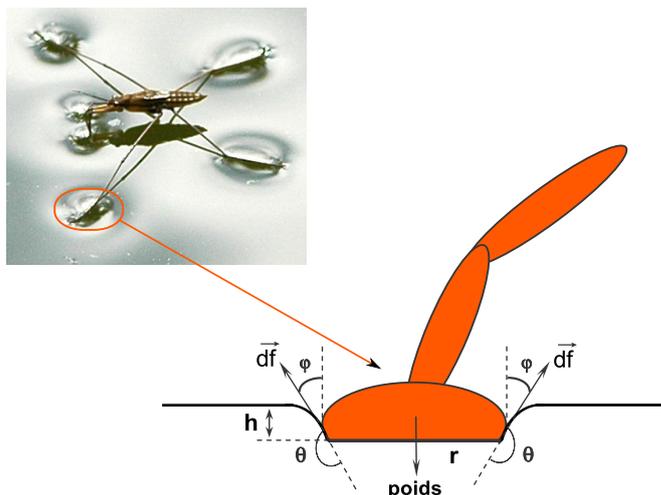
Désormais, on souhaite vérifier le résultat précédent au moyen de loi de Tate. Cette dernière traduit la corrélation entre la masse  $m$  d'une goutte et la tension superficielle  $\gamma$  d'un liquide :  $m = k 2 \pi \gamma r$ . Avec,  $r$  est le rayon du compte-gouttes et  $k$  est un facteur de forme. L'eau est utilisée comme liquide étalon, avec  $N_0 = 28$  gouttes dans un volume  $V$ . Pour le liquide étudié, on compte  $N_l = 91$  gouttes pour le même volume  $V$ .

- Calculer la tension superficielle du liquide. Conclure.

Données :  $g = 9.80\text{ m/s}^2$ ,  $\gamma_0 = 73 \cdot 10^{-3}\text{ [N/m]}$ ,  $\rho_0 = 10^3\text{ kg/m}^3$  et  $\rho_l = 884\text{ kg/m}^3$ .

### Exercice 7

Dans cette exercice on se propose d'expliquer les raisons pour lesquelles certains insectes, à l'instar des Gerris, marchent sur l'eau sans s'enfoncer.



- Faire un inventaire des forces auxquelles est soumise la patte de l'insecte.
- Exprimer l'équilibre de ces forces mises en jeu.
- Montrer dans quel cas l'effet de la force de tension superficielle est annihilé par le poids de l'insecte.

## CHAPITRE 2

---

### Tension de surface et tension interfaciale

---

#### Sommaire

---

2.1	Tension de surface de solutions aqueuses . . . . .	31
2.2	Isotherme de Gibbs - concentration superficielle . . . . .	32
2.2.1	Estimation de l'aire d'une molécule . . . . .	36
2.2.2	Pression de surface . . . . .	36

---



"Quand les animaux ne donnent pas au lion l'onction royale, et ne célèbrent aucune cérémonie pour le sacrer. L'empire que le lion exerce sur les animaux lui appartient naturellement, par ce qu'il a conquis la royauté par sa valeur"

Proverbe sanskrit - Hitopadésa IXe siècle.

## 2.1 Tension de surface de solutions aqueuses

L'addition d'un composé organique dans un liquide pur en équilibre avec sa vapeur aura pour incidence la modification de la tension superficielle de ce liquide. Ce phénomène est lié à la modification de l'interface liquide-vapeur par l'introduction du second composé. Ces observations expérimentales ont mis en avant que la concentration de ce dernier au voisinage de l'interface peut être supérieure à celle du liquide initial, on parle alors : d'**adsorption positive**. La situation inverse est observée également, 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**. Dans ce chapitre, on considèrera uniquement le cas de l'adsorption positive, dans ce cas le soluté est dit à **surface active** et on dira que la substance possédant le pouvoir de diminuer la tension superficielle de l'eau est **tensioactive**. Parmi ces substances, on abordera les molécules hydrocarbonées, ayant une longue chaîne hydrocarbonée non-polaire et une fonction chimique suffisamment polaire.

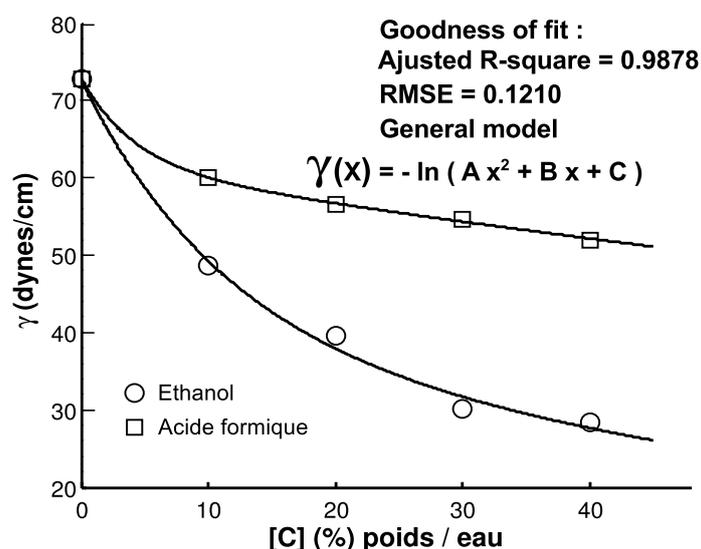


FIGURE 2.1: Tension superficielle des solutions aqueuses ( $25^{\circ}C$ ) : cas des composés organiques

Afin d'illustrer mon propos, voici deux exemples portant sur la modification de la tension superficielle des solutions aqueuses. On considère deux systèmes : eau-acide formique et eau-éthanol. À partir de ces courbes, on observe clairement une chute de la tension superficielle au fur et à mesure que la concentration du composé organique augmente. 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. Par ailleurs, on constate également que plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus la chute de la tension de surface est rapide.

Il existe d'autres relations purement empiriques qui mettent en équation la variation de la tension superficielle des solutions aqueuses de composés organiques. En effet,

L'équation de Szyszkowsky suggère une variation logarithmique avec la concentration superficielle du composé organique, soit :

$$\frac{\gamma(x)}{\gamma_0} = 1 - 0.411 \times \ln \left( 1 + \frac{x}{A} \right) \quad (2.1)$$

Avec,  $x$  étant la fraction molaire du composé organique et  $A$  une constante d'ajustement caractéristique du système, eau-composé organique, étudié.

Contrairement aux composés organiques, de type tensioactifs, qui ont tendance à s'accumuler en surface et à diminuer la tension de surface de l'eau, les sels minéraux augmentent la tension de surface de l'eau. L'évolution de la tension superficielle de l'eau est pratiquement linéaire en fonction de la concentration des sels minéraux. Ces substances donnent lieu donc à une adsorption négative.

## 2.2 Isotherme de Gibbs - concentration superficielle

La thermodynamique nous permet de trouver une relation mathématique entre l'accumulation des espèces à la surface d'un liquide et son impact sur la tension superficielle. Considérant un système formé de trois phases : la phase  $\alpha$  pour le solvant, la phase  $\beta$  pour le soluté et la phase  $\sigma$  pour l'interface séparant les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans ce cas, l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma \quad (2.2)$$

Il en est de même pour :

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad \text{et} \quad S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (2.3)$$

L'enthalpie libre totale s'écrit comme :  $G = f(P, T, A, n_i)$  sa différentielle est :

$$dG = \left( \frac{\delta G}{\delta P} \right)_{A,T,n_i} dP + \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P,A,n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{A,T,P} dn_i + \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right)_{P,T,n_i} dA \quad (2.4)$$

$$= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (2.5)$$

Avec,  $A$  est l'aire de l'interface formée par la phase  $\sigma$ . On a également :

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma = c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta + \Gamma A \quad (2.6)$$

L'indice  $i$  étant le nombre de constituants dans chaque phase. À partir de l'Eq. (2.2), on obtient :

$$dG^\sigma = \underbrace{-SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA}_{dG} - \underbrace{\left[ -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \right]}_{dG^\alpha} - \underbrace{\left[ -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \right]}_{dG^\beta} \quad (2.7)$$

À l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux :  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$  (donc  $n_i^\alpha = n_i^\beta = n_i^\sigma = cst$ ). Dans ce cas, la variation de l'enthalpie libre de surface s'écrira comme :

$$dG^\sigma = -SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + VdP - V^\alpha dP - V^\beta dP \quad (2.8)$$

En se plaçant dans les conditions de pression et de température constantes, il vient :

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.9)$$

Soit,

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (2.10)$$

En différenciant cette relation, on aura :

$$dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (2.11)$$

En identifiant les équations (2.9) et (2.11), on en déduit la relation de Gibbs - Duhem

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.12)$$

$$d\gamma = \frac{-1}{A} \times \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.13)$$

En prenant le cas minimum, c'est-à-dire quand on a deux constituants ( $i = 1, 2$ ), on obtient :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.14)$$

Dans le cas d'une adsorption positive, il y aura beaucoup plus de molécules de soluté ( $n_2$ ) que celles de solvant ( $n_1$ ), soit  $n_2 > n_1$ , donc :

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.15)$$

Par définition, le potentiel chimique du constituant  $i$  est donné en fonction de son activité selon :  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$d\mu_2 = + \frac{RT da_2}{a_2} \quad (2.16)$$

Soit :

$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \times \frac{d\gamma}{da_2} \quad (2.17)$$

Pour les solutions diluées ( $a \rightarrow c$ ), cette relation devient :

$$\Gamma_s = - \frac{c}{RT} \times \left( \frac{d\gamma}{dc} \right) \quad (2.18)$$

C'est l'équation de Gibbs pour les solutions diluées.  $\Gamma_s$  est la concentration superficielle du constituant 2 (soluté) dans l'interface  $\sigma$  qui a pour aire  $A$ . Dans le système  $SI$  l'unité de  $\Gamma_s$  est  $mol/m^2$ . La pente de la courbe  $\gamma(c)$ , s'écrit selon :

$$\left( \frac{d\gamma}{d\ln(c)} \right) = -RT \Gamma_s \quad (2.19)$$

La présence du signe moins dans cette équation, nous informe qu'il existe une corrélation négative entre la tension superficielle et la concentration du soluté.

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

La courbe ci-dessous traduit la variation théorique de la tension superficielle ( $\gamma_{eau/huile}$ ) en fonction du logarithme népérien de la concentration du tensioactif  $C_{TA}$ , l'huile.

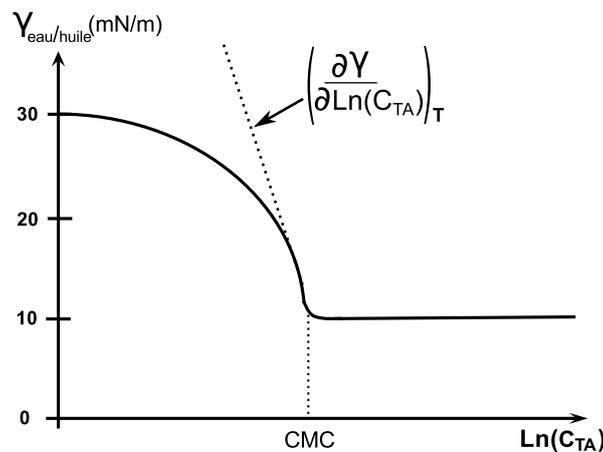


FIGURE 2.2: Allure théorique de la courbe :  $\gamma = f(\ln(C))$ .

L'évolution de la courbe  $\gamma(c)$  peut être décrite comme suit : Pour une concentration en tensioactifs inférieure à la CMC (Concentration Micellaire Critique), on observe une diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration. Quand cette concentration atteint la CMC, la surface devient saturer en tensioactifs. Ces derniers, s'organisent de façon à ce que leur partie hydrophobe fuit systématiquement la surface de l'eau. Ainsi, une fois cette concentration limite est atteinte, les molécules de tensioactif ne peuvent plus joindre l'interface et la seule façon d'empêcher les chaînes hydrocarbonées apolaires d'entrer en contact avec la phase aqueuse est que ces dernières 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.

**Application 1** : soit une solution aqueuse du tensioactif SDS. On souhaite déterminer la concentration micellaire critique (CMC) du SDS dans du  $NaCl$  à  $0.2 \text{ mol/L}$ . La solution aqueuse est formée de : 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0 et 4.0  $\text{mmol/L}$  du SDS dans  $0.2 \text{ mol/L}$  de chlorure de sodium. Au moyen de la méthode d'arrachement de l'anneau, les valeurs de tensions superficielles mesurées pour chaque concentration sont énumérées comme suit : 41.10, 41.50, 40.20, 38.90, 36.30, 33.10, 32.80, 32.70, et 32.20  $\text{mN/m}$ .

À partir de cette courbe de variation de la tension de surface en fonction de la concentration de la solution aqueuse, on détermine la CMC au point de jonction des deux droites, voir sur la figure ci-dessous.

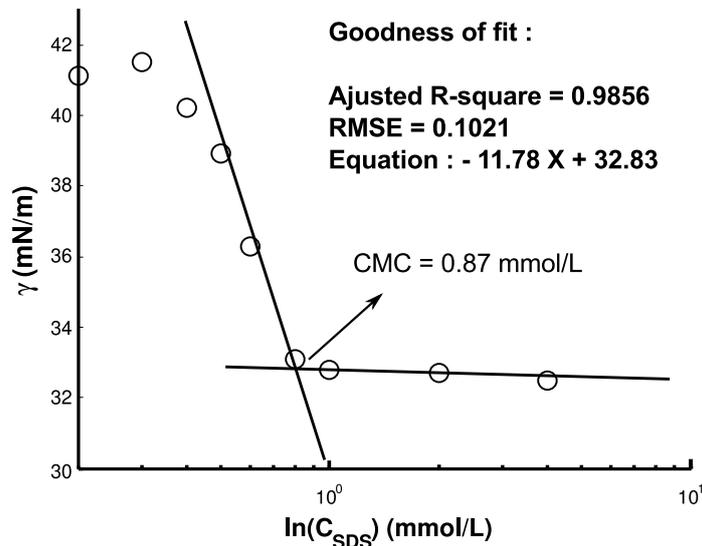


FIGURE 2.3: Concentration micellaire critique du SDS dans du  $NaCl$

**Application 2** : On s'intéressera désormais à la variation de la concentration superficielle ( $\Gamma_s$ ) en fonction de la concentration d'un composé organique mis en so-

lution. On présentera ces résultats expérimentaux pour trois températures différentes. Comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, la courbe  $\Gamma_s = f(c)$  est croissante et saturante également. On remarque aussi que plus la température augmente plus la quantité adsorbée diminue.

