
Université des Sciences et de technologie Oran

Introduction à la chimie des surfaces

Cours et applications



Abdelmounaïm Safer

2016

Sommaire

I. GENERALITES ET NOTIONS SUR LES SURFACES :	3
I.1- Tension superficielle et Energie de surface :	5
I.1.1. Mise en évidence:	5
I.1.2. Origine des forces de tension superficielle.	6
I.1.3. Conséquences de la distribution anisotropique des forces d'attraction	7
I.1.4. Calcul de la tension superficielle et interfaciale	8
I.2- Aspect thermodynamique des phénomènes de surface	11
I.3. Grandeurs de surface	14
I.3.1. Concentration superficielle-Isotherme de Gibbs	15
I.3.2. L'aire moléculaire	18
I.4. Effets de la température sur la tension superficielle	20
I.5. Applications des phénomènes de surface	21
I.5.1. Expérience de LAPLACE:	21
I.6. Méthodes de mesures de la tension superficielle	24
I.6.1. Méthode du tube capillaire	24
I.6.2. Méthode du poids de la goutte	28
I.6.3. Méthode de l'anneau de du Noüy	31
I.6.4. Méthode de traction d'une lame verticale	32
I.6.5. La méthode de la goutte tournante	32
I.7. Exercices d'application	34
II. INTERFACES ET PHENOMENE DE MOUILLAGE	37
II.1. Mouillage, travail d'Adhésion, travail de Cohésion et angle de contact	37
II.2. Détermination de l'état du mouillage	38
II.2.1. Par le travail de cohésion et de travail d'adhésion	38
II.2.2. Par le coefficient d'étalement à l'équilibre	39
II.2.3. Par l'angle de contact	40
II.3. MESURE D'ANGLE DE CONTACT	42
II.4. Calcul de l'énergie de surface	43
II.4.1. Modèle de Neumann :	43
II.4.2. Modèle de Owens et Wendt	44
II.4.3. Modèle de Good Van Oss	44
II.5. Exercices d'application.	46
III. TENSIOACTIVITE	50
III.1. La détersion	50
III.2. Structure d'un détergent	50
III.2.1. Agents tensioactif	50

III.2.2.	<i>Mise en évidence des propriétés physicochimiques des tensioactifs</i>	50
III.2.3.	<i>Classification des tensioactifs</i>	54
III.2.4.	<i>Paramètres affectants les propriétés des tensioactifs</i>	57
III.3.	<i>Mécanismes d'élimination des salissures</i>	58
III.3.1.	<i>Enlèvement des salissures grasses : mécanisme du Rolling-up</i>	58
III.3.2.	<i>Oxydation des taches colorées</i>	58
III.3.3.	<i>Dégradation enzymatique des salissures naturelles</i>	59
III.3.4.	<i>Azurants optiques</i>	60
III.4.	<i>De nouveaux ingrédients écologiques</i>	61
III.4.1.	<i>Les tensioactifs</i>	61
III.4.2.	<i>Les agents de blanchiment</i>	61
III.4.3.	<i>Les parfums</i>	62
III.5.	<i>Exemple simplifié de formules de poudre à laver le linge</i>	62
	<i>Exercice d'Application</i>	64
IV.	<i>PHENOMENES D'ADSORPTION</i>	66
IV.1.	<i>GENERALITES</i>	66
IV.2.	<i>Types d'adsorptions:</i>	67
IV.3.	<i>Nature des forces de physisorption</i>	68
IV.4.	<i>La chaleur d'adsorption</i>	68
IV.4.1.	<i>Définition</i>	68
IV.4.2.	<i>Mesure expérimentale de la chaleur d'adsorption</i>	71
IV.5.	<i>Isothermes d'adsorption</i>	73
IV.5.1.	<i>Caractérisations empiriques de l'adsorption</i>	73
IV.5.2.	<i>Principe de l'adsorption physique</i>	74
IV.5.3.	<i>Interprétation théorique des isothermes</i>	75
IV.6.	<i>Mesure des aires spécifiques</i>	85
IV.7.	<i>Exercices d'application</i>	89
	<i>SOLUTIONS DE QUELQUES EXERCICES</i>	92
	<i>Chapitre I</i>	92
	<i>Chapitre II</i>	94
	<i>Chapitre III</i>	96
	<i>Chapitre IV</i>	97
	<i>REFERENCES:</i>	100

I. Généralités et notions sur les surfaces :

Avant de décrire les divers aspects des phénomènes de surface, on se doit de rappeler quelques notions de base qui seront utilisées tout le long de ce cours.

Tous d'abord *qu'est-ce qu'une phase homogène* ? Une phase est dite **homogène** du point de vue littéral lorsqu'un observateur placé en un point quelconque de cette phase ne peut discerner ce point d'un autre. Il a, à chacune des positions qu'il peut occuper dans cette phase le même paysage. Autrement dit, lorsqu'un milieu possède les mêmes propriétés en tout point de sa structure. Cette définition est bien sûr valable à l'échelle moléculaire ou à plus grande échelle. Il est évident qu'à l'échelle subatomique, l'observateur saura discerner les noyaux, les électrons. Les exemples de phases homogènes évidemment sont nombreux : l'air, une solution d'acide chlorhydrique, une tige en fer...etc.

L'autre notion qu'on retrouvera plus souvent dans ce cours est la notion de surface ou interface. *Qu'est-ce qu'on entend par surface et interface* ?

Si deux phases A et B coexistent, elles sont nécessairement séparées par une zone, qu'on peut définir comme la portion de l'espace qui sépare les deux phases homogènes et dans laquelle les propriétés du milieu sont différentes de celle de la phase homogène A et de celles de la phase homogène B. l'épaisseur de cette zone peut varier de 1 à plusieurs nanomètres, d'une couche monomoléculaire à plusieurs couches. On appelle ainsi cette zone une **surface** ou bien une **interface**. Ces deux termes sont souvent confondus, cette ambiguïté sera vite levée en définissant ces deux notions en disant que :

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

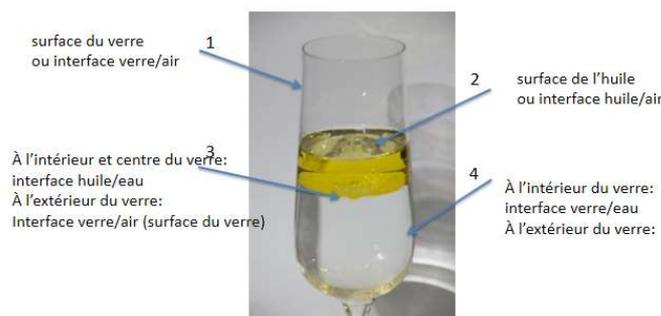


Figure I-1: surfaces vs interfaces

Une fois ces notions éclaircies, l'étude de la nature des surfaces et des interfaces à travers une exploration au cœur d'une surface condensée va nous permettre de répondre à certaines questions pour lesquelles on a du mal à trouver des réponses, comme par exemple :

- Pourquoi une goutte d'un liquide est-elle sphérique ?
- Pourquoi la surface libre de l'eau dans un tube forme un ménisque près des bords ?
- Pourquoi une aiguille fine en acier flotte à la surface de l'eau ?
- Pourquoi l'eau monte dans un capillaire alors que le mercure descend ?
- Pourquoi les poils d'un pinceau sec se rassemblent lorsqu'ils sont mouillés ?
- Pourquoi une plaque de verre adhère très fortement à une surface plane lorsque celle-ci est mouillée ?

Ces phénomènes sont purement et simplement dus aux forces intermoléculaires qui ne sont pas également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du fluide. La figure I.2, illustre bien cette situation

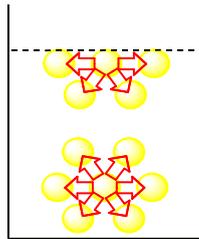


Figure I-2 : Répartition des forces intermoléculaires autour des molécules de surface et au sein du fluide

Ainsi les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) cherchent à minimiser leur énergie de surface elles sont en effet soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. De ce fait, tout système tend à minimiser l'énergie de sa surface. Dans le cas d'une goutte d'eau, l'énergie est minimale lorsque la surface est minimale. Or la forme correspondant à la plus petite surface possible est une sphère. C'est pour cela que les gouttes d'eau ont une forme circulaire.

Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion, cette énergie à payer est l'**énergie de surface** qui sera l'objet du paragraphe suivant.

I.1- Tension superficielle et Energie de surface :

I.1.1. Mise en évidence:

a. Model de la lame mobile en deux dimensions

Considérons un cadre $ABCD$ doté d'une barrière mobile AB de longueur L , qui peut glisser sur DA et CB . Plongé initialement dans un liquide (par exemple de l'eau de savon), ce cadre se remplit d'une lame mince de ce liquide.