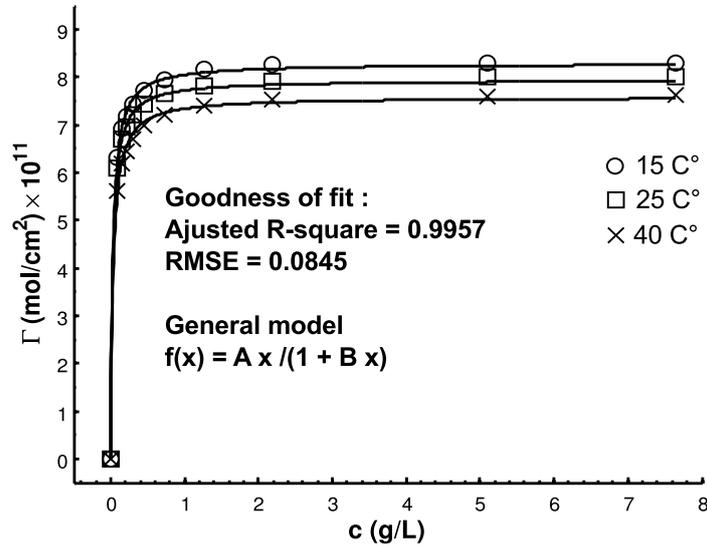


FIGURE 2.4: Variation de la concentration superficielle ( $\Gamma_s$ ) en fonction de la concentration du soluté

### 2.2.1 Estimation de l'aire d'une molécule

À partir de ces courbes, on remarque que l'évolution de  $\Gamma = f(c)$  atteint une valeur limite :  $\Gamma(c \rightarrow \infty) = \Gamma_{max}$ . On admet que cette concentration superficielle maximale forme une couche monomoléculaire. Ainsi, à partir de cette valeur on peut donc remonter à l'aire occupée par une seule molécule de soluté. Pour une mole de soluté nous avons :  $\Gamma_{max} = \frac{1}{A}$

$$a_m \longrightarrow 1 \text{ molécule}$$

$$A \longrightarrow N_A \text{ molécules}$$

L'aire occupée par une seul molécule est obtenue :

$$a_m = \frac{A}{N_A} = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A} = \frac{1}{\Gamma_{max} 6.023 \times 10^{23}} [cm^2] \quad (2.20)$$

### 2.2.2 Pression de surface

Dans cette section, on décrira le comportement de la couche de molécules adsorbée à l'interface, la phase  $\sigma$ . À l'interface, on a déjà écrit que l'enthalpie libre de surface, à pression et température constantes, vaut :

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (2.21)$$

Quand on introduit une concentration donnée du soluté dans l'eau (solvant), la tension de surface se modifie mais également l'enthalpie libre de surface. En effet, le système évoluera comme suit :

Sans soluté,

$$G_0^\sigma = \gamma_0 A + \mu_e n_e^\sigma \quad (2.22)$$

Avec soluté,

$$G^\sigma = \gamma A + \mu_e n_e^\sigma + \mu_s n_s^\sigma \quad (2.23)$$

Si l'on souhaite quantifier cette variation de l'enthalpie libre, on écrira :

$$\Delta G^\sigma = G^\sigma - G_0^\sigma = \gamma A - \gamma_0 A + \mu_s n_s^\sigma \quad (2.24)$$

Quand le système atteint l'équilibre, le nombre de molécules du soluté et celles du solvant qui rejoignent et quittent l'interface demeure constant. Dans ce cas l'aire de l'interface n'augmente plus ( $dA = 0$ ) et par voie de conséquence la variation totale de l'enthalpie libre de surface sera égale à zéro.

$$\Delta G^\sigma = G^\sigma - G_0^\sigma = (\gamma - \gamma_0) A + \mu_s n_s^\sigma = 0 \quad (2.25)$$

$$\implies (\gamma - \gamma_0) A = \mu_s n_s^\sigma \Leftrightarrow (\gamma - \gamma_0) A = \mu_s \Gamma_s A \quad (2.26)$$

Pour  $n$  moles de molécules adsorbées, on pourra écrire :

$$\underbrace{(\gamma - \gamma_0) A}_{\text{Joule}} = \underbrace{\mu_s \Gamma_s A}_{\text{Joule}} = \underbrace{n R T}_{\text{Joule}} \quad (2.27)$$

Donc cette analogie avec les gaz parfaits, nous enseigne que la couche de molécule adsorbée à l'interface se comporte comme un **gaz bidimensionnel** (pas d'interactions entre les molécules du soluté). La quantité  $\gamma - \gamma_0$  s'apparente à une **pression superficielle** dont l'unité est :  $J/m^2$ .

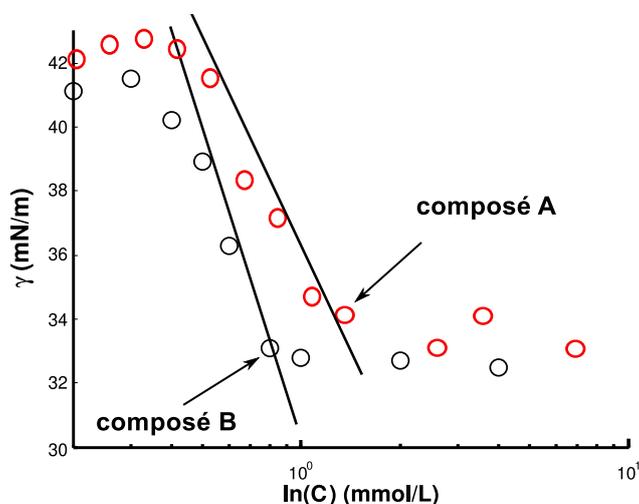
### Exercice 1

Lorsqu'on verse une goutte d'huile à la surface de l'eau, les molécules d'huile s'orientent de façon à ce que leurs têtes hydrophiles sont en contact avec l'eau et leurs queues hydrophobes sont hors de l'eau. L'huile s'étale alors à l'interface afin de former une monocouche dont l'épaisseur est égale à la longueur d'une seule molécule.

- Le diamètre de la goutte déposée vaut  $0.6 \text{ mm}$ . Calculer la longueur d'une molécule d'huile en supposant que la tache d'huile forme un volume cylindrique :  $V = S e$ . Avec  $e$ , est l'épaisseur de la tache. Conclure.

### Exercice 2

On a mesuré, à la température ambiante et en solution aqueuse, la tension interfaciale air-eau en fonction de la concentration de deux acides gras A et B. Les résultats des mesurée obtenus sont portés sur le graphique ci-dessous, avec une échelle semi-logarithmique.



- Discuter et interpréter l'évolution de  $\gamma = f(\ln(C))$ .
- Expliquer le point de changement de pente. Quelle grandeur caractéristique peut-on calculer à partir de ce point ?
- Déterminer cette grandeur pour les deux courbes.
- Le point de changement de pente est plus bas pour le composé B par rapport au composé A. A quoi est due cette variation ?

On introduit maintenant le composé B, à  $0.65 \text{ mM}$ , dans l'eau pure à la température ambiante. La tension interfaciale chute de  $41.3 \text{ mJ/m}^2$  à  $39.1 \text{ mJ/m}^2$ .

- Calculer la concentration superficielle  $\Gamma_B$ .
- Calculer la surface moyenne occupée par une molécule de B.

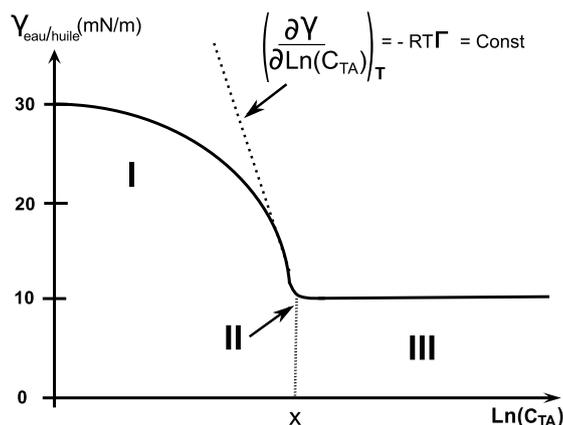
- Décrire le comportement de la couche de molécules adsorbées à l'interface. On rappelle l'expression de l'enthalpie libre de surface :

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (2.28)$$

Données :  $R = 8.314 \text{ J/mol K}$  et  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### Exercice 3

- Que représente la courbe suivante :



- Décrire de façon détaillée les mécanismes se produisant dans les régions I, II et III.
- Que représente la grandeur X sur la figure.
- Expliquer l'équation suivante :

$$\Gamma_s = -\frac{c}{RT} \times \frac{d\gamma}{dc} \quad (2.29)$$

$c$  étant la concentration du tensioactif et  $\gamma$  la tension de surface de la solution.

### Exercice 4

La tension de surface d'un acide organique en fonction de sa concentration en milieu aqueux et à  $20^\circ \text{C}$  est donnée par la relation empirique de Szyszkowski :

$$\gamma_0 - \gamma = 29.80 \times \text{Log}_{10}(1 + 19.64 \times C) \quad (2.30)$$

- Calculer la concentration superficielle  $\Gamma_s$  pour  $C = 0.015 \text{ mol/L}$ . Commenter.
  - Comment appelle-t-on ce genre de substances ?
  - Quelle serait la valeur de  $\Gamma_s$  lorsque  $C \rightarrow \infty$ .
- On donne :

$$\frac{d\gamma}{dC} = -\frac{RT}{C} \times \Gamma_s \quad (2.31)$$

Données :  $\gamma_0 = 72.8 \text{ mN/m}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/mol K}$

### Exercice 5

Un film de molécules d'un tensioactif ayant une masse de  $1.5 \times 10^{-6} \text{ g}$ , occupe une surface de  $235 \text{ cm}^2$  à l'interface eau-vapeur. Il n'y a pratiquement pas d'interaction entre les molécules. Ce film a pour conséquence la réduction de la tension de surface d'une quantité  $0.32 \text{ dynes/cm}$ , mesurée à  $20 \text{ C}^\circ$ .

- Donner, avec démonstration, " l'équation d'état " qui régit le comportement de ces tensioactifs à la surface de l'eau.
- Déterminer la masse molaire de cette substance.

---

## Étude physico-chimique de la tensio-activité

---

### Sommaire

---

3.1	Travail d'adhésion - travail de cohésion . . . . .	42
3.2	Angle de contact - équation de Young . . . . .	42
3.3	Le mouillage . . . . .	47
3.3.1	Effet de la gravité . . . . .	47
3.4	La détergence par des agents tensioactifs . . . . .	48
3.4.1	Mécanisme de la détergence . . . . .	49
3.4.2	Classification des agents détergents . . . . .	49
3.4.3	Concentration micellaire critique CMC . . . . .	50
3.4.4	Température de Krafft . . . . .	52

---



"Quand un aigle tombe, qui peut savoir au fond de quel précipice il s'arrêtera? La chute d'un grand homme est toujours en raison de la hauteur à laquelle il est parvenu."

Illusions perdues (1837-1843) de Honoré de Balzac.

### 3.1 Travail d'adhésion - travail de cohésion

Afin d'expliquer le principe physique des travaux d'adhésion et de cohésion, considérons d'abord une interface solide-liquide. Ces deux phases sont nécessairement en interaction, pour pouvoir les séparer il faudra donc fournir un travail. L'étendue de l'interface est conditionnée par l'étalement ou non du liquide sur la surface du solide. La séparation des deux phases donne naissance à deux autres interfaces  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SV}$ . On comprend ainsi que le travail, par **unité de surface** créée, à fournir pour vaincre ces forces d'adhésion doit être forcément fonction de :  $\gamma_{LV} + \gamma_{SV}$ . Ce travail fourni de façon réversible et isotherme, est donné par la relation de Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

À partir de cette relation, on voit bien que plus le travail d'adhésion est important plus la phase liquide développe une forte affinité pour la phase solide. En revanche, plus la tension superficielle  $\gamma_{SL}$  est grande plus le travail à fournir pour vaincre les forces d'adhésion est faible. Au sein d'une même phase on parle plutôt de force de cohésion entre les molécules. Le travail de cohésion est défini comme étant l'énergie qu'il faut dépenser pour séparer en deux un liquide de  $1 \text{ cm}^2$  de section. Il est donné par la relation :

$$W_{coh} = W_{LL} = 2 \gamma_{LV} \quad (3.2)$$

Dans le cas des solides, on parle plutôt du **travail du clivage** :  $W_{cliv} = 2 \gamma_S$ .

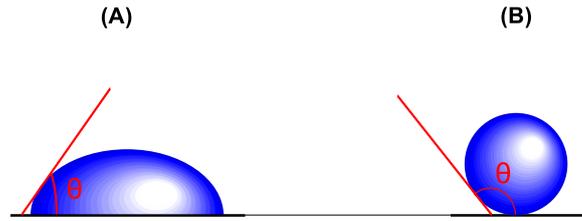
Solide	Plan du clivage	$W_{cliv} (mJ/m^2)$
<i>MgO</i>	(100)	2400
<i>LiF</i>	(100)	680
<i>NaCl</i>	(100)	220

Concernant l'immersion d'un solide dans un liquide pur, on définira également le **travail d'immersion** dont la relation est donnée par :  $W_{imm} = \gamma_{SL} - \gamma_S$ .

### 3.2 Angle de contact - équation de Young

Lorsqu'une goutte de liquide, ayant un diamètre assez petit pour négliger la force de gravité, est déposée sur une surface solide, plane et horizontale. La forme géométrique du liquide peut prendre au moins deux configurations, voir la figure ci-dessous :

On caractérise le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact  $\theta$ , 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

FIGURE 3.1: Angle de contact. (A)  $\theta < \frac{\pi}{2}$  et (B)  $\theta > \frac{\pi}{2}$ 

mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion. Quand  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ , le liquide mouille la surface du solide mais on parle de mouillabilité imparfaite. Le mouillage est parfait pour  $\theta \rightarrow 0^\circ$ . Dans ce cas, le liquide s'étale sur toute la surface du solide. Lorsque  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , le liquide ne mouille pas la surface du solide.

Dans le tableau ci-dessous, sont énumérées quelques valeurs de l'angle de contact

Interface	Angle de contact $\theta$
eau-verre	$0^\circ$
mercure-verre	$140^\circ$
eau-paraffine	$107^\circ$
eau-acier	$90^\circ$
eau-bois	$0^\circ$

Le schéma ci-dessous illustre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles (force par unité de longueur) correspondantes.

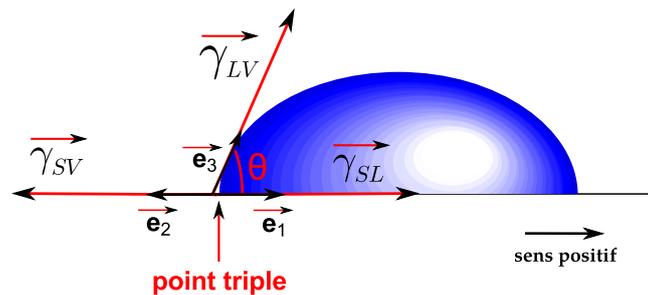


FIGURE 3.2: Point triple

L'angle de contact s'obtient en équilibrant les forces capillaires agissant sur le point de contact 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 s'annule. En projetant sur le plan de la surface du solide, on écrit :

$$\gamma_{SL} \vec{e}_1 - \gamma_{SV} \vec{e}_2 + \gamma_{LV} \cos \theta \vec{e}_3 = \vec{0} \quad (3.3)$$

On obtient ainsi la formule de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.4)$$

Tenant compte de cette relation, on en déduit un certains nombres de conclusions, à savoir :

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV} \implies \theta < 90^\circ \implies$  le liquide mouille partiellement la surface du solide.

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \implies \theta > 90^\circ \implies$  le liquide ne mouille pas la surface du solide.

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \implies \theta = 0^\circ \implies$  le liquide mouille parfaitement la surface du solide.

Dans cette relation de Young,  $\gamma_{LV}$  et l'angle de contact  $\theta$  sont accessibles par l'expérience, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires dans le but d'estimer les inconnues  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$ . Un certains nombres de modèles théoriques ont été développés pour déterminer ces grandeurs. Le fondement théorique de ces modèles repose sur la décomposition de la tension superficielle  $\gamma$  en deux composantes distinctes. L'une est polaire, notée  $\gamma^p$ , elle doit son existence à la présence des interactions dipolaires (formules de Lifshitz-Van der Waals). L'autre composante est dite dispersive et est notée  $\gamma^d$ . Cette composante inclut toutes les autres forces non-dipolaires, les interactions acido-basiques. En effet, pour une phase condensée  $j$  non métallique, on écrit :

$$\gamma_j = \gamma_j^p + \gamma_j^d \quad (3.5)$$

En admettant que les seules forces qui agissent mutuellement, à l'interface solide-liquide sont des forces de dispersion et dipolaire. On estime que la tension dans le liquide sera égale à l'énergie de surface du liquide, diminuée d'une certaine valeur due à l'interaction entre les molécules du liquide et celles du solide. Ce même raisonnement est appliqué pour le solide, il vient :

- Tension subit par le liquide, à l'interface, en interaction avec le solide :

$$\gamma_L - \left( \underbrace{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}_{\text{effet du solide sur le liquide}} \right) \quad (3.6)$$

- Tension subit par le solide, à l'interface, en interaction avec le liquide :

$$\gamma_S - \left( \underbrace{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}_{\text{effet du liquide sur le solide}} \right) \quad (3.7)$$

Sur le schéma ci-dessous, sont représentées ces différentes interactions

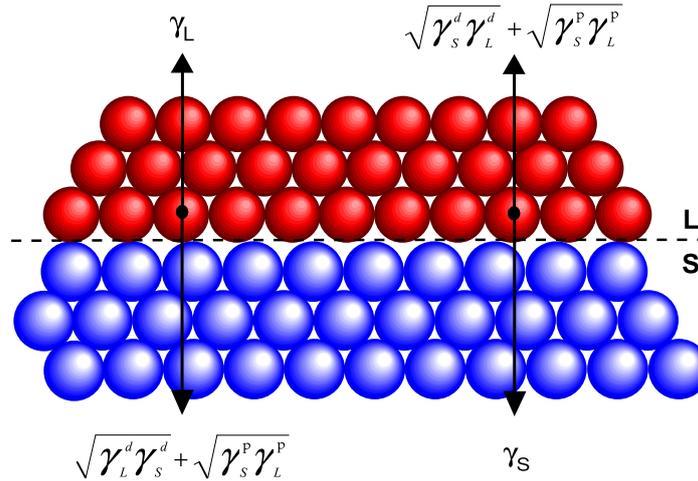


FIGURE 3.3: Forces mises en jeu à l'interface solide-liquide

La tension superficielle que subit l'interface sera donc la somme de ces deux contraintes, l'interface subit l'effet du solide et celui du liquide :

$$\gamma_{SL} = \gamma_L - \underbrace{\left( \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right)}_{\text{effet du solide sur le liquide}} + \gamma_S - \underbrace{\left( \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right)}_{\text{effet du liquide sur le solide}} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - 2 \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (3.9)$$

En tenant compte de la relation de **Young**, écrite dans le premier chapitre :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (3.10)$$

En substituant l'équation (3.10) dans l'équation (3.9), on obtient le modèle de **Owens-Wendt** à deux composantes décrivant les deux contributions, dispersive et polaire.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2 \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (3.11)$$

**Application** : le but de cette application est le calcul des composantes dispersives et polaires de deux solides (Aluminium et l'Acier) pour différents liquides.

Liquides	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
Hexadécane	27.1	27.1	0.00
Bromonaphtalène	44.4	44.4	0.00
Ethylèneglycol	48.3	29.3	19.0
Iodure de méthylène	50.8	48.5	2.30
Formamide	58.2	39.5	18.7
Glycérine	63.4	37.0	26.4
Eau	72.8	21.8	51.0

Les angles de contact mesurés pour les deux surfaces solides sont portés dans le tableau ci-dessous :

Liquides	Acier	Aluminium
Hexadécane	1°	1°
Bromonaphtalène	6°	6°
Ethylèneglycol	10°	1°
Iodure de méthylène	18°	32°
Formamide	6°	1°
Glycérine	15°	4°
Eau	15°	2°

Afin de calculer les composantes dispersives et polaires des deux solides, on transforme l'équation du modèle de Owens-Wendt en une droite affine (en divisant les deux termes de l'équation (3.11) par  $\sqrt{\gamma_L^d}$ ), selon :

$$\underbrace{\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_L^d}}}_Y = \underbrace{\sqrt{\gamma_S^p}}_A \times \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L^d}}_X + \underbrace{\sqrt{\gamma_S^d}}_B \quad (3.12)$$

Les résultats des calculs sont portés dans la figure ci-dessous :

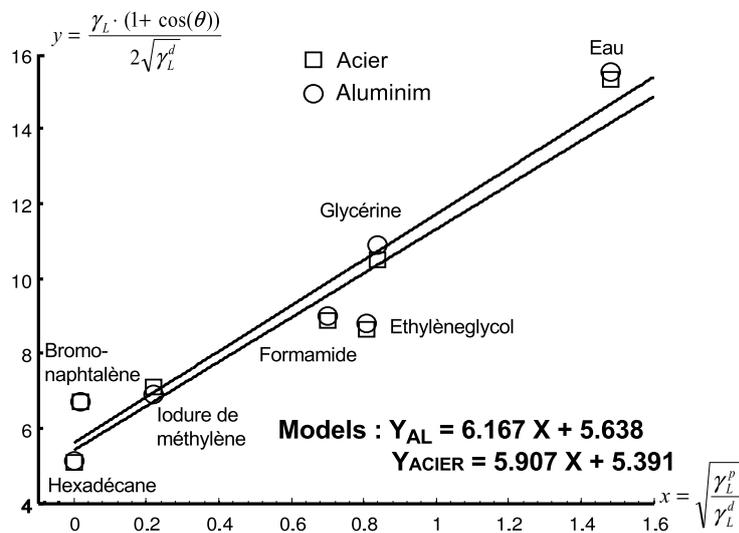


FIGURE 3.4: Modèle de Owens-Wendt à deux composantes

À partir des équations de régression de Owens-Wendt, on aura :

- Pour l'Aluminium :  $\gamma_S^d = B^2 = 31.696$  et  $\gamma_S^p = A^2 = 38.031$
- Pour l'Acier :  $\gamma_S^d = B^2 = 29.062$  et  $\gamma_S^p = A^2 = 34.892$

### 3.3 Le mouillage

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

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (3.13)$$

En combinant cette équation avec celle de Young, on obtient la dépendance du coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact :

$$S = \gamma_{LV} \times (\cos \theta - 1) \quad (3.14)$$

On voit donc que l'on peut définir un angle de contact que si le coefficient d'étalement est négatif, car le  $\cos \theta < 1$ . On remarque également que l'angle de contact est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant ( $S \ll 0$ ). Autrement dit, pour  $0^\circ < \theta < 90^\circ \Rightarrow \cos \theta > 0 \Rightarrow S < 0$  : le liquide mouille partiellement la surface du solide. Pour  $90^\circ < \theta < 180^\circ \Rightarrow \cos \theta < 0 \Rightarrow S \ll 0$  : le liquide ne mouille pas la surface du solide.

A cause de la rugosité des surfaces solides, les phénomènes de mouillage sont rarement réversibles, d'où l'existence d'un cycle d'hystérésis : mouillage-démouillage

#### 3.3.1 Effet de la gravité

En déposant une grosse goutte sur une surface plane et horizontale, la goutte n'adoptera pas une forme purement sphérique, mais elle sera plus au moins aplatie à cause des effets de la gravité. Cette force de gravité tend à abaisser (vers le solide) le centre de gravité de la goutte. On comprend donc que la forme finale de la goutte est le résultat d'un compromis entre les forces de surface qui se manifestent au point triple, qui tendent à donner une forme sphérique à la goutte, et la force de gravité qui a tendance à l'aplatir. Cette compétition entre les deux forces est exprimée en terme d'un coefficient sans dimension, appelé le **nombre de Bond** :

$$B_0 = \frac{\rho g r^2}{\gamma} = \frac{r^2}{l_c^2} \Leftrightarrow l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (3.15)$$

La hauteur de l'ascension est donnée également par :

$$h_0 = 2 l_c \times \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (3.16)$$

Avec  $l_c$ , est la longueur capillaire. Il traduit l'échelle de transition entre les régimes dominés par la capillarité et par la gravité.

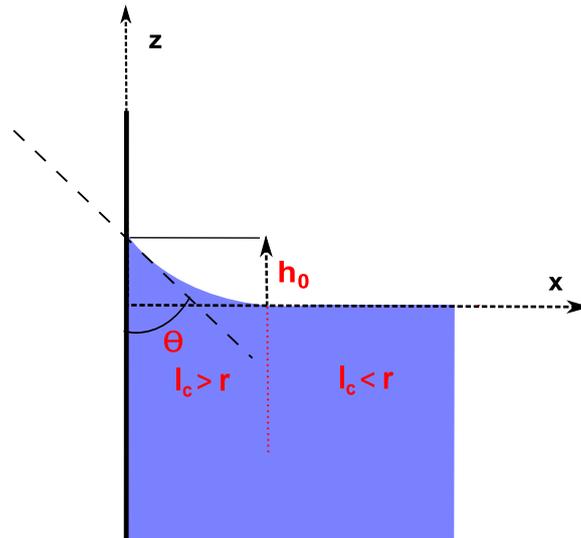


FIGURE 3.5: Longueur capillaire

Il en découle que pour  $r < l_c$  ce sont les forces de surface qui prédominent. Pour  $r > l_c$  c'est la force de gravité qui prend le dessus. Pour l'eau à température ambiante, la longueur capillaire vaut  $3.05\text{mm}$ . Les effets de la gravité sont d'autant plus forts que le rayon de la goutte ou du récipient tend vers l'infini. On donne sans démonstration, le ménisque décroît selon une exponentielle décroissante :  $z(x) \simeq \exp(-x/l_c)$ . Comme attendu, la hauteur de l'interface décroît à mesure que l'on s'éloigne de la paroi. De plus, plus la longueur capillaire  $l_c$  est faible plus la chute du ménisque est conséquente.

### 3.4 La déterision par des agents tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée non-polaire) et d'une partie hydrophile (fonction chimique ayant un moment dipolaire), comme montré ci-dessous. 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. Les tensioactifs portent aussi le nom : **agents de surface**, **surfactants** ou encore **détergents**.

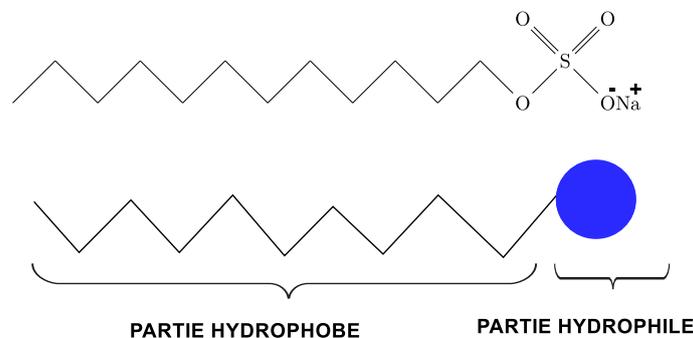


FIGURE 3.6: Formule topologique du Sodium DodecylSulfate ou *SDS* de formule brute  $C_{12}H_{25}NaSO_4$

Dans de l'eau pure, ces tensioactifs adoptent une configuration de manière à ce que leurs queues hydrophobes fuient 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.

### 3.4.1 Mécanisme de la déterision

La déterision 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.

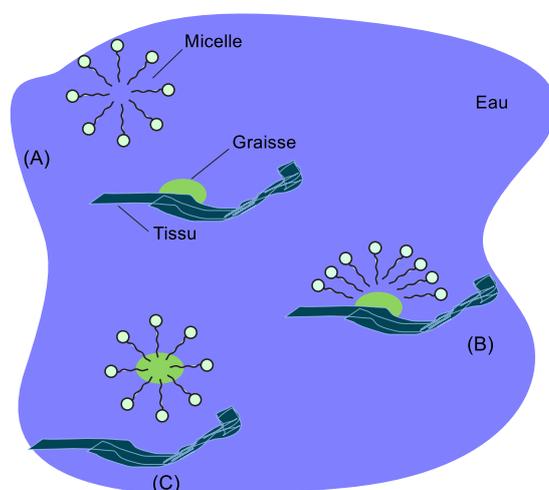


FIGURE 3.7: Illustration du mécanisme de la déterision.

La figure (3.7), illustre parfaitement ce pouvoir qu'ont les molécules tensioactives. Ce mécanisme est décrit par les étapes suivantes : (A) formation de la structure micellaire. (B) attaque de la graisse (salissure grasseuse) par la partie hydrophobe des tensioactifs. (C) la graisse est évacuée avec l'eau de lavage.

### 3.4.2 Classification des agents détersifs

Les tensioactifs sont présents dans de nombreux domaines, comme les huiles moteur, les produits pharmaceutiques, les savons ou les détergents. On les classe généralement en quatre catégories. Ces molécules tensioactives peuvent être chargées positivement, négativement, zwitterioniques ou non chargées.

**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.

**Les tensioactifs cationiques** : 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.

**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.

**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.

À la lumière de ce qui a été discuté dans cette section, on comprend que les molécules tensioactives se distinguent fondamentalement, du point de vue de leur structure chimique, par deux caractéristiques fondamentales qui sont l'adsorption aux interfaces et l'agrégation en solution.

### 3.4.3 Concentration micellaire critique CMC

Comme indiqué précédemment, l'ajout d'une substance tensioactive diminue substantiellement la tension superficielle de l'eau par la disposition que ces molécules adoptent dans le liquide. La partie polaire immergée dans l'eau et la partie hydrophobe fuit l'eau. C'est cet agencement qui est à l'origine des pouvoirs **moillant**, **moussant** et **émulsionnant**. Par ailleurs, au-delà d'une certaine concentration en tensioactifs, appelée **concentration micellaire critique**, la surface du liquide devient saturée. 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.

À partir de cette courbe 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'intérieure de la

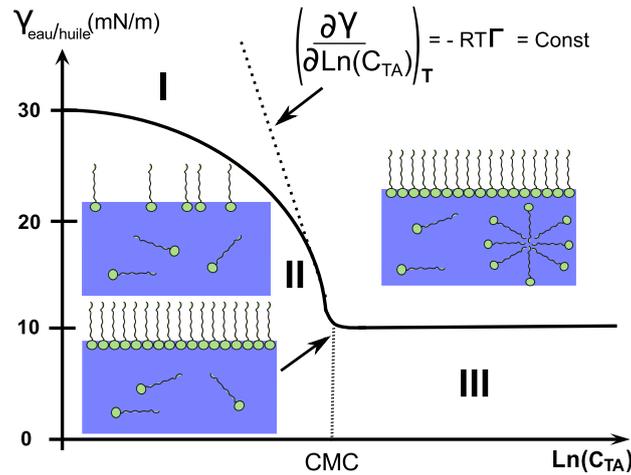


FIGURE 3.8: Configurations des molécules de tensioactifs

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. Par ailleurs, dans cette région on remarque que la tension superficielle ne varie plus avec la concentrations 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 ...) et aux caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée (longueur, ramification ...).

#### A - Chaîne hydrocarbonée

Une relation empirique a été développée pour exprimer l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur la valeur de la CMC, soit :

$$\ln(CMC) = A - B \times N_c \quad (3.17)$$

Avec,  $N_c$  est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale, donc c'est la variable.  $A$  et  $B$  sont des constantes d'ajustement dépendantes du tensioactif considéré.

#### B - Groupe fonctionnel

Pour l'influence du groupe fonctionnel sur la valeur de la CMC, on note aussi le même type de relation empirique :

$$\ln(CMC) = A + B \times N_{OE} \quad (3.18)$$

Avec,  $N_{OE}$  représente le nombre de groupes oxyde d'éthylène dans le groupe fonctionnel.  $A$  et  $B$  étant des constantes d'ajustement dépendantes de la nature du groupe fonctionnel. Ces relations empiriques indiquent clairement que la CMC est explicitement dépendante du caractère hydrophile-lipophile des tensioactifs.

Notons aussi que la forme géométrique d'une micelle peut être prédite empiriquement par le **paramètre d'empilement**, qu'on donne sans démonstration, soit :  $\phi = v/al$ . 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  $\phi < 1/3 \implies$  les tensioactifs forment des micelles sphériques.
- Si  $\phi < 1/2 \implies$  les tensioactifs forment des micelles cylindriques.
- Si  $\phi < 1 \implies$  les tensioactifs forment des micelles lamellaires.