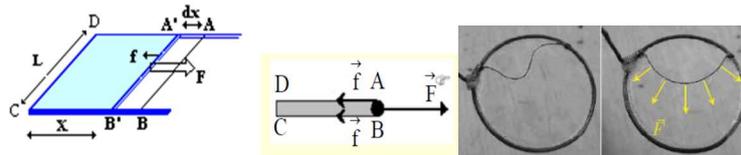


Figure.I-3: Model de la lame mobile en deux dimensions

Initialement, la barrière est en position AB , une fois relâchée la lame se rétracte jusqu'à atteindre un équilibre stable $A'B'$.

Si on considère que la force f exercée sur chaque face de la lame afin de minimiser la surface du liquide est proportionnelle à la longueur L , telle que :

$$f = \gamma \cdot L \quad I-1$$

Compte tenu des deux faces de la lame mince la force qu'on devrait appliquer pour revenir à la situation initiale AB est :

$$F = 2f = 2\gamma \cdot L \quad I-2$$

La constante de proportionnalité γ est appelée tension superficielle est définie de façon statique par :

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad I-3$$

Elle a donc les dimensions d'une **force par unité de longueur** (N/m), parallèle à la surface, qu'il faut exercer perpendiculairement à un élément de la limite de la surface d'un liquide en équilibre, à température et pression constante, pour maintenir la surface constante.

Mais cette notion donne une mauvaise idée de la tension superficielle. Il ne faut pas voir cela comme une couche de surface qui s'étirerait comme une feuille de caoutchouc. En effet, on a considéré que la surface du liquide lors de sa contraction est plane et horizontale. Or, si l'on y regarde de plus près, nous observons une courbure de la surface libre au contact du liquide et des bords du récipient. Cette courbure s'appelle un **ménisque** et s'observe très bien dans un tube de faible diamètre. C'est donc une troisième dimension qu'on doit en tenir compte afin d'expliquer certains phénomènes physiques telles que l'ascension capillaire.

b. Model en trois dimensions

On préfère donc introduire l'énergie libre de surface. Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique.

Le travail fourni pour dilater la surface A de la lame d'une d'un gradient dS en déplaçant le côté AB d'une longueur dx dans des conditions réversibles à température et volume constants, est :

$$dW_s = F \cdot dx = 2L \cdot \gamma \cdot dx = \gamma dA \quad \text{I-4}$$

Puisque la surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est $A = 2 \cdot x \cdot L$.

Le travail fourni par unité de surface sera donc :

$$\gamma = \frac{dW_s}{dA} \quad \text{I-5}$$

L'unité de tension superficielle est aussi le $J \cdot m^{-2}$, c'est donc *l'énergie qu'il faut apporter pour créer un mètre carré de surface*.

L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail. Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle. Ce qui répond à nos trois premières questions.

I.1.2. Origine des forces de tension superficielle.

Les molécules d'un corps sont en perpétuelle attraction les unes vers les autres ce qui explique la cohésion de ce corps. Dans ce cas de figure, on distingue deux types de molécules :

Les *molécules internes* (qui se trouvent au sein de corps) et des *molécules superficielles* (qui se trouvent à la surface du corps).

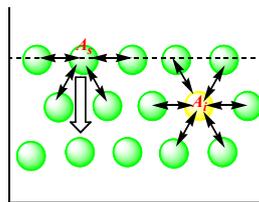


Figure I-4: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à sa surface et à l'intérieur d'un liquide.

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air.

Au sein du liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle. En revanche, une molécule à la surface subie une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide (figure I.4). La couche superficielle va donc

avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide. Une couche mince sera formée et aura, entre autre propriété, une densité légèrement supérieure.

1.1.3. Conséquences de la distribution anisotropique des forces d'attraction

- La surface de contact entre l'air et le liquide est donc réduite à son maximum. Cette situation est naturellement la situation énergétique la plus favorable.
- Les molécules à la surface se comportent comme si elles étaient soumises à une pression extérieure.
- Elles tendent à réduire le volume de ce corps en le déformant un peu comme une membrane élastique tendue qui enveloppe le corps.
- À l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer.
- La résultante des forces empêche les molécules de la surface de passer dans l'air.

Pour résumer on dira que : *la tension superficielle est une force résultant de la cohésion, qui abaisse au minimum le nombre de molécules à la surface d'un liquide.* Cela crée une sorte d'enveloppe invisible qui occupe la plus petite surface possible.

La tension superficielle représente la force de la pellicule de surface du liquide. On peut aussi la définir en terme d'énergie comme *étant la différence d'énergie entre une molécule à la surface d'une phase condensée (liquide) est celle qu'elle aura si elle passe à l'intérieur de cette phase*

Dans la nature, l'eau est le liquide (à l'exclusion du mercure) qui possède la tension superficielle la plus élevée. Sous température ambiante, la tension superficielle de l'eau est 72,8 mN/m.

Il existe de nombreux exemples permettant de visualiser l'existence de telles forces. Un des plus simples est la *formation d'une goutte d'eau au bout d'un capillaire*. La tension superficielle empêche la goutte de se détacher et de tomber jusqu'au moment où le poids de la goutte devient plus important que la tension superficielle. Celle-ci est donc responsable de la cohésion du liquide et de la forme sphérique des gouttes. Un autre exemple est la facilité avec laquelle certains insectes ont la faculté de "marcher" sur l'eau en raison des forces de cohésion de celle-ci.



Figure 1-5 : la faculté de certains insectes à marcher sur l'eau en raison des forces de cohésion de celle-ci.

I.1.4. Calcul de la tension superficielle et interfaciale

a. Calcul de la tension superficielle

Soit le système suivant constitué d'une seule phase de molécules A d'un liquide pur en équilibre avec sa vapeur. Si on considère que:

- Les distances intermoléculaires entre les molécules au cœur de la phase r_c et celui des molécules à sa surface r_s et le même
- $$r_c \approx r_s \approx r \tag{I-6}$$
- L'énergie d'interaction entre deux molécules $A-A$ est W_{AA}
 - les nombres de proches voisins de d'une molécule A respectivement et au cœur de la phase à la surface sont Z_{As} et Z_{Ac} où $Z_{Ac} > Z_{As}$
 - On suppose que les énergies d'interaction entre les molécules de la solution sont additives.

Dans ce cas de figure l'énergie totale d'interaction de A à la surface est :

$$E_{A,s} = \frac{Z_{As}}{2} W_{AA} \tag{I-7}$$

Alors que son énergie au cœur de la phase est:

$$E_{A,c} = \frac{Z_{Ac}}{2} W_{AA} \tag{I-8}$$

Le facteur 2 tient compte du fait que lorsque deux molécules interagissent le potentiel associé à chacun est $W_{AA}/2$.

L'énergie de transfert d'une molécule depuis le cœur de la phase vers sa surface par unité de surface a_0 est donc:

$$E_{cœur \rightarrow surface} = \frac{1}{a_0} (E_{A,s} - E_{A,c}) = \frac{W_{AA}}{2a_0} (Z_{A,s} - Z_{A,c}) = \gamma_{lv} \tag{I-9}$$

a_0 : aire occupée par une molécule A à la surface

γ_{lv} : tension ou l'énergie de surface pour une phase liquide ou condensée "l" en présence de sa vapeur.

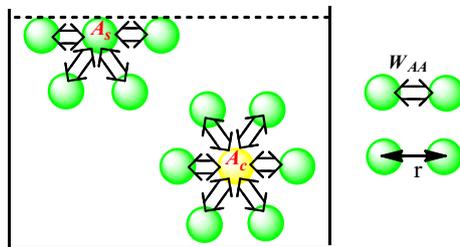


Figure I-6: L'ensemble des interactions entre deux molécules A-A à la surface et au cœur du liquide.

La tension ou l'énergie de surface pour une phase condensée (solide ou liquide) est représentée par " $\gamma_{\alpha,v}$ ".

Comme les phénomènes d'interface sont dus à des forces essentiellement d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles (forces de Van der Waals). L'énergie d'interaction entre deux molécules A-A (W_{AA}) est donc négative. De ce fait, la valeur de $\gamma_{\alpha,\nu}$ est positive puisque

$$\left. \begin{array}{l} Z_{A,c} > Z_{A,s} \\ W_{AA} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma_{\alpha,\nu} > 0 \quad \text{et} \quad E_{A,c} < E_{A,s}$$

La valeur, $E_{A,c}$, correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les molécules à une distance telle que leurs interactions soient nulles. Comme par exemple transformer un liquide en un gaz.

Par conséquent, on peut utiliser la chaleur de vaporisation, ΔH_{vap} comme une très bonne approximation, puisque la vaporisation implique la transformation d'un liquide, dans lequel les molécules sont très près du contact, en un gaz où les molécules sont de très grandes distances.

En conclusion on dira que le déplacement d'une molécule du cœur de la solution à sa surface cause une augmentation de l'énergie interne; un travail doit être fourni pour créer une nouvelle surface et c'est l'énergie de surface.