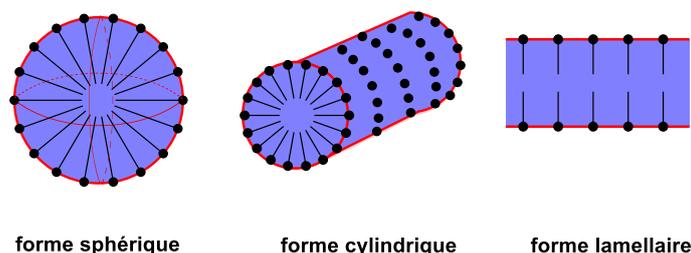


FIGURE 3.9: Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement

Notons toutefois que cette représentation est schématique. En réalité, les molécules tensioactives s'échangent constamment entre la micelle et la solution environnante. Ces différentes conformations ne sont pas figées.

Il en ressort de ce qui a été mis en avant jusqu'ici que les tensioactifs sont des molécules qui développent une double affinité, pour deux milieux non miscibles. Elles tendent donc à peupler les interfaces entre les deux phases et à en abaisser la tension superficielle.

### 3.4.4 Température de Krafft

Généralement, la température influence positivement la solubilité des molécules tensioactives. Néanmoins, il a été observé expérimentalement qu'au-delà d'une certaine température appelée, **température de Krafft**, la solubilité de ces molécules augmente brusquement.

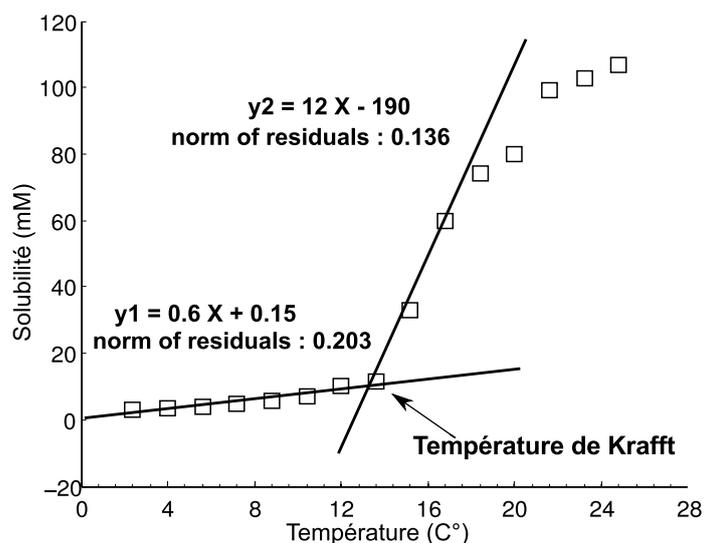


FIGURE 3.10: Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium

De plus, cette température augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée de la molécule. 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. 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.

**Exercice 1**

Les valeurs des travaux de cohésion et d'adhésion des systèmes Alcane-eau (1) et Alcool-eau (2) sont mesurées :  $W_{Alcane} = 43.5 \text{ mJ/m}^2$ ,  $W_{Alcool} = 54.9 \text{ mJ/m}^2$ ,  $W_{Eau} = 144.93 \text{ mJ/m}^2$ ,  $W_{systeme 1} = 43.5 \text{ mJ/m}^2$  et  $W_{systeme 2} = 91.93 \text{ mJ/m}^2$ .

- Rappeler les définitions du travail d'adhésion et de cohésion.
- Calculer les tensions interfaciales  $\gamma_{eau/alcane}$  et  $\gamma_{eau/alcool}$ .
- Proposer une explication par rapport à l'écart des deux tensions interfaciales calculées.

**Exercice 2**

Des mesures expérimentales de la tension de surface d'un liquide **A**, ont montré que cette dernière est environ deux fois plus faible que la tension de surface d'un liquide **B**. À partir des valeurs de tensions superficielles données ci-dessous,

1. Calculer l'angle de contact d'une goutte de **B** et d'une goutte de **A** déposées sur une surface d'un solide **S**.
2. Calculer, dans les deux cas, le coefficient d'étalement  $S$ . Commenter
3. Réaliser, dans les deux cas, un schéma illustrant l'équilibre des forces mises en jeu.

On donne :  $\gamma_{B/air} = 0.072 \text{ N/m}$ ,  $\gamma_{B/S} = \gamma_{A/S} = 0.050 \text{ N/m}$ ,  $\gamma_{S/air} = 0.019 \text{ N/m}$ .

**Exercice 3**

Le coefficient d'étalement du  $CH_3 - (CH_2)_6 - CH_2OH$  sur l'eau est égal à  $36.70 \text{ mJ/m}^2$  et le travail d'adhésion du même système eau-alcool vaut  $94.50 \text{ mJ/m}^2$ . Ces deux grandeurs sont mesurées à  $20 \text{ C}^\circ$ .

1. Calculer la valeur de la tension interfaciale  $\gamma_{eau/alcool}$ .
2. Calculer le travail de cohésion de l'alcool.

On donne :  $\gamma_{eau} = 0.0728 \text{ J/m}^2$  à  $20 \text{ C}^\circ$

**Exercice 4**

- Donner la définition et les propriétés d'un tensioactif.

- 
- Expliquer pour quelle raison il est impossible d'enlever une tache huileuse avec uniquement de l'eau.
  - Décrire le mécanisme de formation des micelles.
  - Faire un schéma explicite de la façon dont une molécule de tensioactif se place à l'interface eau-huile.

### Sommaire

---

4.1	Définition . . . . .	57
4.1.1	Forces de Van der Waals . . . . .	58
4.2	Mesure expérimentale . . . . .	60
4.3	Isothermes d'adsorption . . . . .	61
4.3.1	Isotherme de Langmuir . . . . .	62
4.3.2	Isotherme de Temkin . . . . .	64
4.3.3	Isotherme de Freundlich . . . . .	66
4.3.4	Théorie de BET . . . . .	66
4.3.5	Évaluation de la surface spécifique . . . . .	71
4.3.6	Détermination du rayon des pores . . . . .	72

---



"Le cœur est un chacal qui se cherche des raisons, se dit Pierre. Et quand on cherche des raisons, on en trouve. Surtout les mauvaises. Et ce cruel grignote mon amour vivant. C'est dégueulasse, le cœur!"

Histoire de l'amour et de la haine - Charles Dantzig.

## 4.1 Définition

Le phénomène d'**adsorption** est tout à fait général, qui se manifeste à chaque fois qu'un gaz est en contact avec une surface solide. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Les molécules de la phase gazeuse sont alors plus au moins retenues par les atomes superficiels du solide et se concentrent, en conséquence, à sa surface. L'adsorption a pour conséquence la diminution de l'énergie libre de surface du solide, car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus. À l'inverse, la **désorption** est le phénomène qui consiste à libérer les molécules du gaz retenues par adsorption à la surface d'un solide. Les lois de l'adsorption sont gouvernées par (1) les forces de **Van Der Waals** qui sont à l'origine de l'adsorption physique et (2) les liaisons de valence qui sont responsables de l'adsorption chimique. Cette dernière, met en jeu un échange d'électrons entre l'adsorbant et les couches atomiques superficielles de l'adsorbant, elle suppose la formation d'un composé chimique à la surface du solide, comme dans le cas d'une réaction chimique. Elle modifie les propriétés du solide étudié contrairement à l'adsorption physique. La capacité d'adsorption est intimement liée au rapport spécifique : **surface/poids de l'adsorbant**. Ainsi, les adsorbants les plus efficaces présentent des surfaces spécifiques supérieures à  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Après un temps de contact suffisant, on atteint un équilibre d'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie est incontestablement le charbon actif. Ce dernier est obtenu à partir du chauffage du bois à très haute température en absence de l'air. Lorsque le bois est chauffé à plus de  $900 \text{ C}^\circ$ , le charbon obtenu est dépourvu de toute contamination. Il existe sous forme de grain ou de poudre. Le charbon actif possède une structure poreuse très développée. En effet, broyé finement, le diamètre des grains peut être  $< 0.5 \text{ nm}$  et sa surface spécifique avoisinant  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dans un grain, un pore est défini comme étant une cavité fermée ou ouverte. Cette cavité doit être plus profonde que large. La largeur d'un pore est comptée pour la dimension la plus faible. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois gammes de distribution poreuse : Macropores ( $\phi_{pores} > 50 \text{ nm}$ ), Mésopores ( $2 \text{ nm} < \phi_{pores} < 50 \text{ nm}$ ), Micropores ( $\phi_{pores} < 2 \text{ nm}$ ) et les Mégapores ( $\phi_{pores} > 7.5 \mu\text{m}$ ). Le suivi de l'adsorption, pour un système Solide-Liquide, est atteint en portant la quantité en soluté adsorbé par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration en soluté dans la phase liquide. L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée **chaleur d'adsorption**. Elle diminue si la température augmente. Par contre, la désorption (relargage de la molécule adsorbée) est un phénomène endothermique. Il y a lieu de préciser également que toute étude du phénomène d'adsorption doit être inéluctablement précédée par la détermination du temps de contact. Ce dernier traduit le temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant considéré.

De nombreuses applications du processus d'adsorption existent dans l'industrie.

On citera à titre illustratif, la décoloration des produits pétroliers, la purification de l'air, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, traitement des eaux usées et le fractionnement des d'hydrocarbures

#### 4.1.1 Forces de Van der Waals

Les forces intermoléculaires de Van der Waals peuvent être regroupées en trois types, selon que les molécules (ou atomes) en interaction sont pourvues ou non de moments dipolaires permanents.

##### A - Interaction dipôle-dipôle, effet Keesom

Cet effet intervient lorsque les molécules en interaction possèdent des moments dipolaires permanents. Ces derniers s'orientent alors de façon à ce que leur énergie d'interaction soit minimale. L'énergie potentielle moyenne d'attraction est donnée par l'expression :

$$U_K(r) = -\frac{1}{3 k_B T} \times \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \varepsilon_0} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Keesom}}{r^6} \quad (4.1)$$

##### B - Induction dipolaire, effet Debye

Toute particule est polarisable, plongée dans un champ électrique, crée par une autre particule du milieu, elle acquiert un moment dipolaire induit. En effet, le dipôle électrique permanent d'une particule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre particule polaire ou apolaire voisine : il se forme alors un moment dipolaire induit. L'énergie potentielle d'interaction entre la molécule polaire de moment  $\mu$  et une molécule voisine de polarisabilité  $\alpha$  est donnée par :

$$U_D(r) = -\frac{2 \mu^2 \alpha}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Debye}}{r^6} \quad (4.2)$$

##### C - Interaction de polarisation mutuelle, effet London

Cet effet intervient pour les particules dépourvues de moment électrique permanent. Le nuage électronique d'une particule est en mouvement perpétuel, ainsi, à chaque instant la particule possède un moment dipolaire instantané. Ce dernier, induit à son tour un moment dipolaire sur une particule voisine. Ceci explique l'existence de forces attractives entre molécules neutres non polaires. Cette interaction porte également le nom de : **effet de dispersion**. Son énergie potentielle d'interaction vaut :

$$U_L(r) = -\frac{3 E_i \alpha^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{London}}{r^6} \quad (4.3)$$

Les trois effets que nous venons de voir présentent individuellement une nature attractive. Ce sont des interactions attractives qui se manifestent à longue distance. Il en découle qu'une force de Van der Waals s'écrit comme une somme de toutes ces contributions, soit :

$$U_{VDW}(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr = - \frac{C_{VDW}}{r^6} \quad (4.4)$$

À partir de cette relation, on déduit que la force d'attraction intramoléculaire (forces de **Van der Waals**) dérivant de ce potentiel d'interaction, varie en  $1/r^7$ . C'est donc une force qui agit à très courte portée. Néanmoins, cette force d'attraction est diminuée d'un terme qui tiens compte d'une interaction répulsive, due au chevauchement des nuages électroniques pour les faibles distances de contact. Ce terme est de la forme  $\sim C/r^{12}$ . Comme on vient de le voir, l'adsorption des gaz par les solides fait intervenir des forces et par conséquent, d'énergies intermoléculaires. Dans le cas de molécules simples, on modélise ces interactions au moyen du potentiel de **Lennard-Jones**. Pour une population de  $N$  particules, son expression en fonction de la distance  $r$  entre les deux noyaux atomiques est donnée par :

$$U_{LJ}(r) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4 \varepsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (4.5)$$

Avec,  $\varepsilon$  représente le minimum de l'énergie potentielle et  $\sigma$  est la distance intermoléculaire correspondant à  $\varepsilon$ , c'est-à-dire ( $U_{LJ} = 0$ ).

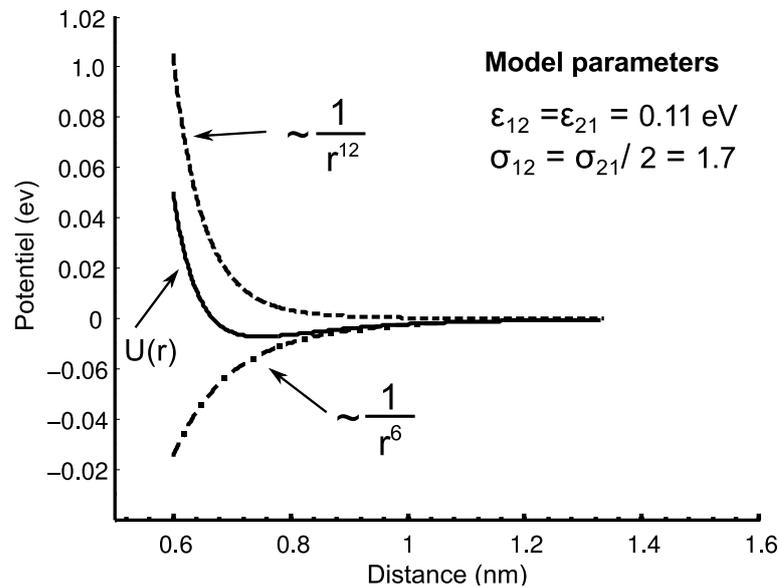


FIGURE 4.1: Simulation du potentiel de Lennard-Jones ( $N = 2$ ) avec Matlab

En observant cette courbe, on remarque que le terme en  $1/r^{12}$  est prédominant à courte distance. Ce terme modélise la répulsion entre les nuages électroniques des atomes qui commencent à se chevaucher à une certaine distance de contact. Par conséquent, l'énergie de cette interaction augmente brusquement. L'exposant 12 a été déterminé de manière totalement empirique. En revanche, le terme en  $1/r^6$ , devient

prépondérant à de longue distance et tient en compte de l'interaction attractive. Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$  dépendent de la nature des particules en interaction.

Notons que les interactions de London sont fortement présentes dans les espèces dépourvues de moment dipolaire ayant une taille importante. Celles de Keesom sont dominantes dans les espèces possédant un moment dipolaire et dont la taille est réduite. Les interactions de Van der Waals mettent en jeu des énergies comprises entre 0.2 et 50  $kJ/mol$ .

## 4.2 Mesure expérimentale

Dans cette section, le principe de mesure des isothermes d'adsorption est décrit par la méthode volumétrique. Dans cette méthode, les mesures sont réalisées au moyen d'un dispositif manométrique fonctionnant en système discontinu, par adjonction séquentielle de  $N_2$ . Cette méthode consiste à déterminer une quantité de gaz adsorbé par l'échantillon, en se basant sur le principe de la conservation du nombre de moles, lors d'une détente du gaz sur la matériau adsorbant. Le schéma ci-dessous illustre ce principe.