Exemple de compréhension:

La chaleur de vaporisation ΔH_{vap} du tétrachlorure de carbone (CCl_4) est de 29.7 kJ/mole. Divisant ce nombre par le nombre d'Avogadro pour obtenir l'énergie de cohésion (qui représente le phénomène inverse de la vaporisation) entre deux molécules de CCl_4 isolées soit: $E_{A,c} = -29.10^3 / 6,022.10^{23} = -4,932.10^{-20} \text{ J / molécule}$

Pour estimer la tension de surface, on peut voir les molécules comme de simples cubes. Dans ce cas: $Z_{A,c} = 6$ et $Z_{A,s} = 5$ (parce qu'il y a un côté de libre à la surface)

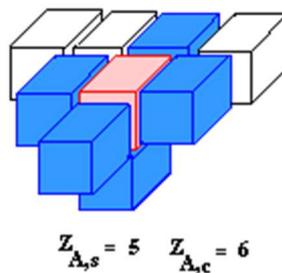


Figure I-7 : représentation d'une molécule à la surface au milieu entourée des proches voisines.

Ce qui nous amène d'après l'équation (I-8) à une valeur de $W_{AA} = -1,64.10^{-20} \text{ J / interaction entre paire de molécules A-A}$.

Sachant que la densité du CCl_4 est: $\rho = 1,6.10^3 \text{ kg/m}^3$, le nombre de molécules dans 1m^3 est:

$$n_A = \frac{\rho \cdot N_{Av}}{M_{CCl_4}} = \frac{1,6 \cdot 10^3 \cdot 6,023^{23}}{152} = 6,34 \cdot 10^{24} \text{ molécule/m}^3$$

Le volume qu'occupe une molécule de CCl₄ sera par conséquent;

$$V_{n_A} = \frac{1}{n_A} = \frac{1}{6,34 \cdot 10^{24}} = 1,58 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 / \text{molécule}$$

Pour chaque côté du cube :

$$V_{cube} = a^3 \Rightarrow a = 5,4 \cdot 10^9 \text{ m}$$

Cette densité correspond donc à une aire $a_0 = a^2 = 2,92 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ par molécule on peut ainsi calculer l'énergie requise par unité d'aire de surface à partir de l'équation (9)

$$\gamma_{l,v} = \frac{W_{AA}}{2a_0} (Z_{A,s} - Z_{A,c}) = \frac{-1,64 \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 2,92 \cdot 10^{-17}} = 28,1 \text{ mJ/m}^2$$

Cette valeur est très près de la valeur déterminée expérimentalement (26.4 mJ/m²).

b. Calcul de l'énergie interfaciale

Si on considère une interface entre deux phases condensées α et β contenant respectivement des molécules de type A et B (figure.I.6).

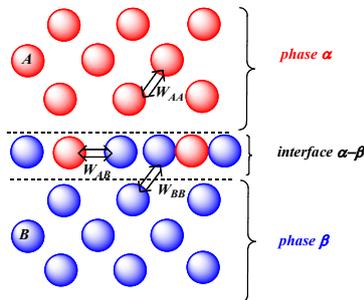


Figure I-8: Interactions entre molécules A et B à l'interface entre deux phases condensées.

Si une molécule A se déplace à l'interface elle perd des interactions avec les autres molécules A mais en gagne de nouvelles avec les molécules B. De façon similaire, lorsqu'une molécule B se déplace vers l'interface, elle perd des interactions avec les molécules B mais en gagne avec les molécules A.

Si de plus les molécules A et B sont de taille similaire, on supposera alors que le nombre de proches voisins est le même pour A et B ($Z_{A,\alpha} = Z_{B,\beta}$). Dans ce cas le changement net d'énergie pour un nombre $N_{\alpha\beta}$ de molécules à l'interface pour chaque type de molécule à l'interface ($\alpha-\beta$) est :

$$E_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} (Z_{A,\beta} - Z_{A,\alpha\beta}) \left(W_{AB} - \frac{W_{AA}}{2} - \frac{W_{BB}}{2} \right) \quad I-10$$

En posant:

$$W = Z_{A,\beta} \left(W_{AB} - \frac{W_{AA}}{2} - \frac{W_{BB}}{2} \right) \quad I-11$$

Où W est le paramètre d'interactions **moléculaire** effectif, l'équation (I-11) s'écrit:

$$E_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} \left(\frac{Z_{A,\alpha} - Z_{A,\alpha\beta}}{Z_{A,\alpha}} \right) W \quad I-12$$

On définit aussi le paramètre d'interactions **molaire** effectif w :

$$w = W \cdot N_{Av} \quad I-13$$

La **tension interfaciale** $\gamma_{\alpha\beta}$ par unité d'aire interfaciale est :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{E_{\alpha,\beta}}{a_0} = \left(\frac{Z_{A,\alpha} - Z_{A,\alpha\beta}}{Z_{A,\alpha}} \right) \frac{W}{a_0} \quad I-14$$

Lorsque les deux liquides possèdent une affinité l'un vers l'autre ($W_{AB} \approx W_{BB} \approx W_{AA}$) le paramètre d'interactions **moléculaire** effectif (W) et la tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ s'annulent. $W = 0$; $\gamma_{\alpha\beta} = 0$

On parle dans ce cas de **disparition de l'interface** et la **miscibilité totale** entre A et B.

I.2- Aspect thermodynamique des phénomènes de surface

Lorsqu'on fait intervenir les phénomènes de surfaces dans l'étude thermodynamique d'un système en doit tenir compte des forces de tension superficielles dans le travail échangé avec l'extérieur par ce système. En fait ces forces existent toujours puisque tout système est constitué de phases limitées par d'autres surfaces ou interfaces.

Mais en général la contribution de ces forces aux propriétés thermodynamiques de l'ensemble du système est négligeable par rapport à celle des forces de pression. Il en est autrement lorsque la surface d'une phase devient importante par rapport à son volume c.à.d. quand on considère une phase très dispersée dans une autre (émulsion, brouillard, mousse, etc.) ou étalée en couche très mince. Dans ce cas de figure on étudie les propriétés d'une phase au voisinage immédiat de la surface qui la limite. Les systèmes correspondant à de tels cas sont appelés **systèmes capillaires**.

Si le système est en équilibre thermodynamique avec l'extérieur le travail qui lui est fourni dans une transformation élémentaire est vaut :

$$dW = -PdV + \gamma dA \quad I-15$$

Lorsque le système est constitué de plusieurs interfaces qui sépare des phases différentes chacune possédant une tension interfaciale propre γ_i , on aura plus généralement :

$$dW = -PdV + \sum_i \gamma_i A_i \quad I-16$$

On en déduit l'énergie interne du système qui est ici définie par:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad I-17$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n} = \gamma \quad I-18$$

Expérimentalement, il est plus pratique de travailler à température et pression extérieure constantes qu'à une entropie constante. C'est pourquoi on introduit d'autres fonctions d'état classique telles que l'énergie libre F et l'enthalpie libre G dans ce dernier cas : Equation de Gibbs pour une phase surfacique:

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad I-19$$

On remplaçant dU par sa valeur de l'équation (I.17)

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad I-20$$

À T et P et n_i constants on a alors :

$$dG = \gamma dA \quad I-21$$

D'où
$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma \quad I-22$$

➤ **Lecture de l'équation (I.22)**

A partir de l'équation (I.22) on peut conclure que:

- L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail. Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle.
- À température et pression constants, la tension superficielle est une constante.

La tension de surface a donc été définie de deux façons traduisant exactement le même phénomène:

- Variation de l'énergie libre par unité de surface
- Variation de la force par unité de longueur

Tensions superficielles et interfaciales de quelques liquides et matériaux

Tableau I-1 : Tensions superficielles de quelques liquides

Liquide	γ à 20°C (mN/m)	Téb (°C)
Méthanol	22.6	64.5
Ethanol	22.8	78.2
CCl ₄	27.0	76.8
Benzène	28.9	80.0
Hexane	18.4	69.0
Octane	21.7	125.6
Dodécane	25.4	216.2
Eau	72.8	100.0
Alcools gras	22 à 25	-
Glycol	46	-
Glycérine	63	-
Sulfure de carbone	33	-
Diéthylenglycol	49	
Xylol	32	
Butylglycolether	30	
Alkylbenzol	28 – 30	
Butylglycol	27	
Butylacetate	25	
Butanol	23	
Organosiloxane	~ 22	
Isopropanol	22	
n-Octane	21	
Dimethylsiloxane pure	21	
Hexamethyldisiloxane	16	

Tableau I-2: Tensions interfaciales de quelques mélanges liquides

Interface liquide-liquide	$\gamma_{\alpha\beta}$ (mN/m)
Eau-benzène	35
Eau- tétrachlorure de carbone	45
Eau-heptane	50

Tableau I-3: Tensions superficielles de quelques supports solides

Supports	Tension superficielle [mN/m]
Verre	73
Acier phosphatisé	43 – 46
PVC	39 – 42
Aluminium	~ 40
Polystyrene	36 – 42
Acier zingué	35
Polyester	43

Polyethylene	32 – 39
Polypropylene	28
Aluminium non traité	33 – 35
Acier non traité	29
Polytetrafluorethylene	18

Tableau I-4 : Tensions superficielles de éléments chimiques

Matériau	Température	Tension superficielle (mN/m)
Hydrogène	(- 253°C)	2,13
Azote	(- 196°C)	8,5
Chlore	(- 72°C)	34
Étain	(230°C)	523
Plomb	(335°C)	450
Mercure	(15°C)	480

I.3. Grandeurs de surface

L’interface entre deux milieux pourrait être assimilée à la surface de séparation au sens géométrique. Cette interface a une épaisseur de l’ordre du nanomètre, soit quelques diamètres moléculaires., la zone hachurée sur la figure (I.9), représente une interface. Elle a des propriétés physiques qui diffèrent de celles des deux milieux qu’elle sépare.