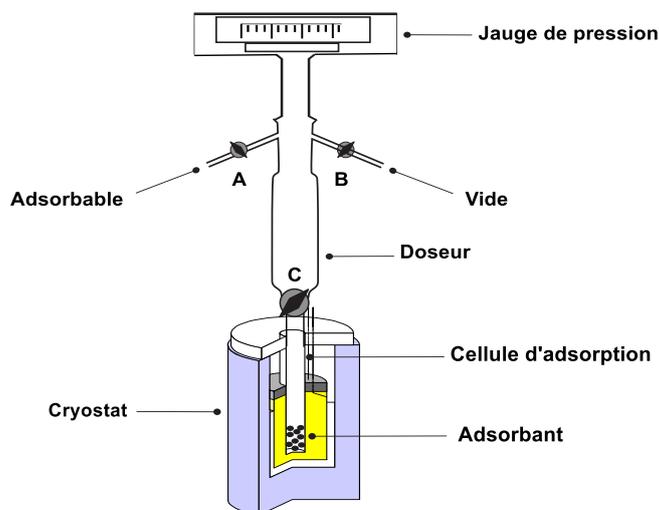


FIGURE 4.2: Mesure des isothermes par la méthode volumétrique

En manométrie, 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 : la température de la partie supérieure de la cellule est très souvent plus élevée que celle de la partie inférieure. On étalonne, ainsi, la cellule vide soumise aux mêmes gradients de température en fonction de la pression. 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 :  $PV = nRT$ . Le gaz subit alors une détente dans la cellule de volume  $V_2$ . Après l'équilibre, une partie du gaz est adsorbée ( $n_{ad}$ ) par l'échantillon et le nombre de moles restant dans la phase gazeuse est calculé sur la base de la pression dans le système et le volume, soit :

$$n_{ad} = \sum_i^N (n_i(i) - n_f(i)) = \frac{1}{RT} \times \sum_i^N (V_1 P_i(i) - (V_1 + V_2) P_f(i)) \quad (4.6)$$

Avec,  $n_i$  est le nombre de moles initial (avant la détente) et  $n_f$  représente le nombre de moles final (après la détente).  $V_1$  étant le volume du doseur,  $V_2$  est le volume libre de la cellule d'adsorption et  $N$  est le nombre de mesures réalisées. L'aire occupée par une molécule de  $N_2$  est  $16.20 \text{ \AA}^2$ . L'angle de contact de l'azote liquide est  $0^\circ$  et sa tension superficielle vaut :  $8.85 \text{ erg/cm}^2$ . Bien entendu avant de commencer les mesures, il faut procéder au nettoyage de la surface adsorbante afin d'éliminer toutes les impuretés adsorbées.

### 4.3 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est caractéristique du couple adsorbant/adsorbat considéré. Les équilibres d'adsorption, pour une température donnée, sont représentés par des graphiques donnant la quantité adsorbée ( $n_a$ ) par gramme du solide adsorbant ( $m_s$ ), en fonction de la pression d'équilibre  $P$  ou de la pression relative  $P/P_0$ . L'analyse de ces isothermes permettra par la suite de déterminer, entre autre, la structure poreuse des adsorbants.

Il existe d'autres types d'isothermes, mais on s'est limité uniquement aux isothermes les plus répandues. Dans ce qui suit, on décrira les principales caractéristiques de ces isothermes.

#### A - Isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux. Le diamètre moyen des pores du solide est de même ordre de grandeur des dimensions d'une molécule de gaz : les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions.

#### B - Isotherme de type II

Ce type d'isotherme intervient dans une adsorption en multicouche. Le point d'inflexion de la courbe nous indique que la première couche est totalement saturée et par conséquent la multicouche peut se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente.

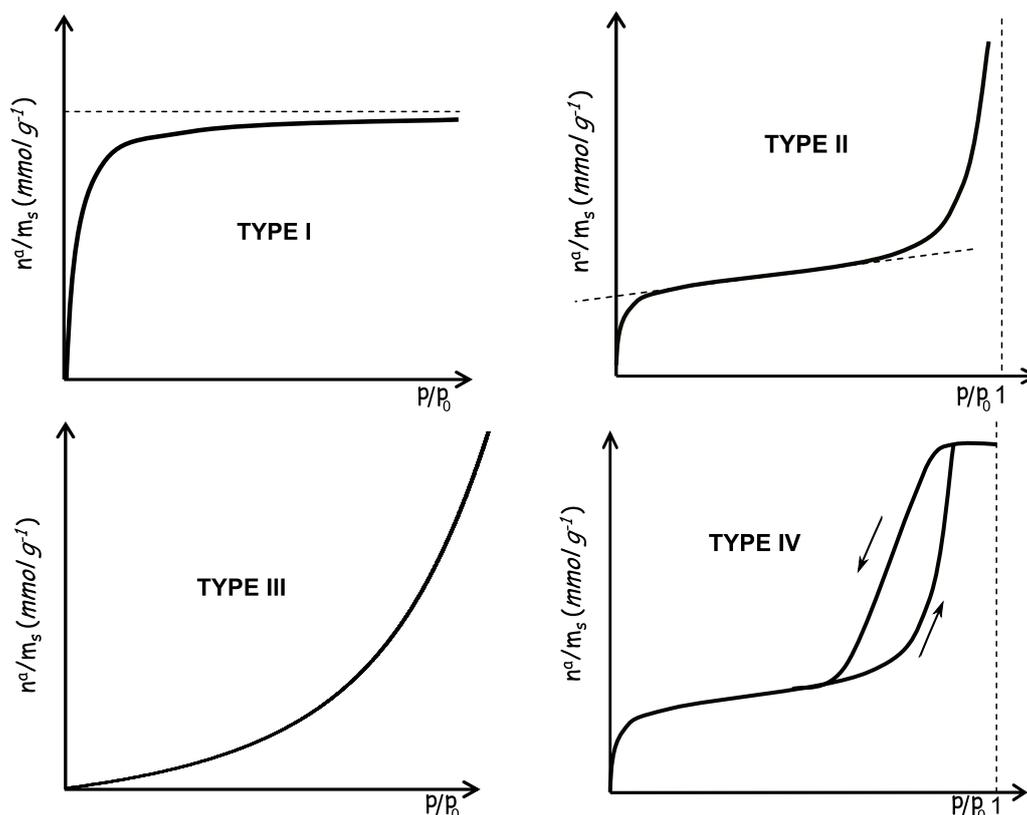


FIGURE 4.3: Différents types d'isothermes d'adsorption

#### C - Isotherme de type III

Cette isotherme indique la formation de multicouches avant même que la surface du solide ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement laisse penser que la surface du solide est hétérogène et que l'adsorption se produit préférentiellement avec des sites où les forces d'attraction sont les plus fortes.

#### D - Isotherme de type IV

Elle s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables et sur des solides mésoporeux. On constate également l'apparition d'une condensation capillaire, d'où le phénomène d'hystérésis : le chemin de l'adsorption est différent de celui de la désorption.

### 4.3.1 Isotherme de Langmuir

Afin de construire ce modèle d'adsorption, Langmuir (I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 40 (1918) 1361) postule que la vitesse d'adsorption  $dn/dt$  [ $mol s^{-1} m^{-2}$ ] des molécules du gaz par la surface du solide est directement dépendante de la fréquence des chocs ( $P/\sqrt{2\pi mk_B T}$ ) de ces molécules, de la fraction de surface non recouverte ( $1 - n/n_\infty$ ) par l'adsorbat, du nombre de site d'adsorption  $N$  et d'un facteur de température dans lequel intervient l'énergie d'activation de la chimisorption :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{2 \pi m k_B T} \times N \times K \times \left(1 - \frac{n}{n_\infty}\right) \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Avec un raisonnement analogue, il considère que la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction couverte de la surface ( $n/n_\infty$ ) du solide et à un facteur dépendant de l'énergie d'activation de désorption :

$$-\frac{dn}{dt} = N \times K' \times \left(\frac{n}{n_\infty}\right) \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4.8)$$

Lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire quand le nombre de molécule du gaz qui s'adsorbe est égale au nombre de molécule du gaz qui se désorbe, on pourra dans ce cas égaliser ces deux équations :

$$\frac{P}{2 \pi m k_B T} \times K \times \left(1 - \frac{n}{n_\infty}\right) \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = K' \times \left(\frac{n}{n_\infty}\right) \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4.9)$$

En posant,

$$b = \frac{K}{K'} \times \frac{\exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right)}{\sqrt{2 \pi m k_B T}} \quad (4.10)$$

On aboutira, ainsi, à l'expression finale de l'isotherme de **Langmuir** :

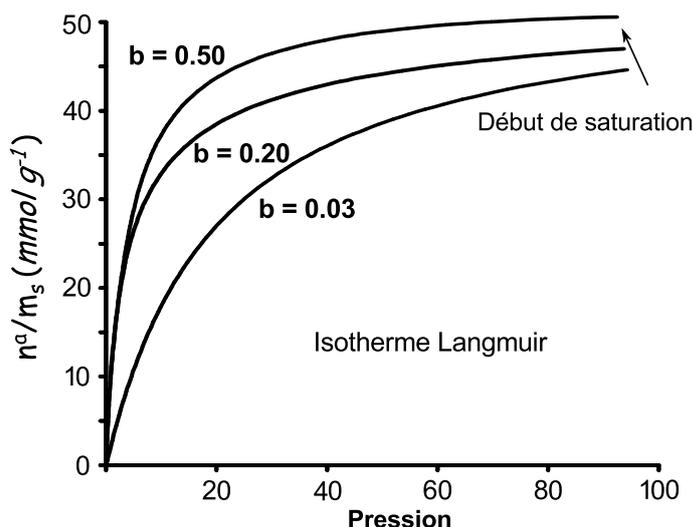
$$\theta = \frac{b P}{1 + b P} \quad (4.11)$$

L'allure de cette courbe est croissante et saturante. Avec,  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface du solide. En effet, pour  $\theta = 1$ , l'adsorption prend fin : ce plateau nous indique que la surface du solide est recouverte d'une monocouche.

La figure (4.4) montre l'influence du coefficient d'adsorption  $b$  sur l'allure théorique de l'isotherme de **Langmuir**. Ainsi, plus la valeur de  $b$  est grande plus l'adsorption est favorisée. Ceci s'explique par le fait que pour  $E_d > E_a$  (barrière énergétique faible)  $\Rightarrow b \nearrow \Rightarrow$  meilleure est l'adsorption. Par définition on a  $\theta = n_a/n_\infty$ , cette équation peut donc se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{n_a} = \frac{P}{n_\infty} + \frac{1}{b n_\infty} \quad (4.12)$$

À partir de la connaissance de l'aire occupée par une molécule, il est possible de remonter à la valeur de la surface spécifique du solide adsorbant.

FIGURE 4.4: Influence de la constante  $b$ 

### 4.3.2 Isotherme de Temkin

On a déjà vu précédemment que l'équation de **Langmuir** est construite sur l'hypothèse que la surface du solide est homogène d'un point de vue énergétique. En d'autres mots, la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface du solide. Néanmoins, très souvent, on constate expérimentalement que la chaleur d'adsorption chute lorsque le taux de recouvrement augmente. Cette observation nous informe que la surface du solide est énergiquement hétérogène. Afin de construire cette isotherme, on considérera  $N_1, N_2, \dots, N_n$  sites d'adsorption ayant respectivement les énergies d'adsorption  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Sur chaque site d'adsorption, les molécules s'adsorbent suivant une équation de **Langmuir**. Dans ce cas, on va discriminer, par rapport aux énergies d'adsorption, les  $n$  molécules adsorbées sur les  $N_n$  sites par :

$$\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = \frac{1}{N_n} \times \sum_{i=1}^n \frac{b_i P}{1 + b_i P} \times N_i \quad (4.13)$$

Pour une distribution continue des sites d'adsorption, la somme devient une intégrale :

$$\theta = \int \frac{b P}{1 + b P} \frac{dN}{N_n} \quad (4.14)$$

Pour un intervalle régulier des énergies d'adsorption réparties entre deux valeurs extrêmes  $E_1$  et  $E_2$  ( $E_1 > E_2$ )

À partir de ce schéma on en déduit que :

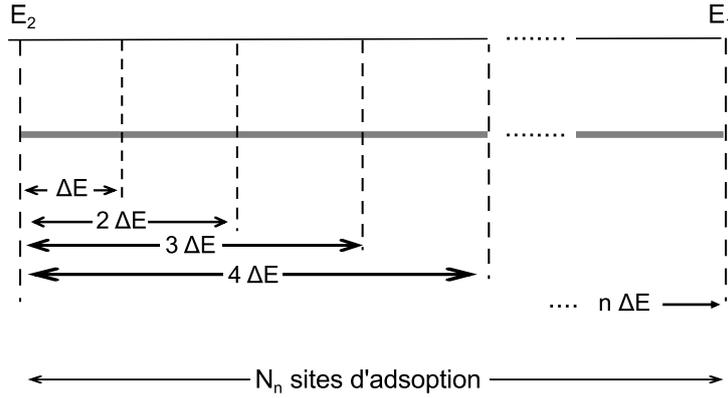


FIGURE 4.5: Intervalles énergétiques de Temkin

$$\frac{E_1 - E_2}{N_n} = \Delta E = C^{st} \quad (4.15)$$

Pour une variation infinitésimale, on écrit :

$$\frac{E_1 - E_2}{N_n} = \frac{dE}{dN} \implies \frac{dN}{N} = \frac{dE}{E_1 - E_2} \quad (4.16)$$

En substituant l'Eq. (4.16) dans (4.14), on aura :

$$\theta = \int_{E_2}^{E_1} \frac{b(E) P}{1 + b(E) P} \frac{dE}{E_1 - E_2} \quad (4.17)$$

Avec,  $b = \lambda \exp(E/RT)$ , la résolution de l'intégrale (4.17) conduit à :

$$\theta = \frac{\lambda P}{E_1 - E_2} \times \frac{R}{P T} \log(1 + b(E)P) \Big|_{E_2}^{E_1} \quad (4.18)$$

Qui conduit à :

$$\theta = \frac{\lambda R}{(E_1 - E_2) T} \times \log \left( \frac{1 + b_1 P}{1 + b_2 P} \right) \quad (4.19)$$

Ces inégalités  $b_1 P \gg b_2 P$  et  $b_2 P \ll 1$  sont fréquemment vérifiées, il vient :

$$\theta = \frac{\lambda R}{(E_1 - E_2) T} \times \log(b_1 P) \quad (4.20)$$

Qui est l'isotherme de Temkin, pouvant également se mettre sous la forme :

$$\theta = A \times \log(B \times P) \quad (4.21)$$

Avec, A et B sont des constantes d'ajustement.

### 4.3.3 Isotherme de Freundlich

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide. La distribution des sites suit la loi :

$$\frac{dN}{dE} = \frac{N}{E_1} \times \exp(1 - E/E_1), \quad E \geq E_1 \quad (4.22)$$

Avec des approximations semblables à celles de l'isotherme de **Temkin**, on aboutit à l'isotherme de **Freundlich** :

$$\log \theta = \frac{RT}{E_1} \times \log(b_1 P) \quad (4.23)$$

Pour une température donnée, la quantité adsorbée est fonction de la pression relative à la puissance  $1/n$  ( $n > 1$ ) jusqu'à la formation complète de la monocouche. L'équation proposée dans le cas de l'adsorption des gaz est de la forme :

$$\frac{n_a}{m} = k_f \times \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (4.24)$$

Avec,  $n_a$  représente le nombre de molécules adsorbées,  $m$  est la masse de l'adsorbant,  $n$  et  $k_f$  sont des constantes d'ajustement positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. En ce qui concerne les solides microporeux, à l'instar du charbon actif et zéolithes, une condensation capillaire a été observée dans les pores. Par conséquent, on doit tenir compte dans ce cas, des interactions entre les molécules de l'adsorbat. Le modèle ajustant le mieux ce type de données expérimentales est celui de **Dubinin** :

$$\log \theta = - \left( \frac{RT}{E} \log \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)^m \quad (4.25)$$

Avec  $m$  est un exposant entier supérieur ou égale à deux. Dans cette relation,  $\theta = v/v_\infty$ , avec  $v$  et  $v_\infty$  sont respectivement, le volume occupé par la phase adsorbée assimilée à un liquide et le volume à la saturation des pores définis pour 1 g de solide.