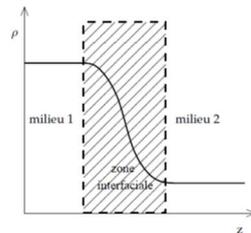


Figure I-9 : Variation de la densité au passage d’un milieu 1 à un milieu 2. La variation à lieu sur une épaisseur finie dans la zone interfaciale.

Gibbs a proposé un modèle thermodynamique, permettant de définir l’interface. Il s’agit de considérer que le système est formé de trois parties : les deux milieux et l’interface. Toutes les variables thermodynamiques extensives caractérisant le système peuvent alors s’écrire en faisant apparaître un terme lié à l’interface. Ces propriétés sont appelées quantités de surface ou quantités d’excès. Désormais, on emploiera le terme “surface” en tant que synonyme d’interface. Par exemple, la quantité d’une substance n^s , en moles, à l’interface s’écrit :

$$n^s = n - n_1 - n_2 \tag{I-23}$$

Où n est la quantité totale de la substance considérée, n_1 et n_2 les quantités dans les milieu 1 et 2. La **concentration surfacique** ou **excès de surface** ou encore **concentration superficielle** : Γ représente un nombre de moles par unité de surface, Γ s’écrit alors :

$$\Gamma = \frac{n^s}{A} \tag{I-24}$$

Avec A l'aire de la surface. La figure (I.9) met en évidence, en présentant l'exemple de la densité, la variation des grandeurs thermodynamiques avec la position z . Nous verrons plus loin que l'approche de Gibbs permet de fixer la position de l'interface. Il devient alors possible de caractériser la surface par des grandeurs physiques quantifiables et mesurables.

I.3.1. Concentration superficielle-Isotherme de Gibbs

La tension de surface peut être reliée au potentiel chimique par l'équation dite de Gibbs. Pour cela, nous allons commencer par fixer la position de l'interface dans la zone interfaciale grâce à un critère proposé par Gibbs.

L'indice « s », se rapporte aux grandeurs de surface, et les indices 1 et 2 aux deux phases séparées par cette surface. On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre G du système total.

Avec :

$$\begin{cases} G = G^1 + G^2 + G^s \\ V = V^1 + V^2 \\ n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^s \end{cases}$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad I-25$$

V désigne le volume, P la pression, S l'entropie, T la température, A l'aire de la surface, μ le potentiel chimique, n le nombre de molécules et l'indice i se rapporte au constituant i . On en déduit :

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad I-26$$

A température et potentiels chimiques constants, l'intégration de cette expression conduit à :

$$G^s = \sum_i \mu_i n_i^s \quad I-27$$

En différentiant (I.27) et en soustrayant (I.26), on aboutit à la relation de Gibbs-Duhem,

$$0 = -S^s dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad I-28$$

qui permet d'écrire, à température constante :

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^s}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad I-29$$

Cas d'un tensioactif non-ionique pur en solution Prenons le cas d'un mélange binaire : une solution de tensioactifs non-ioniques (espèce 2) dans l'eau pure (espèce 1). L'isotherme d'adsorption (équation I.29) se réécrit simplement sous la forme :

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad I-30$$

Si on choisit de localiser l'interface à la hauteur z_{int} (figure I.10) telle que Γ_1 de l'eau = 0 (c'est le cas où il y aura beaucoup plus de molécules de soluté (n_2) que celles de solvant (n_1), soit $n_2 \gg n_1$). Autrement dit, on suppose que l'adsorption fait que seul le soluté se concentre en surface, à l'exclusion du solvant, il vient que $n_1 = 0$,

Donc :

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad I-31$$

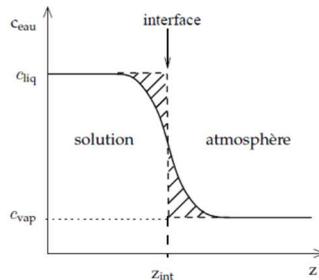


Figure I-10 : Localisation de l'interface selon Gibbs.

Enfin, en utilisant l'expression du potentiel chimique :

$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad I-32$$

pour des solutions diluées :
$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln c_2 \quad I-33$$

En substituant, on obtient l'équation de Gibbs sous la forme :

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2} \quad I-34$$

Cette Expression est celle de *l'isotherme de Gibbs–Duhem*. Elle s'écrit encore de la façon suivante et qui est la forme la plus utilisée :

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad I-35$$

La mesure expérimentale de la tension de surface d'un liquide en fonction de la concentration en soluté à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface Γ présent à la surface liquide.

Exemple :

0.5 mM de SDS (le sodium dodecylsulfate, $\text{NaSO}_4 (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) sont ajoutés à l'eau pure à 25°C. Ceci mène à une diminution dans la tension superficielle de 71.99 mJ/m^2 à 69.09 mJ/m^2 .
Quel est l'excès superficiel de SDS ?

Pour de si faibles activités on utilisera comme approximation, l'activité a = la concentration

C. on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta C} = \frac{(0.06909 - 0.07199)}{(0.0005 - 0) \text{ mol. m}^{-3}} \text{ N. m}^{-1} = -5.80 \text{ N. m}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

A partir de l'équation II.35.

$$\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} = \frac{0.00058 \text{ mol. m}^3}{8.32 \cdot 298 \text{ J. mole}^{-1}} \cdot (-5.80) \text{ N. m}^2 \cdot \text{mole}^{-1} = 1.17 \cdot 10^{-6} \text{ mole/m}^2$$

Une molécule de SDS occupe donc, une surface de : $\frac{1}{1.17 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 1.42 \text{ nm}^2$

L'équation II-34, permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure II.11).

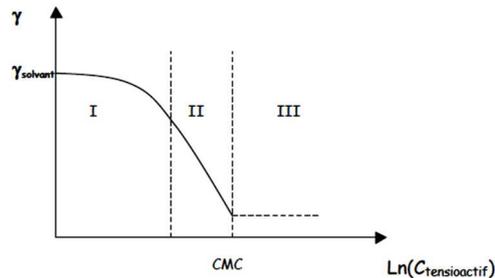


Figure I-11 : Courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique

Dans la zone I : $d\gamma/d\ln C_{TA}$ diminue donc l'excès de surface du tensioactif (Γ_{TA}), Γ_{TA} , augmente avec la concentration en tensioactifs.

Dans la zone II : $d\gamma/d\ln C_{TA}$, est constant. La quantité de tensioactif adsorbée ne varie donc plus et la surface est saturée de tensioactifs. L'abaissement de la tension de surface traduit uniquement la variation du potentiel chimique $\mu_{TA} = kT \ln C_{TA}$.

Dans la zone III, la tension de surface est constante, donc $d\gamma/d\ln C_{TA} = 0$. L'équation de Gibbs perd son sens, Γ_{TA} n'est pas nul et l'interface est toujours saturée de tensioactifs. Dans cette région, toutes les molécules de tensioactifs ajoutées sont utilisées pour former des micelles en volume. Au-delà de cette concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC que nous verrons dans le chapitre III), la tension de surface reste constante.

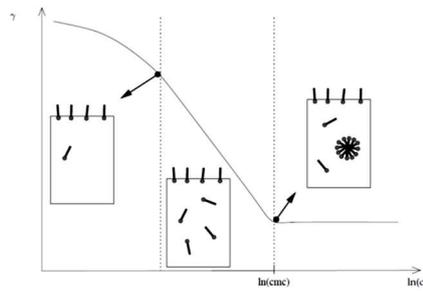


Figure I-12 : évolution de $d\gamma/d\ln C_{TA}$ et formation de micelle.

Pour conclure, La concentration d'excès de surface Γ représente une quantité algébrique i qui peut être positive ou négative. Par exemple, Γ est négative pour les électrolytes communs comme le NaCl à l'interface air-eau ce qui signifie que la concentration en ions à la surface est inférieure à celle dans le massique. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs, Γ est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massique.

En supposant le cas d'un tensioactif dans l'eau. On retrouve quantitativement la variation de la densité surfacique de tensioactif. A faible concentration, la tension de surface décroît à cause de l'adsorption des tensioactifs à la surface ($dy/d \ln C_{tensioactif} < 0$ diminue car $\Gamma_{tensioactif} > 0$ augmente). Quand la surface est saturée, ($\Gamma_{tensioactif} = \text{constante}$), la dérivée $dy/d \ln C_{tensioactif}$ est constante et la diminution de tension de surface est due à l'augmentation de la concentration en volume. Cette équation ne s'applique pas aux substances dont l'adsorption est irréversible, comme les polymères.

Exemple : Dans le cas d'une solution de 10% d'éthanol dans l'eau, la valeur de Γ trouvé est $\Gamma = 5.45 \cdot 10^{10}$ mole/ cm² ou encore $\Gamma = 2.5 \cdot 10^8$ g/cm².

1.3.2. L'aire moléculaire

L'aire moléculaire est la surface occupée par une mole de soluté. TRAUBE en remarquant que l'évolution de γ à de faibles concentrations en soluté, en fonction de sa concentration restait constante. Il a par conséquent, proposé la formule empirique suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \tag{I-36}$$

Avec : γ : Tension superficielle du solvant (eau)

B : pente de la droite, Constante caractéristique du soluté

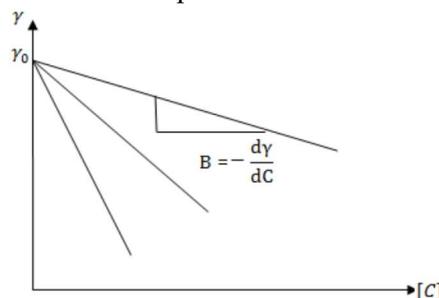


Figure I-13 : Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées

La combinaison de l'équation de TRAUBE et GIBBS – DUHEM conduit après différentiation de l'équation (I.35) à :

$$\frac{d\gamma}{dC} = -B$$

En l'injectant dans l'équation I-34, on obtient :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = \frac{C_2 B}{RT} \quad I-37$$

Or, d'après I.34 : $B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{C}$

Ce qui donne ;
$$\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad I-38$$

Puisque, $\Gamma = n/A$, la concentration superficielle peut être écrite, $\Gamma = \frac{1}{A}$ où A est l'aire (surface) occupée par une mole de soluté d'où :

$$A(\gamma_0 - \gamma) = RT \quad I-39$$

Cette relation est du même type que celle des gaz parfaits, par analogie le terme $(\gamma_0 - \gamma)$ est appelé : pression superficielle π en erg/cm², pour n moles l'équation s'écrit :

$$A(\gamma_0 - \gamma) = \pi A = nRT \quad I-40$$

Donc les molécules de soluté absorbées à la surface se suggèrent comme un gaz à deux dimensions.

On voit à partir de $\Gamma = f(C)$ (Figure.I-14) que la lorsque la concentration de la solution augmente, la valeur de Γ augmente pour attendre un palier : Γ_{max} .

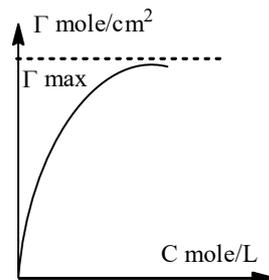


Figure I-14 : concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté

Par exemple : pour les acides gras on trouve à la température ambiante $\Gamma_{max} = 5.3 \cdot 10^{-10}$ mole/cm². Si on admet qu'à Γ_{max} , correspond un état où la surface est complètement saturée de molécules de soluté, il est possible de calculer l'aire d'une molécule. La surface d'une mole est : $A = 1/\Gamma_{max}$ en cm², et par molécule :

$$a_m = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{max}} \quad I-41$$

N étant le nombre d'AVOGADRO, a_m est exprimée en Å²

En appliquant cette équation pour les acides gras, on trouve $a_m \sim 31 \text{ Å}^2$

I.4. Effets de la température sur la tension superficielle

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la tension superficielle lorsque la température augmente. La tension de surface d'un liquide diminue avec l'augmentation de la température. En effet, Lorsque la température s'élève le corps se dilate et les forces d'interactions mutuelles entre les molécules internes et celle de la surface diminuent. La surface ou l'interface devient moins cohérente et plus fragile d'où une diminution de la tension superficielle.

On peut même prévoir, compte tenu des propriétés du point critique que la tension de surface doit être nulle à la température critique du liquide. Le tableau **I-4** donne quelques valeurs de cette tension de surface en fonction de la température. Une loi approchée peut être donnée sous la forme :

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - \beta.T) \tag{I-42}$$

Où T est exprimée en °C et dont on pourra vérifier la validité en calculant le coefficient β à partir du tableau I.4.

Liquide \ T°C	0	20	40	60	80	100
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Benzène	31,6	28,9	26,3	23,7	21,3	
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Tétrachlorure de carbone		26,8	24,3	21,9		
Méthanol	24,5	22,65	20,9			15,7
Éthanol	24,05	22,27	20,6	19,01		
Acétone	26,21	23,7	21,16	18,6	16,2	

Tableau I-5 : tensions superficielles de quelques liquides purs à différentes températures

D'autres relations empiriques qui indiquent la variation de la tension de surface γ en fonction de la température ont été établies:

$$\gamma = \gamma_0(1 - T_R)^{11/9} \tag{I-43}$$

Avec $T_R = T/T_c$

γ_0 : est une caractéristique du liquide considéré. Le tableau **I-6** donne quelques valeurs de γ et de γ_0 pour certains liquides.

Liquide	γ mN/m (293 K)	γ_0
Isopentane	137,2	478
(C ₂ H ₅) ₂ O	171	562
n-Hexane	184,3	525
C ₂ H ₅ SH	218,2	661

C ₂ H ₅ Br	241,6	692
Benzene	288,6	708
CCl ₄	266,6	676
CS ₂	323,3	813
Eau	727,5	1480

Tableau I-6 : valeurs de γ et de γ_0 pour quelques liquides

Une autre formule est celle RAMSAY-SHIELDS : elle est valide tant et aussi longtemps que la température du liquide est inférieure de 30 ° à la température critique.

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad I-44$$

M est la masse molaire et d_l la densité du liquide. Le premier membre de l'équation 4.4 est appelé l'énergie molaire de surface. Notons que la tension de surface devient nulle lorsque $T = T_c - 6$.

I.5. Applications des phénomènes de surface

I.5.1. Expérience de LAPLACE:

Dans le cas de deux milieux non miscibles séparés par une interface. Dès que cette interface est courbée, il y a une différence de pression entre les deux milieux. Ainsi, la pression est plus grande à l'intérieur d'une goutte de pluie ou d'une bulle de savon que dans l'atmosphère qui l'entoure.

Cette différence de pression dépend essentiellement de la tension de surface, qui mesure l'énergie nécessaire à la création d'une interface.

Grâce à un générateur de bulles on forme à chaque extrémité des bulles de tailles différentes. En mettant en communication les deux bulles. On remarque que la grosse "mange" la petite.

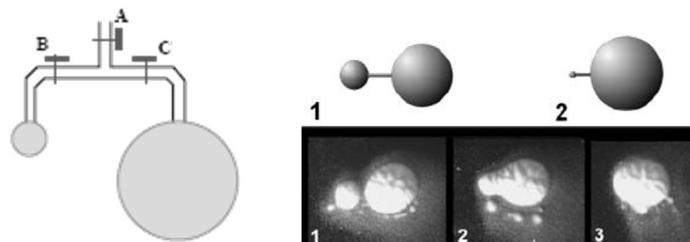


Figure I-15 : L'expérience de la détente de LAPLACE la petite bulle se vide dans une grande bulle

L'expérience de LAPLACE permet de montrer qu'une petite bulle se vide dans une grande bulle. Ceci montre que la pression dans la petite bulle est supérieure à celle de la grande bulle. On en déduit donc que plus une bulle est grosse et moins la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur est grande.

La bulle peut exister grâce aux forces de tensions superficielles qui s'exercent à sa surface. La résultante de ces forces "qu'on a déjà définie comme étant des forces d'attraction entre les molécules qui composent le film de la bulle" crée une différence de pression.

Lorsque la bulle grossit, la distance entre les particules augmente donc l'intensité de la force diminue, ce qui fait diminuer la différence de pression.

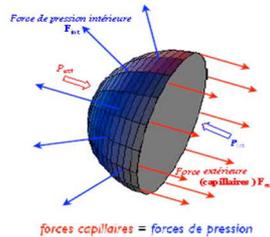


Figure I-16 : la différence de pression qui existe à travers les interfaces courbes

Or lorsque l'intensité de ces forces devient trop faible pour assurer la cohésion entre les particules la bulle éclate. Ce moment correspond à celui où la différence de pression est très proche de zéro.

Ce résultat est contraire à celui auquel on se serait attendu : en effet un ballon éclate lorsque sa pression interne devient trop grande par rapport à celle de l'extérieur.

a. Equation de YOUNG-LAPLACE : Relation entre la différence de pression et la courbure d'une surface

La tension de surface étant définie comme une force appliquée sur une surface pour ramener les molécules d'un liquide à l'intérieur, ce qui minimisera sa surface. Par ailleurs, si on veut augmenter la surface de ce liquide on doit appliquer une force supérieure mais opposée à celle de la tension superficielle. Ainsi pour gonfler une bulle de savon on doit appliquer un excès de pression à l'intérieur. Une différence de pression se crée de part et d'autre de l'interface. De ce fait, une des conséquences de la tension interfaciale est un saut de pression lorsque l'on traverse une interface courbée. Pour le montrer, on peut calculer la pression qu'il faut appliquer sur le piston d'une seringue pour augmenter ou maintenir une goutte de liquide au bout de son aiguille. YOUNG et LAPLACE ont pu établir une relation entre la différence de pression et la tension superficielle pour une surface courbée.