### 4.3.4 Théorie de BET

Afin d'établir cette théorie, **Brunauer, Emmett et Teller** (S. Brunauer, P.H. Emmett. E. Teller (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319.) ont pu généraliser le modèle de **Langmuir** pour permettre son application dans le cas de l'adsorption multicouches. Dans ce qui suit, on détaillera le fondement de leur raisonnement. Soient  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$  les surfaces recouvertes respectivement par 0, 1, 2, ...  $n$  couches de molécules de gaz.

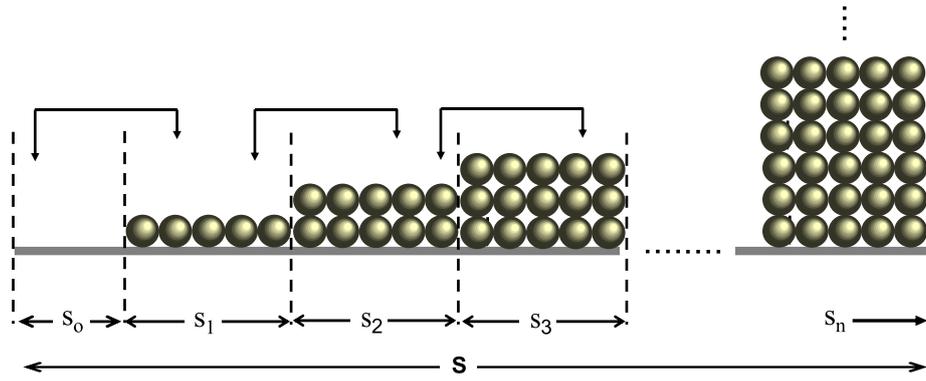


FIGURE 4.6: Principe de remplissage des différentes surfaces selon BET

De façon similaire à celle de Langmuir, à l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à celle de désorption :

- pour la couche d'ordre 0,

$$\vec{K}_a^1 P S_0 = \vec{K}_d^1 S_1 \implies S_1 = \frac{\vec{K}_a^1}{\vec{K}_d^1} P S_0 \quad (4.26)$$

- pour la couche d'ordre 1,

$$\vec{K}_a^2 P S_1 = \vec{K}_d^2 S_2 \implies S_2 = \frac{\vec{K}_a^2}{\vec{K}_d^2} P S_1 \quad (4.27)$$

- pour la couche d'ordre 2,

$$\vec{K}_a^3 P S_2 = \vec{K}_d^3 S_3 \implies S_3 = \frac{\vec{K}_a^3}{\vec{K}_d^3} P S_2 \quad (4.28)$$

- pour la couche d'ordre  $n$ ,

⋮

$$\vec{K}_a^n P S_{n-1} = \vec{K}_d^n S_n \implies S_n = \frac{\vec{K}_a^n}{\vec{K}_d^n} P S_{n-1} \quad (4.29)$$

À ce stade, ils postulent une hypothèse fondamentale qui consiste à dire que l'adsorption sur les couches  $\geq 1$  s'apparente à une condensation et inversement la désorption est identique à l'évaporation. Cette équilibre condensation-évaporation est caractérisé par la constante d'équilibre  $b$  :

$$\frac{\vec{K}_a^2}{\vec{K}_d^2} = \frac{\vec{K}_a^3}{\vec{K}_d^3} \dots \dots \frac{\vec{K}_a^n}{\vec{K}_d^n} = b \quad (4.30)$$

et,

$$\frac{\vec{K}_a^1}{\vec{K}_d^1} = b_1 \quad (4.31)$$

Avec,  $b$  et  $b_1$  sont des coefficients d'adsorption respectivement pour les couches  $\geq 1$  et la couche d'ordre 0. Il en découle :

$$S_1 = b_1 P S_0 \quad (4.32)$$

$$S_2 = b P S_1 \quad (4.33)$$

$$S_3 = b P S_2 \quad (4.34)$$

$$\vdots$$

On pose :  $b P = x$  et  $b_1 P = C x$ ,

$$\implies S_1 = C x S_0 \quad (4.35)$$

$$S_2 = x S_1 = C x^2 S_0 \quad (4.36)$$

$$S_3 = x S_2 = C x^3 S_0 \quad (4.37)$$

$$\vdots$$

Soit,  $V$ , le volume totale adsorbé et  $V_m$  volume adsorbé nécessaire pour former une monocouche sur toute la surface du solide.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{(0 S_0 + 1 S_1 + 2 S_2 + 3 S_3 + \dots) \times h}{(S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots) \times h} \quad (4.38)$$

$$= \frac{(C x S_0 + 2 C x^2 S_0 + 3 C x^3 S_0 + \dots)}{(S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots)} \quad (4.39)$$

$$= \frac{(C x S_0 + 2 C x^2 S_0 + 3 C x^3 S_0 + \dots)}{(S_0 + C x S_0 + C x^2 S_0 + C x^3 S_0 + \dots)} \quad (4.40)$$

$$\implies \frac{V}{V_m} = \frac{C x (1 + 2 x + 3 x^2 + \dots)}{1 + C x (1 + x + x^2 + \dots)} \quad (4.41)$$

Le développement limité de  $1 + x + x^2 + x^3 + \dots$  vaut  $1/(1-x)$  et la dérivée de  $1/(1-x)$  est égale à  $1/(1-x)^2$ . Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C x}{1 + \frac{C x}{(1-x)^2}} \quad (4.42)$$

Où encore sous la forme linéaire selon :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} \times x + \frac{1}{V_m C} \quad (4.43)$$

Avec,  $x$  exprime une pression relative  $P/P_0$ . Cette équation peut être exprimée en fonction de nombre de moles adsorbé, selon :

$$\frac{P}{n_a (P_0 - P)} = \frac{C - 1}{n_\infty C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{n_\infty C} \quad (4.44)$$

Avec,  $n_a$  est le nombre de sites d'adsorption occupés et  $n_\infty$  est le nombre total de sites disponible pour l'adsorption. La constante  $C$ , encore appelée constante *BET*, est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée, son expression est :

$$C = \exp\left(\frac{E_a - E_l}{RT}\right) \quad (4.45)$$

Avec,  $E_a$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_l$  est la chaleur de liquéfaction (couches  $\geq 2$ ). Intéressons-nous désormais à l'influence du nombre de couches  $N$  sur l'allure de l'isotherme théorique *BET*.

$$\frac{n_a}{n_\infty} = \frac{C x}{1 - x} \times \frac{1 - (N - 1) x^N + N x^{N+1}}{1 + (C - 1) x - C x^{N+1}} \quad (4.46)$$

Pour  $N$  qui tend vers l'infinie on retrouve l'équation *BET*.

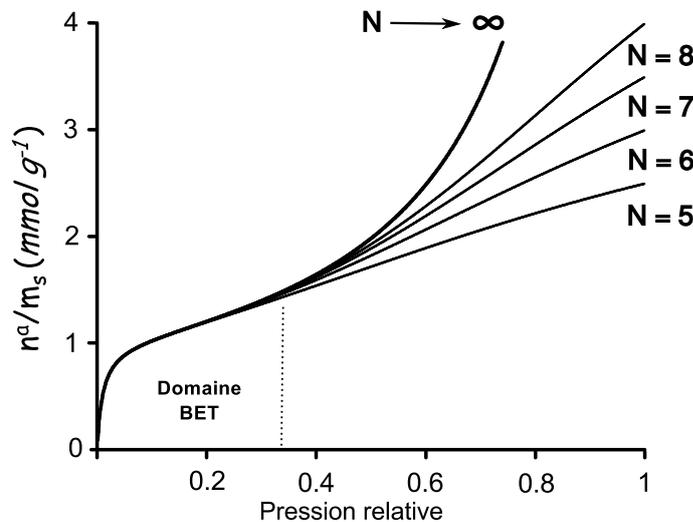
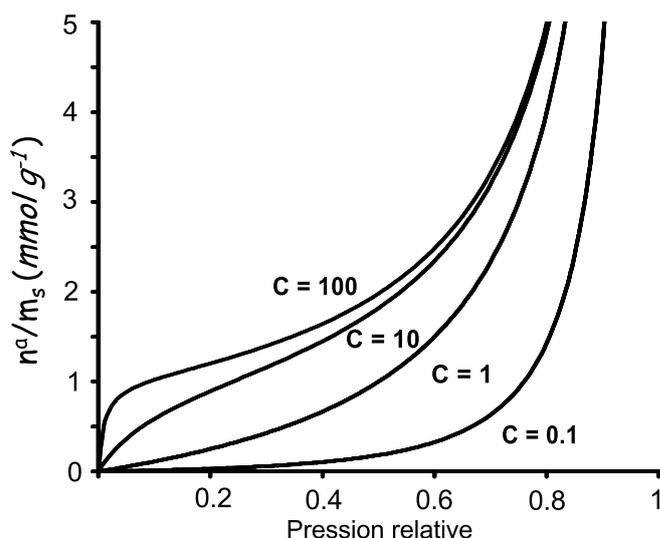


FIGURE 4.7: Influence du nombre de couches  $N$

À partir de ces courbes, on observe qu'il existe une pression relative limite ( $P/P_0 \leq 0.35$ ) en-deçà de laquelle le nombre de couches  $N$  n'a pas d'influence sur l'allure de l'isotherme théorique *BET*. Au-delà de  $P/P_0 > 0.35$  l'adsorption se produit en multicouches. Avec la même démarche, nous avons analysé l'influence de la constante  $C$  sur l'allure de l'isotherme théorique *BET*. On remarquera que plus la constante  $C$  augmente plus l'adsorption est favorisée. Pour  $C \gg 1 \Leftrightarrow E_a \gg E_l$ , dans ce cas on aura beaucoup plus d'adsorption que de liquéfaction. Pour  $C \ll 1 \Leftrightarrow E_a \ll E_l$ , la liquéfaction est plus prononcée que l'adsorption, c'est le cas de l'isotherme de type *III*.

FIGURE 4.8: Influence de la constante  $C$ 

Une valeur négative de la constante  $C$  signifie que le modèle *BET* n'est plus applicable et qu'il faut restreindre la gamme des pressions relatives. La forme de l'isotherme expérimentale d'adsorption d'azote à 77 K doit être de type II ou IV prédéfinis par l'IUPAC.

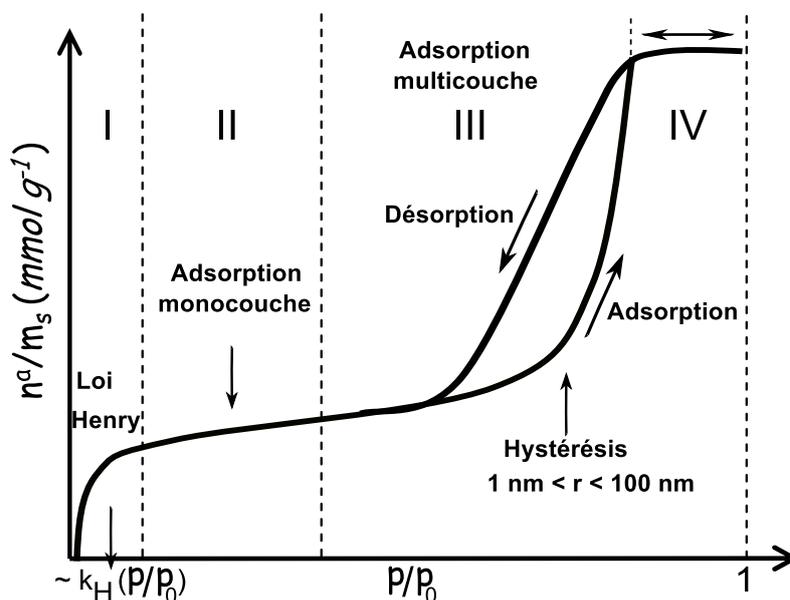


FIGURE 4.9: Adsorption multicouches et condensation capillaire

Dans la région I caractérisée par  $P/P_0 < 0.01$ , l'adsorption est linéaire en fonction de la pression relative. La région II traduit une adsorption en monocouche et elle évolue lentement et linéairement en fonction de la pression relative,  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ . À partir de la région III, débute l'adsorption en multicouches d'abord par remplissage des

petits pores  $r \leq 1 \text{ nm}$  (avant hystérésis) et ensuite les mésopores. Dans cette région, on constate que le chemin de l'adsorption ne coïncide pas avec celui de la désorption, par conséquent il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis. Ce dernier se traduit par le fait que la quantité de gaz restant adsorbée pendant la désorption, pour une valeur donnée de la pression relative, est supérieure à celle obtenue lors de l'adsorption à la même pression relative. En d'autres mots, nous avons un retard d'évaporation. Notons que les différentes formes d'hystérésis ont été classées par l'IUPAC, chaque type d'hystérésis correspond une forme géométrique des pores. Dans la région IV et jusqu'à la saturation ( $P/P_0 = 1$ ), tout les macropores sont remplis.

### 4.3.5 Évaluation de la surface spécifique

La surface spécifique est une donnée importante pour caractériser les solides finement divisés. Elle a des répercussions directes sur la capacité d'adsorption des solides. Plus la valeur de la surface spécifique est élevée plus l'adsorbant est efficace. On évaluera cette surface dans le cadre de l'équation *BET*. Elle est en général valable uniquement dans le domaine de pression relative :  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ , où l'on obtient une tendance linéaire. La surface spécifique ainsi que la constante  $C$  peuvent être calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite :  $P/(P_0 - P) V_a = f(P/P_0)$ .

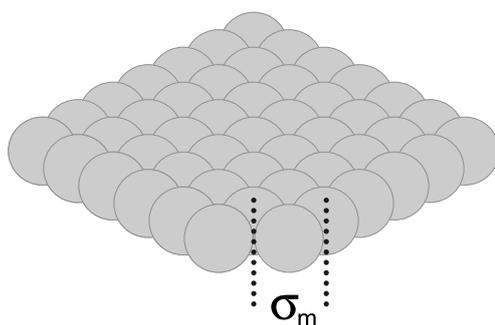


FIGURE 4.10: Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique du solide adsorbant peut être évaluée par :  $S_{BET} [m^2/g] = n_\infty [mol/g] \sigma_m [m^2] N_A [1/mol]$ . Dans cette méthode d'évaluation de la surface spécifique, les molécules adsorbées sont assimilées à des sphères de rayon  $r$  occupant l'aire  $\sigma_m$  sur la surface du solide intégralement recouverte d'une couche monomoléculaire. Rigoureusement, cette surface doit être qualifiée de **surface spécifique apparente**, pour préciser que cette valeur a été déterminée en admettant qu'une couche monomoléculaire s'est formée dans les pores de la même manière que sur une surface plane. Dans cette méthode on considère que la couche monomoléculaire forme un arrangement hexagonal compact. Ainsi, l'aire  $\sigma_m$  peut être calculée suivant :

$$\sigma_m = 1.09 \times \left( \frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3} \quad (4.47)$$

Avec,  $N_A$  est le nombre Avogadro,  $M$  est la masse molaire de la substance adsorbée et  $\rho$  sa masse volumique à la température de l'adsorption. Pour  $N_2$  à 77 K  $\Rightarrow \sigma_m = 0.162 \text{ nm}^2$

### 4.3.6 Détermination du rayon des pores

Kelvin montre qu'il y a condensation (liquéfaction) de l'adsorbat à une pression  $P$  inférieure à la pression de liquéfaction  $P_0$ . En effet, la surface du liquide présente un ménisque de rayon de courbure  $r$ . Ainsi, les pressions  $P$  et  $P_0$  sont reliées par la relation :

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (4.48)$$

Avec,  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide,  $V_m$  est le volume adsorbé pour former une monocouche,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  représente la température en Kelvin. Notons au passage que le rayon des pores peut être aussi évalué par des mesures de porosimétrie au Mercure. Le volume du mercure pénétrant le pore de rayon  $r$  est fonction de la pression exercée  $P$ . La loi de Jurin établit la relation entre ces deux grandeurs, soit :

$$r = -\left(\frac{2\gamma \cos\theta}{P}\right) \quad (4.49)$$

Avec,  $\theta$  étant l'angle de contact du Mercure (proche de  $140^\circ$ )

### Exercice 1

- Quelles sont les caractéristiques fondamentales d'un adsorbant efficace ?
- Comment peut-on optimiser l'efficacité de l'élimination, par adsorption, des polluants organiques ?
- Quels sont les objectifs du traitement des eaux ?
- Discuter l'influence de la température sur l'adsorption et la désorption.