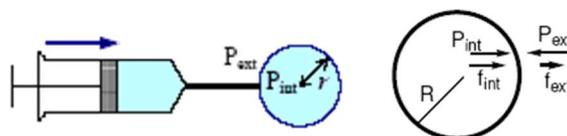


Figure I-17: la différence de pression à travers l'interface de la bulle

Soit une bulle de rayon R (figure.I.12), il y a des forces de pression extérieure qui ont tendance à contracter la bulle et des forces de pression intérieure qui vont plutôt la détendre. Ces forces sont rattachées aux pressions P_{int} et P_{ext} .

Si on augmente le rayon d'une bulle de dR l'augmentation de surface dA serait alors:

$$A_1 = 4\pi R^2 \quad \text{I-45}$$

$$A_2 = 4\pi(R + d)^2 \quad \text{I-46}$$

$$dA = A_2 - A_1 = 8\pi R dR \quad \text{I-47}$$

En remplaçant dA par sa valeur dans l'équation (I-21) la variation de l'énergie libre serait alors :

$$dG = 8\pi\gamma R dR \quad \text{I-48}$$

D'autre part, le travail dû à la différence de pression de part et d'autre de la bulle dW vaut:

$$dW = \Delta P \Delta V = (P_{int} - P_{ext}) dV \quad \text{I-49}$$

Sachant que la variation de volume dV qui suit ce changement de pression est:

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{I-50}$$

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi(R + dR)^3 \quad \text{I-51}$$

$$\Delta V = 4\pi R^2 dR \quad \text{I-52}$$

En remplaçant dans l'équation (I-30) on obtient :

$$dW = \Delta P \Delta V = 4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR \quad \text{I-53}$$

A l'équilibre ce travail est égal à la variation de l'énergie libre provoquée justement par l'augmentation de la surface de ce liquide; on peut alors écrire, $dW = dG$, soit:

$$4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR = 8\pi\gamma R dR \quad \text{I-54}$$

D'où l'équation de **YOUNG et LAPLACE** :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{I-55}$$

Le terme $P_{int} - P_{ext} > 0$ puisque à la fois R et γ sont positifs, ce qui fait que la pression à l'intérieur de la bulle est toujours supérieure à celle de l'extérieure $P_{int} > P_{ext}$.

Avec : P_{int} : pression à l'intérieur de la bulle

P_{ext} : pression à l'extérieur de la bulle

γ : tension superficielle

R : rayon intérieur de la bulle

Remarque 1 : Dans le cas d'une bulle de savon, il faut bien sûr tenir compte de la face intérieure et extérieure de la bulle (deux interfaces). Cela double la surface, donc d'autant l'énergie de surface et la surpression qui devient :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R} \quad \text{I-56}$$

Remarque 2 : Quand l'interface n'est pas sphérique, pour un élément de surface courbe quelconque caractérisé par deux rayons de courbures R_1 et R_2 :

$$\Delta P = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad I-57$$

b. Conséquences de l'équation de Laplace

La différence de pression au travers une surface courbée a de nombreuses conséquences. Une d'elles est le gradient de pression capillaire.

- ✚ **Capillarité** : L'équation de Young-Laplace peut être utilisée pour relier la montée d'un liquide dans un tube capillaire et la tension de surface du liquide. Une simple relation existe entre la montée du liquide h , le rayon du capillaire r , la tension de surface γ et l'angle de contact θ , chose qui sera traité dans le paragraphe consacré aux différentes méthodes de mesures de la tension superficielle.
- ✚ **Respiration chez les êtres vivants** : La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles qui jouent un rôle essentiel dans la dilatation des poumons. Ce phénomène requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée. Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles. Ainsi la présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons : Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.

I.6. Méthodes de mesures de la tension superficielle

I.6.1. Méthode du tube capillaire

a. Phénomène de l'ascension capillaire (Montée capillaire) - Loi de Jurin:

Si on regarde un liquide mouillant dans un tube de verre étroit (type tube à essai), nous verrons une interface bombée vers le bas (un ménisque), l'eau remonte le long des parois. Ceci peut aussi se voir de manière moins flagrante sur les bords d'un verre.

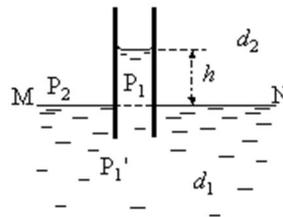


Figure I-18: ascension capillaire d'un liquide dans un tube étroit.

En effet, Lorsqu'un tube capillaire en verre est plongé dans un liquide qui a tendance à adhérer aux parois (forces d'adhésion liquide-verre > forces de cohésion liquide-liquide), deux phénomènes sont observés:

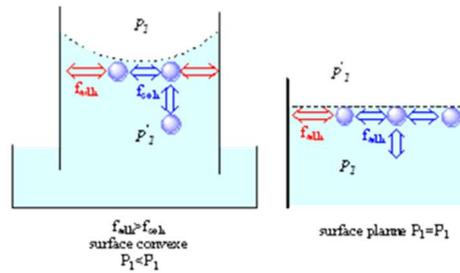


Figure I-19 : Conséquence de la différence de pression de LAPLACE due à la courbure de la surface.

Les molécules du liquide au voisinage des parois internes du tube sont plus attirées par le verre qu'entre elles et celles du cœur du liquide, incurvant (courbant) ainsi la surface du liquide dans le tube. Effectivement, les forces de cohésion entre les molécules du liquide se retrouvent affaiblies et les molécules qui sont moins proches des parois seront plus sous l'influence de leurs poids d'où cette courbure.

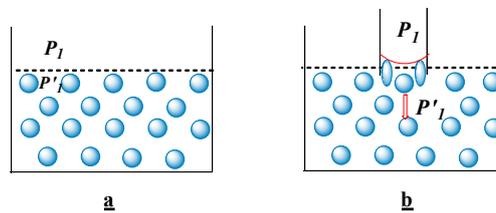


Figure I-20: a) surface plane $\Delta P = P_1 - P_1' = 0$; b) étalement des molécules du liquide et création d'une courbure $\Delta P < 0$.

✚ En se déplaçant vers les parois internes du tube ces molécules créent des espaces entre elles ce qui provoque une baisse de pression à l'intérieur du tube $P_1' > P_1$. cela engendre alors une différence de pression ($\Delta P = 2\gamma/R$). Le liquide monte alors le long des parois intérieures. L'excès de pression extérieure fait monter le liquide dans le tube jusqu'au point où la pression exercée par la colonne de liquide annule la différence de pression due à la courbure (i.e. pressions égales pour une même profondeur).

b. Démonstration de la loi de JURIN

✚ **1^{ere} méthode:** Examinons la figure ci-dessous et, plus spécialement, l'intérieur du capillaire :

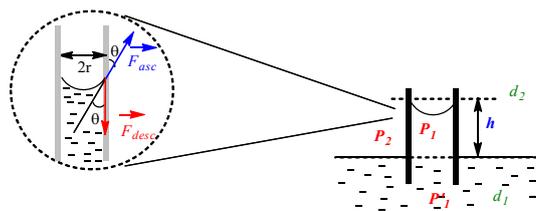


Figure I-21 : représentation des forces agissantes sur l'interface verre-liquide

La dénivellation de la colonne de liquide est le résultat d'un compromis entre d'une part une force ascensionnelle F_{asc} due à la tension de surface qui s'exerce tout le long de la circonférence du tube et formant un angle θ avec ces parois et d'autre part à une force descendante F_{desc} liée à la masse de la colonne d'eau. La force ascensionnelle est donnée par la relation suivante:

$$\gamma = \frac{f_{asc}}{C} \quad I-58$$

Avec $C = 2 \cdot \pi \cdot r$: circonférence du tube

La projection de F_{asc} sur l'axe de la paroi du tube donne:

$$f_{asc} = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad I-59$$

La force liée à la pesanteur F_{desc} qui s'exerce sur tout le volume de la colonne du liquide s'exprime par une relation :

$$F_{desc} = mg = (d_1 - d_2) \cdot V \cdot g = (d_1 - d_2) \cdot \pi r^2 h g \quad I-60$$

Ou encore $F_{desc} = \pi r^2 h g d$ avec $d_1 \gg d_2$ (ou d_1 représente la densité du liquide et d_2 la densité de l'air).

À l'équilibre ces deux forces sont égales et de sens contraire de telle sorte que : $F_{desc} = F_{asc}$

$$F_{desc} 2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h g d$$

$$\gamma = \frac{r \cdot h \cdot g \cdot d}{2 \cos \theta} \quad I-61$$

Cette relation constitue la loi de **JURIN** qui dans le cas de l'eau, l'angle de contact θ est nul, de telle sorte que $\cos \theta = 1$ et donc,

$$\gamma = (1/2) h d g r \quad I-62$$

h est la hauteur de la montée (de la descente) capillarimétrique, **d** est la densité du liquide, **g** est l'accélération de la pesanteur et **r** est le rayon interne du capillaire.

Cette équation est particulièrement simple à appliquer lorsqu'un liquide s'étale ou mouille une surface solide. Dans ce cas, lorsqu'on connaît la densité du liquide et le rayon du capillaire, on peut mesurer la hauteur du liquide et ainsi déterminer sa tension de surface liquide-vapeur.

Pour des mesures de précision, il faut apporter deux corrections à la formule (I-40). La première concerne la densité du liquide **d_l** Il faut tenir compte de la densité de l'air, plus généralement du gaz en équilibre sur le liquide. Ensuite, la hauteur **h** doit tenir compte du ménisque. Ces deux corrections entraînent que la relation (I-40) devient :

$$\gamma = (1/2) (h + r/3) (d_{liq} - d_{air}) \cdot g \cdot r \quad I-63$$

✚ 2^{ème} méthode:

En première approximation, le phénomène d'ascension capillaire peut être compris en utilisant l'équation de Young et Laplace. Lorsqu'on plonge un tube cylindrique de petit diamètre dans un liquide, on observe une différence de niveau entre la colonne du liquide et le réservoir extérieur. Calculons cette différence de niveau appelée **hauteur d'ascension capillaire** :

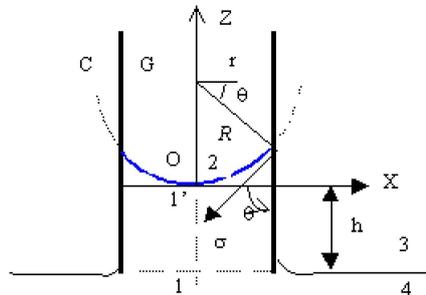


Figure I-22: représentation du ménisque par une calotte sphérique.

Supposons que le **ménisque** soit formé dans un tube de rayon r et qu'il ait la forme d'une calotte sphérique de rayon R . La différence de pression qui existe entre les deux points $1'$ et 2 situés de part et d'autre de l'interface sphérique vaut, d'après la loi de Laplace :

$$P_2 - P_{1'} = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad I-64$$

En effet : $\cos\theta = \frac{r}{R}$

où θ représente l'angle de contact au point de raccordement des trois phases ; c'est cet angle qui a été défini par la relation de Young. D'autre part, la différence de pression hydrostatique entre les points 1 (ou 4) et $1'$ de densité ρ_L vaut :

$$p_{1'} - p_4 = -\rho_L gh \quad I-65$$

La différence de pression qui existe dans la colonne gazeuse entre les points 2 et 3 de densité ρ_G vaut :

$$P_3 - P_2 = \rho_G gh \quad I-66$$

En effectuant la somme membre à membre de ces trois équations, on trouve :

$$P_3 - P_4 = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} + (\rho_G - \rho_L)gh = 0 \quad I-67$$

Car les points 3 et 4 sont de part et d'autre d'une interface plane. Finalement nous obtenons la loi de Jurin. :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{rg\Delta\rho} \quad I-68$$

Avec $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$

La hauteur d'ascension capillaire sera donc maximale pour ($\theta = 0$) : ce qui est le cas d'un liquide parfaitement mouillant. Pour un liquide parfaitement non mouillant ($\theta = 180^\circ$). Cette hauteur sera nulle pour un angle de mouillage de 90° et minimale (valeur négative). On parle alors de dépression capillaire. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants.

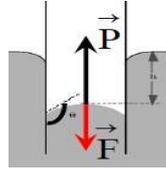


Figure I-23: dépression capillaire lorsque l'angle θ dépasse 90° .

Cette fois les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion, le liquide ne mouille pas les parois du tube. Le niveau du liquide s'abaisse dans le tube au-dessous du niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque est convexe et forme l'angle $\theta > 90^\circ$ avec la paroi du tube. Les forces de tension superficielle tirent le liquide vers le bas. La résultante F de ces tensions équilibre maintenant le poids P du liquide manquant.

Exemple : L'eau à 25°C monte dans un capillaire de 0.2 mm pour atteindre une hauteur de 7.36 cm. On suppose que l'eau mouille parfaitement le verre ($\cos \theta = 1$), et que la densité de l'air est négligeable :

Quelle est la tension de surface de l'eau à cette température?

On donne la densité de l'eau $\rho = 997.1 \text{ Kg/m}^3$

En appliquant la relation de Jurin et dans le cas où l'angle de contact θ est nul, $\gamma = (1/2) h \rho g r$

$$\gamma = (1/2) * (7,36 \cdot 10^{-2} \text{ m}) * (997,1 \text{ Kg/m}^3) * (9,81 \text{ m/s}^2) * (2 \cdot 10^{-4} \text{ m})$$

$$\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ Kg/s}^2$$

Sachant que $1 \text{ N} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m/s}^2$

$$\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$$

1.6.2. Méthode du poids de la goutte

a. La méthode de la goutte pendante

Cette méthode de mesure de tension de surface est très ancienne, elle fut mentionnée par TATE dès 1864. Il s'agit d'une méthode particulièrement simple à mettre en œuvre et tout aussi bien adaptée à la mesure de la tension superficielle (liquide/vapeur) qu'à celle de la tension interfaciale (liquide/liquide).

Elle consiste à former lentement une goutte de liquide à l'extrémité d'un tube vertical jusqu'à ce qu'elle se détache et à mesurer le poids d'une telle goutte. La Figure.I-16 représente le montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte juste avant qu'elle ne se détache du tube. La goutte est formée à l'aide d'une seringue et d'un « pousse-seringue », qui permet

d'imposer au piston une vitesse constante et faible (inférieure à 0,1 mm par minute). La formation d'une goutte dure typiquement quelques minutes.

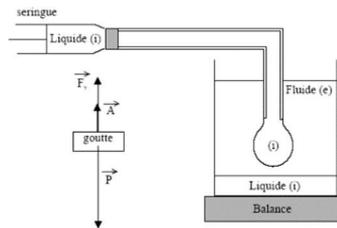


Figure I-24: montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube.

Les trois forces qui s'exercent sur la goutte de volume V d'un liquide (i), immergée dans un fluide (e) sont :

son poids \vec{P} , la poussée d'Archimède \vec{A} , et la force F_γ de rappel au niveau de la ligne triple de contact entre le tube et les deux fluides due à la tension de surface γ_{ie} entre les fluides (i) et (e).

(m) est la masse de la goutte, calculée à partir d'une mesure sur au moins dix gouttes, afin d'augmenter la précision, et les masses volumiques des fluides (i) et (e) sont respectivement ρ_i et ρ_e . Si r_{ext} est le rayon externe du tube et si le liquide (i) mouille complètement l'extérieur du tube, ce que nous vérifions systématiquement lors de chaque mesure, alors l'équilibre des forces au moment où la goutte se détache s'écrit, en première approximation :

$$2\pi r_{ext}\gamma_{ie} + mg\frac{\rho_e}{\rho_i} = mg \quad I-69$$

Où g est l'accélération de la pesanteur.

La tension de surface entre les phases (i) et (e) suit immédiatement :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i} \quad I-70$$

Où $\Delta\rho = \rho_i - \rho_e$ est la différence de masse volumique entre les deux fluides concernés.

L'équation (I-49) est en fait une approximation très grossière car une instabilité mécanique se développe au niveau de la zone de rupture du liquide (i) et une partie non négligeable du volume (jusqu'à 40 %) de la goutte reste attachée au tube lors de la rupture. Un facteur de correction empirique f , dépendant uniquement du rapport $r_{ext}V^{1/3}$, est tabulé dans la littérature, et permet d'écrire :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i f} \quad I-71$$

V/r^3	5.0	4.0	3.0	2.5	2.0	1.5	1.25	1.0
F	0.2530	0.2565	0.2605	0.2628	0.2648	0.2655	0.2645	0.2605

Tableau I-7: facteur de correction empirique f , en fonction du rapport V/r^3

La précision des mesures de tension de surface obtenues avec cette méthode et ce facteur de correction est de l'ordre de 0,1 %.

b. Méthode du Stalagmomètre

C'est une variante de la précédente méthode, mais applicable seulement pour la mesure de la tension superficielle "liquide-vapeur". Lorsqu'on laisse s'écouler lentement un liquide par l'intermédiaire d'un tube effilé "Stalagmomètre", il se forme une goutte qui augmente progressivement en poids et en volume jusqu'au moment où elle se détache et tombe. La tension superficielle (γ_{LV}) est obtenue par la relation :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\rho_e}{2\pi r} \varphi \tag{I-72}$$

- Où:
- φ = facteur de correction
 - m = masse de la goutte
 - g = accélération due à la gravité
 - r = rayon du tube
 - V = volume de la goutte
 - ρ = densité du liquide