### Exercice 2

Dans le cas de molécules simples, les interactions entre atomes sont modélisées au moyen du potentiel de **Lennard-Jones**. Pour une population de  $N$  particules, son expression en fonction de la distance  $r$  entre les deux noyaux atomiques est donnée par :

$$U_{LJ}(r) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4 \varepsilon_{i,j} \left[ \underbrace{\frac{a}{(r_{i,j})^{12}}}_{\text{repulsion}} - \underbrace{\frac{b}{(r_{i,j})^6}}_{\text{attraction}} \right] \quad (4.50)$$

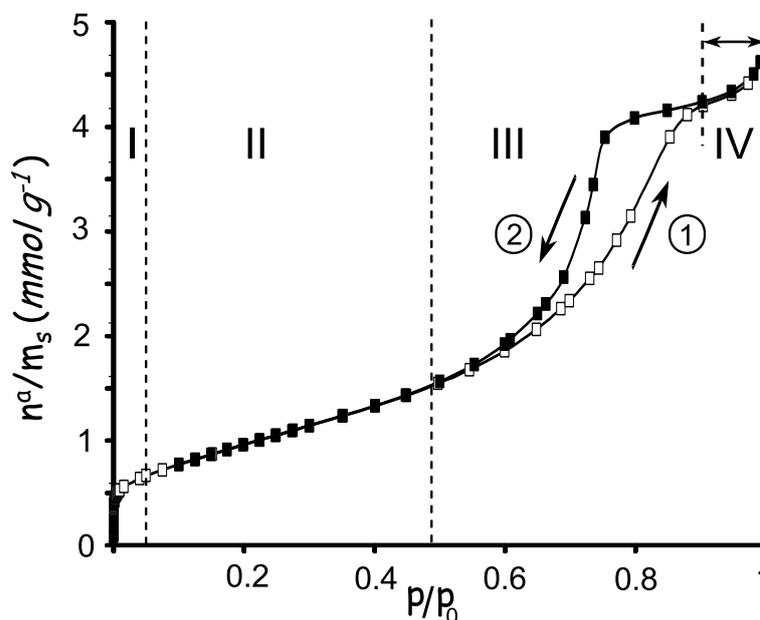
Avec,  $\varepsilon$  représente le minimum de l'énergie potentielle et les constantes  $a$  et  $b$  sont les distances intermoléculaires correspondant à  $\varepsilon$ , c'est-à-dire ( $U_{LJ} = 0$ ). À partir de cette relation, on déduit que la force d'attraction intramoléculaire (force de **Van der Waals**) qui dérive de ce potentiel d'interaction, varie en  $1/r^7$ . C'est donc une force qui agit à très courte portée. Néanmoins, cette force d'attraction est diminuée par un terme qui tiens compte d'une interaction répulsive qui est due au chevauchement des nuages électroniques pour les faibles distances de contact.

1. Tracer l'allure de  $U_{LJ} = f(r)$  pour  $N = 2$  et identifier les termes répulsif et attractif.
2. Déterminer la distance d'équilibre.
3. Calculer la force générée par ce potentiel.
4. Déterminer dans quel cas cette force est maximale.
5. Calculer sa valeur.

On donne :  $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{2,1} = 0.11 \text{ eV}$ ,  $b/a = (3.62 \text{ \AA})^6$ .

### Exercice 3

Les résultats de l'isotherme d'adsorption-désorption du  $N_2$  à 77 K observés pour une poudre nanométrique d'oxyde de silicium sont représentés graphiquement par :



1. Décrire les types d'interactions qui régissent la physisorption et la chimisorption.
2. Donner le type de l'isotherme présentée dans la figure ci-dessus. Quels sont les autres types ?
3. Décrire les mécanismes d'adsorption se produisant dans les régions I, II, III et IV. Commenter les flèches 1 et 2 ? Expliquer l'origine de l'existence de ces deux chemins.
4. Rappeler les hypothèses simplificatrices sur lesquelles sont basés les modèles de Langmuir, de BET et de Freundlich.
5. Calculer, au moyen de la méthode BET, la surface spécifique du solide adsorbant en exploitant les données ci-dessous (page 3).

### Exercice 4

L'adsorption, par chromatographie inverse, du chloroforme gazeux par deux solides adsorbants  $Sa$  et  $Sb$ , à  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , a générée les résultats suivants :

$Q_a$ (mmol/g)	0.205	0.306	0.353	0.357	0.360
$Q_b$ (mmol/g)	0.206	0.306	0.350	0.521	0.827
$P$ (mmHg)	25	50	100	200	300

1. Tracer les isothermes  $Q_a = f(P)$  et  $Q_b = f(P)$ . En déduire la distribution des pores des deux solides.
2. Quels sont les modèles qui régissent ces deux isothermes. Interpréter tous les paramètres présents dans ces modèles.
3. Déterminer la surface spécifique des deux solides sachant que  $\sigma_{CHCl_3} = 40 \text{ \AA} \times \text{ \AA}$

Données relatives à la question 5 de l'exercice 3 :

$P/P_0$	$V_{ad} (cm^3/g) CNTP$
0.01	18.70
0.04	21.90
0.05	22.88
0.07	25.06
0.10	27.14
0.12	29.05
0.15	30.95
0.17	32.60
0.20	34.38
0.22	36.19
0.24	38.00
0.27	39.75
0.30	41.60
0.35	45.27
0.40	48.70
0.45	52.90
0.50	57.30

On rappelle le modèle décrivant l'isotherme de BET :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} \times x + \frac{1}{V_m C} \quad (4.51)$$

Avec,  $x$  exprime une pression relative  $P/P_0$ .

### Exercice 5

La détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption, à  $90 \text{ C}^\circ$ , du Méthane sur un solide adsorbant a donné les résultats suivants :

$P(Pa)$	1.7	1.5	1.34	1.11	0.96	0.86	0.74	0.67	0.59	0.3	0.1
$V_a (cm^3/g)$	85.3	85.1	85.2	80.4	75.9	71.6	67.9	64.2	61.2	41	17.6

- Montrer à l'aide d'un graphique approprié que cette isotherme d'adsorption vérifie celle de **Langmuir**. Commenter.
- Rappeler les hypothèses simplificatrices utilisées pour le modèle de **Langmuir**.
- Quel est le type de pore du solide adsorbant.
- En assimilant le comportement du Méthane à celui d'un gaz parfait, déterminer les constantes d'ajustement  $b$  et  $n_\infty$ . Que représentent ces deux constantes ?
- Déterminer la surface spécifique du solide adsorbant ( $\sigma_{CH_4} = 19.1 \text{ A}^2$ ).

Nous rappelons :

$$\frac{n_a}{n_\infty} = \frac{b P}{1 + b P} \quad \text{Après linéarisation} \quad \frac{P}{n_a} = \frac{P}{n_\infty} + \frac{1}{b n_\infty}$$

L'équation d'état des gaz parfaits :

$$P[\text{Pa}] V[\text{m}^3] = n[\text{mol}] R[\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] T[\text{K}]$$

---

## Adsorption compétitive et cinétique hétérogène

---

### Sommaire

---

5.1	Adsorption compétitive . . . . .	78
5.1.1	Généralisation . . . . .	79
5.2	Adsorption dissociative-compétitive . . . . .	79
5.3	Chaleur d'adsorption . . . . .	80
5.4	Cinétique chimique en catalyse hétérogène . . . . .	81
5.4.1	Influence de la Température . . . . .	81
5.4.2	Influence d'un catalyseur . . . . .	83
5.5	Modèle de Langmuir-Hinshelwood . . . . .	84
5.6	Modèle de Eley-Rideal . . . . .	87

---



"Il est malheureux pour les hommes, heureux peut-être pour les tyrans, que les pauvres, les malheureux, n'aient pas l'instinct ou la fierté de l'éléphant qui ne se reproduit point dans la servitude."

Oeuvres complètes - Sébastien Roch, dit Nicolas de Chamfort.

## 5.1 Adsorption compétitive

Dans un premier temps, on considérera 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 aura :

$$v_a \simeq (1 - \theta_A - \theta_B) \times P_A \quad (5.1)$$

$$v_d \simeq \theta_A \quad (5.2)$$

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

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_A P_A = \theta_A \quad (5.3)$$

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 :

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_B P_B = \theta_B \quad (5.4)$$

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

$$\frac{b_B P_B}{b_A P_A} = \frac{\theta_A}{\theta_B} \implies \theta_B = \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \times \theta_A \quad (5.5)$$

Par substitution de ce ratio dans l'Eq. (5.3), on aura :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (5.6)$$

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

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A} \quad (5.7)$$

Il en ressort que les taux partiels ( $\theta_A$  et  $\theta_B$ ) 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.

### 5.1.1 Généralisation

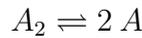
Il est possible de généraliser ce modèle de **Langmuir** pour  $N$  composés qui sont le siège d'une adsorption compétitive, selon :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + \sum_{i \neq A} b_i P_i} \quad (5.8)$$

Un raisonnement similaire conduit à celle de la molécule  $B$ .

## 5.2 Adsorption dissociative-compétitive

Avec la même démarche que précédemment, mais en considérant cette fois-ci le cas où l'une des deux molécules se brise avant de se fixer sur la surface du solide.



$$v_a \simeq (1 - \theta_A - \theta_B)^2 \times P_A \quad (5.9)$$

$$v_d \simeq \theta_A^2 \quad (5.10)$$

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

$$(1 - \theta_A - \theta_B)^2 \times b_A P_A = \theta_A^2 \quad (5.11)$$

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times \sqrt{b_A P_A} = \theta_A \quad (5.12)$$

La molécule  $B$  ne se brise pas, c'est une adsorption moléculaire. Avec une démarche analogue on aura :

$$v_a \simeq (1 - \theta_A - \theta_B) \times P_B \quad (5.13)$$

$$v_d \simeq \theta_B \quad (5.14)$$

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

$$(1 - \theta_A - \theta_B) \times b_B P_B = \theta_B \quad (5.15)$$

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

$$\implies \theta_A = \frac{\sqrt{b_A P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A} + b_B P_B} \quad (5.16)$$

$$\implies \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + \sqrt{b_A P_A}} \quad (5.17)$$

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 :

$$\theta_i = k_i P_i \left[ P_i + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} P_j \right]^{n_i - 1} \quad (5.18)$$

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  $i$  de fait de la présence du composé  $j$ .

### 5.3 Chaleur d'adsorption

La chaleur d'adsorption, qui est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique), est mesurée par calorimétrie, ou déterminées indirectement, au moyen d'isothermes mesurées à différentes températures. Pour calculer cette grandeur on a souvent recours à la **chaleur isostérique d'adsorption**, notée  $Q_{ist}$ .

$$\left[ \frac{d \ln(P)}{dT} \right]_n = \frac{Q_{ist}}{R} \times \frac{1}{T^2} \quad (5.19)$$

$$\ln(P) = \frac{Q_{ist}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (5.20)$$

$$\implies \ln(P) = + \frac{Q_{ist}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (5.21)$$

Avec  $Q_{ist} = -\Delta H_{ad}$ . Dans le cas général, la chaleur d'adsorption est dépendante de la température. Néanmoins, dans un domaine de température pas trop étendu, on peut considérer que  $\Delta H_{ad}$  est une constante.

Le phénomène d'adsorption est forcément exothermique car : pour qu'une transformation chimique soit thermodynamiquement possible, il faut que  $\Delta G < 0$ . Or une molécule adsorbée se déplace dans un espace à deux dimensions (interface), donc sa mobilité est réduite par rapport à la phase gazeuse (avant adsorption). Ceci  $\implies S \searrow \implies \Delta S = S_{ad} - S_{gaz} < 0$  dans ce cas pour avoir un  $\Delta G < 0$  il faut absolument disposer d'une  $\Delta H_{ad} < 0$  car  $\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T \Delta S_{ad} < 0$ , d'où l'exothermicité de l'adsorption.

## 5.4 Cinétique chimique en catalyse hétérogène

La cinétique chimique consiste à étudier l'évolution temporelle des réactions chimiques. Une réaction chimique évolue suivant une disparition des réactifs et l'apparition des produits en fonction du temps. Il est bien connu que pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, il faut : augmenter la concentration initiale des réactifs, accroître l'énergie cinétique des molécules en élevant la température et l'utilisation d'un catalyseur qui a pour rôle d'abaisser l'énergie d'activation.

### 5.4.1 Influence de la Température

Une réaction chimique ait lieu suite à des collisions efficaces entre les réactifs. Sa vitesse est proportionnelle à la fréquence de ces collisions. Le mot **efficace** est utilisé ici pour signifier que ce n'est pas n'importe quel choc qui donne lieu à une réaction chimique. En effet, les réactifs doivent présenter une énergie suffisante et une orientation favorable. La théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre de collisions entre les molécules  $A$  et  $B$  par unité de temps, soit :

$$z_{A,B} = \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V} \times 2 \pi (r_A + r_B)^2 v_{A,B} \quad (5.22)$$

Avec,  $v_{A,B}$  est la vitesse relative, car les deux réactifs sont en mouvement l'un par rapport à l'autre. Cette vitesse est liée à la température via la relation :  $\sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}$ ,  $\mu$  étant une masse réduite donnée par :  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ . Il en découle que la fréquence des collisions devient :

$$z_{A,B} = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} [A] [B] \quad (5.23)$$

La vitesse ( $v$ ) de réaction chimique peu se déduire à partir :

$$v \simeq z_{A,B} = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} [A] [B] \times \underbrace{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}_{\text{terme de Boltzmann}} \quad (5.24)$$

Ce terme de *Boltzmann* exprime la probabilité de trouver une collision qui mobilisera une énergie suffisante ( $\geq E_c$  des réactifs) pour que cette collision donne lieu à une réaction chimique.  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $J/mol$ ), c'est l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une collision aboutisse à une réaction chimique. La **constante des gaz parfaits**,  $R$  vaut :  $R = N_A \times k_B$ . Avec  $N_A = 6.023 \times 10^{23} mol^{-1}$  est le nombre Avogadro et  $k_B = 1.23 \times 10^{-23} J K^{-1}$  est la constante de *Boltzmann*. Ainsi, le terme de *Boltzmann* peut être exprimé en fonction de  $k_B T$  ou bien en  $RT$  (exprimé en moles).

### Explication du terme de Boltzmann

Les deux réactifs (molécules, atomes ou ions) possèdent une énergie cinétique  $E_B + E_B$ . La réaction chimique aura lieu (formation du produit) si et seulement si  $E_B + E_B \geq E_a$ . Ainsi, le nombre de particules des réactifs ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie d'activation est donné par la probabilité de Boltzmann.

$$P = \frac{\int_{E_a}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}$$

Le numérateur exprime les états énergétiques ayant une énergie au moins égale à l'énergie d'activation ( $E_a$ ). Le dénominateur représente le nombre d'états (chaque état est associé à son énergie) du système qui sont susceptibles d'être occupés par les particules de réactifs. Commençons par évaluer l'intégrale du dénominateur :

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE = -RT \times \left[ \lim_{E \rightarrow +\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E=0}{RT}\right) \right]$$

$$-RT \times [0 - 1] = RT$$

Calculons désormais la probabilité  $P$  :

$$\frac{1}{RT} \int_{E_a}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE = -\frac{RT}{RT} \left[ \lim_{E \rightarrow +\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E=E_a}{RT}\right) \right]$$

$$= - \left[ 0 - \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \Rightarrow P = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Il vient, la probabilité pour que les réactifs disposent d'une énergie au moins égale à  $E_a$  diminue exponentiellement quand cette énergie d'activation augmente. D'un autre côté, cette probabilité croît rapidement avec l'élévation de la température, ce qui est logique car plus  $T \nearrow$  l'agitation thermique ( $RT$ ) des molécules  $\nearrow \Rightarrow \nearrow$  de nombre de chocs entre les réactifs  $\Rightarrow$  la probabilité qu'un choc soit efficace est élevée.

À titre informatif, l'équation (densité de probabilité) de *Maxwell-Boltzmann* donne la distribution des énergies des particules (molécules, atomes ou ions) pour une température donnée, soit :

$$\rho(E) = 2 \pi \left( \frac{1}{\pi k_B T} \right)^{2/3} \times E^{1/2} \times \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

La surface (est donc la probabilité) sous cette courbe augmente avec l'élévation de la température. On retrouve ainsi les conclusions précédentes.

$$v = k(T) \times [A] [B] \quad (5.25)$$

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

$$k(T) = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.26)$$

On retrouve ainsi la loi d'Arrhénius,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.27)$$

Avec  $A$  est un facteur pré-exponentiel,

$$A = 2 \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \quad (5.28)$$

À partir de cette loi d'Arrhénius, 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.  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.23 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). Le facteur pré-exponentiel  $A$  a la même unité que la constante de vitesse  $k$ .

L'élévation de la température s'exprime à l'échelle microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Ceci se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs seront donc plus énergétiques et plus fréquents.

### 5.4.2 Influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique (solide, liquide ou gazeuse) qui accélère la vitesse des réactions chimiques, thermodynamiquement possible ( $\Delta G < 0$ ), sans être consommé. De ce fait, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction. En revanche, un **inhibiteur**, ou catalyseur négatif, aura pour fonction de stopper ou de ralentir la réaction. Une catalyse est qualifiée d'**hétérogène**, quand le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs. La qualité d'un catalyseur est définie par son **activité**, sa **sélectivité** et sa **stabilité**. Les propriétés physiques fondamentales des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la distribution des pores et la surface spécifique. Ces grandeurs sont mesurées expérimentalement au moyen des isothermes d'adsorption de l'azote. Par ailleurs, la catalyse hétérogène est majoritairement un phénomène de surface (la réaction a lieu à l'interface solide-fluide), et les lois cinétiques qui régissent les réactions catalytiques sont très distinctes de celles des réactions en phase homogène. Les catalyseurs sont

généralement classés en trois catégories, à savoir : les métaux, les semi-conducteurs (oxydes, sulfures ...) et les oxydes isolants, acides ou basiques.

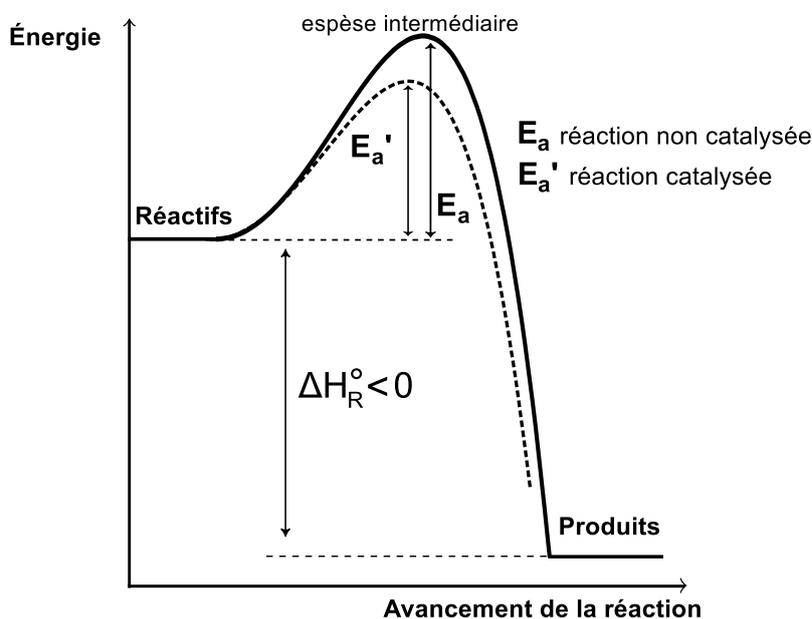


FIGURE 5.1: Action d'un catalyseur

Comme le montre clairement ce diagramme énergétique, l'action d'un catalyseur consiste à réduire la barrière énergétique, ayant pour hauteur l'énergie d'activation, pour que les réactifs la franchissent beaucoup plus facilement. Autrement dit, un catalyseur agit en offrant un nouveau chemin réactionnel aux réactifs. Notons que les espèces intermédiaires, qui marquent la transition entre les réactifs et les produits, n'appartiennent ni aux réactifs ni aux produits. Ils sont des molécules hybrides caractérisées par une durée de vie très courte.  $\Delta H_R^0$ , est l'enthalpie de réaction standard.

catalyseurs	métaux	réactions
métaux	<i>Ni, Co, Fe, Pd, Cu, Ag</i>	hydrogénation, déshydrogénation, cyclisation
sulfures	<i>Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub></i>	hydrogénation, déshydrogénation
oxydes	<i>ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub></i>	déshydrogénation, oxydation, cyclisation

Le tableau ci-dessus répertorie quelques types de catalyseurs ainsi que le type de réaction catalysée

## 5.5 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Soit un gaz *A*, qui s'adsorbe sur la surface d'un catalyseur, pour donner un produit *B*. On considérera la possibilité d'une réaction monomoléculaire par rapport à *A*. Cette

acte catalytique peut être décomposé en trois étapes : 1. adsorption à la surface du solide 2. réaction à la surface 3. désorption. Le schéma ci-dessous illustre ces trois étapes.

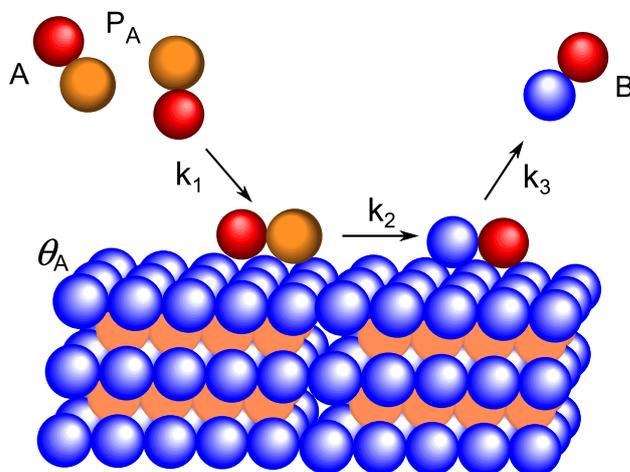


FIGURE 5.2: Cinétique d'une réaction monomoléculaire

L'étape se produisant à la surface du catalyseur, est l'étape limitante ( $k_2 \ll k_1$  et  $k_3$ ) donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction. Ainsi, la vitesse de réaction du composé  $A$  s'écrit :

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = m k_2 S \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (5.29)$$

Avec,  $m$  la masse du catalyseur et  $S$  sa surface. Il en découle que pour un **gramme** de catalyseur, la vitesse est :

$$v = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (5.30)$$

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

#### A - Premier cas

On commencera par étudier le cas où le gaz  $A$  est faiblement adsorbé ( $\theta_A \ll 1$ ) à la surface du catalyseur.

$$b_A P_A \ll 1 \implies v = k b_A P_A \quad (5.31)$$

On obtient une réaction d'ordre 1 à la surface du catalyseur. La vitesse présente une tendance linéaire en fonction de la pression du gaz. À titre d'exemple on peut citer la décomposition de :  $N_2O/Au$ ,  $HI/Pt$  et  $HCOOH/SiO_2, Pt$ .

### B - Deuxième cas

On considérera le cas où le gaz  $A$  est fortement adsorbé à la surface du catalyseur.

$$\theta_A \simeq 1 \implies v = k \quad (5.32)$$

On obtient une cinétique d'ordre 0. La vitesse de réaction du gaz  $A$  est totalement indépendante de sa pression. Comme exemple on citera la décomposition de :  $NH_3/W$ ,  $NH_3/Mo, Os$  et  $HI/Au$ .

### C - Troisième cas

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

$$v = k P_A^n \quad (5.33)$$

Ce n'est autre que le modèle de Freundlich. Dans ce qui suit, on établira les lois cinétiques en considérant la possibilité d'une réaction bimoléculaire à la surface du catalyseur. Avec un raisonnement analogue, soient deux types de molécules ( $A$  et  $B$ ) de gaz qui s'adsorbent à la surface du catalyseur.

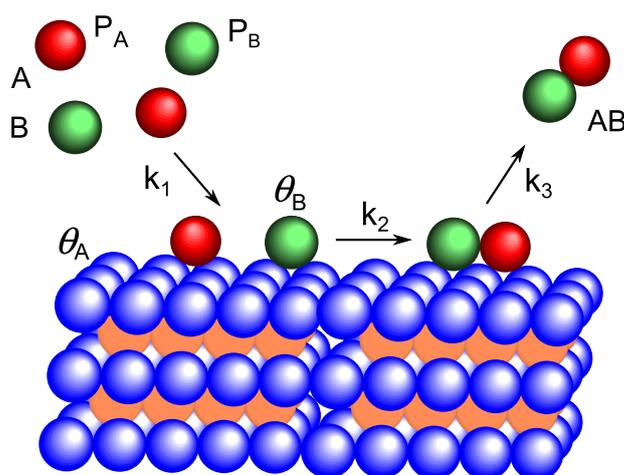


FIGURE 5.3: Cinétique d'une réaction bimoléculaire

### A - Premier cas

On envisagera le cas où les deux gaz sont fortement adsorbés, c'est-à-dire,  $\theta_A + \theta_B = 1$ . Les vitesses de transformation de  $A$  et  $B$  s'écrivent :

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = -\frac{dP_B}{dt} = m k_2 S \theta_A S \theta_B = m k_2 S^2 \times \theta_A \times \theta_B \quad (5.34)$$

Pour une adsorption compétitive non dissociative, on a déjà écrit :

$$\implies \theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (5.35)$$

$$\implies \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A} \quad (5.36)$$

Par substitution dans l'équation de la vitesse on aura :

$$v = k \frac{b_A P_A + b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (5.37)$$

### B - Deuxième cas

Envisageons désormais le cas où l'un des gaz est plus fortement adsorbé que l'autre, par exemple le gaz  $A$ . On écrira alors :

$$b_A P_A \gg b_B P_B \implies v = k \frac{b_A P_A + b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2} \quad (5.38)$$

Et si en plus nous avons,

$$b_A P_A \gg 1 \implies v = k \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \quad (5.39)$$

## 5.6 Modèle de Eley-Rideal

Ces auteurs considèrent 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 adsorbée chimiquement à la surface du catalyseur.

La vitesse de réaction du gaz  $A$  sera donnée par :

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_1 S m \theta_A P_B \quad (5.40)$$

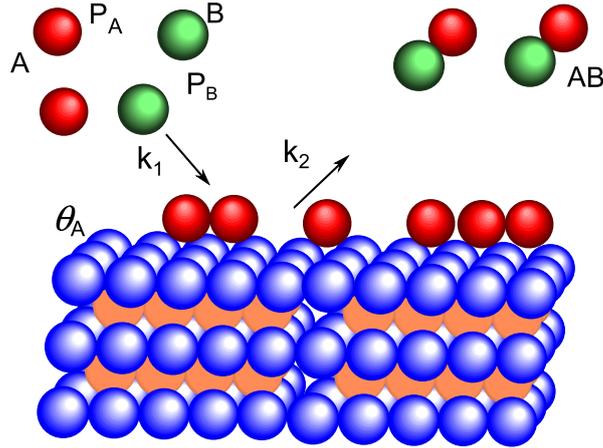


FIGURE 5.4: Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon Eley-Rideal

$$\implies v = k \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad (5.41)$$

La présence de  $P_B$  dans cette expression indique que plus le nombre de molécules de gaz  $B$  est élevé plus le mécanisme du modèle de Eley-Rideal est favorisé. Autrement dit, plus  $P_B$  est forte plus le nombre de chocs entre les molécules est grand et par conséquent le nombre de sites d'adsorption libéré est important. À partir de cette expression générale, on peut envisager les possibilités suivantes :

#### A - Première possibilité

Les molécules du gaz  $A$  sont fortement adsorbées. On imaginera que ces dernières sont moins encombrées par les molécules du gaz  $B$  :

$$\theta_A \simeq 1 \implies v = k P_B \quad (5.42)$$

L'absence de  $P_A$  dans cette relation cinétique prouve que cette cinétique est d'ordre 0 par rapport au gaz  $A$ , donc il est fortement adsorbé.

#### B - Deuxième possibilité

Imaginons cette fois-ci le cas où le gaz  $A$  est fortement "empêché", par le gaz  $B$ , de s'adsorber à la surface du catalyseur :

$$P_A b_A \ll 1 \implies v = k b_A P_A P_B \quad (5.43)$$

Dans ce cas de figure on a plutôt une cinétique d'ordre 2.

**Exercice 1**

- Démontrer les expressions analytiques des isothermes dans le cas des adsorptions compétitive et dissociative-compétitive.

On donne les expressions finales :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + \sum_{i \neq A} b_i P_i} \quad (5.44)$$

et

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{\sqrt{b_A P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A} + b_B P_B} \quad (5.45)$$

ou

$$\Rightarrow \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + \sqrt{b_A P_A}} \quad (5.46)$$

- Établir les modèles de Langmuir-Hinshelwood et de Eley-Rideal

## Références

B.G. Lim, C.B. Ching, R.B.H. Tan (1995). Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent. *Separations Technology*, 5, 213-228.

K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi (2007). Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75, 246-249.

M. Borkovec (2008). Surface analysis by surface tension measurements. *Lab journal of analytical chemistry II*.

R.I. Masel (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley, New York.

J.N. Israelachvili (1991). Intermolecular and surface forces. 2<sup>eme</sup> édition. Orlando : Academic Press.

A.W. Adamson (1981). Physical chemistry of surfaces. 2<sup>eme</sup> édition : John Wiley.

J.D. Andrade, S.M. Ma, R.N. King and D.E. Gregonis (1979). Contact angle at the solid-water interface. *J. Coll. Inter. Sci.*, 72, 488-494.

M.J. Pilling, P.W. Seakins (2003). Reaction Kinetics. Oxford Science Publications. New York.

S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson, F. Rigas. (1998) Fundamentals of Adsorption. Elsevier. Paris.

L. Courard, F. Michel. Énergies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux, Université de Liège, Belgique.

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

J. Comyn (1992). Contact angles and adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12, 145-149.

P. Lidon (2015). Capillarité. Notes de cours, ENS de Lyon.

A. Clark (1970). *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York.