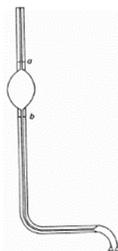


Figure I-25 : Stalagmomètre

$R/V^{1/3}$	φ	$R/V^{1/3}$	φ	$R/V^{1/3}$	φ
0.3	0.7256	0.75	0.6032	1.20	0.6535
0.35	0.7011	0.8	0.6000	1.25	0.6520
0.4	0.6828	0.85	0.5992	1.30	0.6400
0.45	0.6669	0.9	0.5998	1.35	0.6230
0.5	0.6515	0.95	0.6034	1.40	0.6030
0.55	0.6362	1.00	0.6098	1.45	0.5830
0.6	0.6250	1.05	0.6179	1.50	0.5670
0.65	0.6171	1.10	0.6280	1.55	0.5510
0.7	0.6093	1.15	0.6407	1.60	0.5350

Tableau I-8 : facteur de correction φ , en fonction du rapport $R/V^{1/3}$

On peut également déterminer la tension superficielle γ du liquide en la comparaison à celle de l'eau dans les mêmes conditions. Lorsqu'un liquide, de masse volumique ρ , s'écoule par un tube fin, le poids des gouttes obtenues est proportionnel à la tension superficielle γ du liquide et au rayon extérieur R du tube : $m.g = k.R.\gamma$

On compte alors le nombre N de gouttes qui s'écoulent pour un volume V donné délimité par deux traits de jauge gravés sur le tube (a, b sur le stalagmomètre) :

$$N = \frac{Vg\rho}{Kr\gamma} \quad I-73$$

Le stalagmomètre est étalonné avec de l'eau pure à 20 °C :

$$N = \frac{Vg\rho_0}{Kr\gamma_0} \quad I-74$$

On obtient:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{N_0}{N} \quad I-75$$

Avec: γ, γ_0 sont respectivement la tension superficielle du liquide et de l'eau ρ, ρ_0 sont respectivement la densité du liquide et de l'eau. N, N_0 sont respectivement le nombre de gouttes du liquide et de l'eau.

I.6.3. Méthode de l'anneau de du Noüy

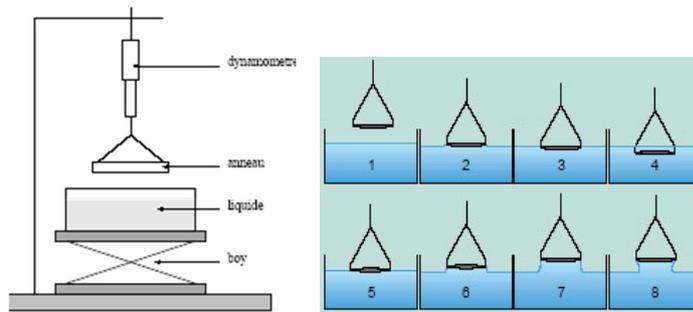


Figure I-26: dispositif de l'anneau de Noüy

Cette méthode de mesure de tension de surface également dite "méthode par détachement", est très proche de la méthode précédente. Généralement attribuée à Noüy, cette méthode consiste à mesurer la force F nécessaire pour détacher un anneau en platine de la surface d'un liquide. Si R est le diamètre intérieur de l'anneau et si le rayon r de la section de l'anneau est très petit devant R , alors, en première approximation, la force F (mesurée à l'aide d'un dynamomètre) est en équilibre avec le poids P de l'anneau (déterminé lorsque l'anneau est sec) est la force de rappel due à la tension superficielle γ du liquide étudié :

$$F = P + 4\pi R\gamma \quad I-76$$

Là encore, un facteur correctif empirique f^* est nécessaire pour tenir compte de l'instabilité qui se développe au moment du détachement. Cette fois-ci, le facteur f^* dépend de deux paramètres sans dimension du système : $R^3 \rho g / (F-P)$ et R/r , où ρ est la masse volumique du liquide. Avec les valeurs de f^* tabulées, on peut écrire :

$$\gamma = \frac{f^*(F-P)}{4\pi R} \quad I-77$$

Cette méthode peut également s'appliquer à la mesure de tensions interfaciale (liquide/liquide), mais requiert alors un grand nombre de précautions expérimentales supplémentaires.

1.6.4. Méthode de traction d'une lame verticale

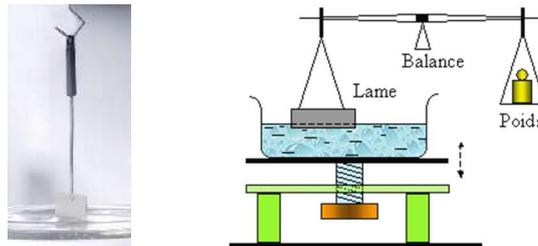


Figure I-27 : dispositif de la traction de la lame verticale

Une lame en platine ou en verre parfaitement propre, de longueur L , et une largeur l plongée dans un liquide de tension superficielle γ , est soutenue soit par le levier d'une balance de torsion qui permet de mesurer la force F exercée sur la lame (le zéro est réglé lorsque la lame est dans l'air) soit par une balance de WILHELMY (figure. I-19).

On soulève doucement la lame jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide (la poussée d'Archimède est alors nulle) et on mesure alors soit la force F sur le dynamomètre:

$$\gamma = \frac{F}{2(L+l) \cos \theta} \beta \quad I-78$$

Où L = longueur de la lame
 l = largeur de la lame
 β = facteur de correction

Soit l'augmentation de la masse associée au mouillage de la plaque sans le cas de la balance de WILHELMY. Lorsque l'angle de contact est zéro, la force par unité de longueur est directement reliée à la tension de superficielle

$$F_{tot} = F_{plaque} + 2\gamma.(L+l) = mg \quad I-79$$

1.6.5. La méthode de la goutte tournante

La méthode de la goutte tournante est exclusivement utilisée pour mesurer des tensions interfaciales, et est particulièrement bien adaptée à la mesure de faibles tensions interfaciales : sa sensibilité permet de déterminer des valeurs de tension comprises entre 10 et 10^{-5} mN/m. La figure.

I-21 est une représentation schématique d'une expérience de mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.

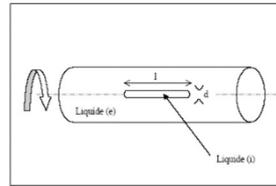


Figure I-28 : représentation de la mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante

La méthode consiste à faire tourner autour de son axe un tube capillaire cylindrique rempli de la phase (*e*) la plus dense (de masse volumique ρ_e), et à y introduire, à l'aide d'une seringue, une goutte de la phase (*i*) la moins dense (de masse volumique ρ_i). Au fur et à mesure que la fréquence n de rotation du capillaire augmente, la goutte introduite se déplace vers l'axe de rotation et s'allonge sous l'effet des forces centrifuges. A haute fréquence de rotation (entre 2000 et 6000 tours par minute), la gravité devient négligeable, et le profil de la goutte, déterminé par l'équilibre entre la tension interfaciale et les forces centrifuges, prend une forme de cylindre allongé, d'extrémités grossièrement hémisphériques.

Lorsque la longueur l et le diamètre d de la goutte cylindrique sont tels que $l > 4d$, alors, en très bonne approximation (avec une incertitude inférieure à 1%), la tension interfaciale γ_{ie} entre les phases (*i*) et (*e*) est donnée par l'équation de Vonnegut :

$$\gamma_{ie} = \frac{v^2 d^3 (\rho_e - \rho_i)}{32} \quad I-80$$

Le diamètre d de la goutte cylindrique, observée sous éclairage stroboscopique, est mesuré avec un microscope muni d'un vernier. Le capillaire est plongé dans un bain thermostaté avec une huile d'indice de réfraction n_o . L'indice de réfraction de la phase (*e*) étant n_e , le diamètre effectif d_{eff} mesuré au microscope est en fait $(n_o/n_e) * d$, et l'équation (I-59) devient :

$$\gamma_{ie} = \frac{v^2 d_{eff}^3 (\rho_e - \rho_i)}{32} \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 \quad I-81$$

I.7. Exercices d'application

Exercice I.1:

La chaleur de vaporisation du tétrachlorure de carbone est 29.7 kJ/mole. Afin d'estimer la tension de surface, on peut voir les molécules comme de simples cubes. La densité du CCl_4 est $1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

- Calculer la tension superficielle du tétrachlorure de carbone.

Exercice I.2:

On considère deux liquides L_1 (γ_1, ρ_1) et L_2 (γ_2, ρ_2) où γ et ρ représentent la tension superficielle et la densité du liquide 1 et du liquide 2 respectivement. Les deux liquides montent à des hauteurs h_1 et h_2 et forment des angles de contact θ_1 et θ_2 avec la paroi d'un tube capillaire de rayon r .

1. donner la relation entre h_1 , h_2 , γ_1 , γ_2 , ρ_1 , ρ_2 , θ_1 et θ_2
2. en déduire la relation entre γ_1 et γ_2 pour la même ascension des deux liquides dans le tube capillaire. Conclure.

Exercice I.3:

Montrer qu'un liquide L formant un angle θ :

- a. inférieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire monte dans celui-ci.
- b. supérieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire descend dans celui-ci.

Exercice I.4:

Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle γ et de masse volumique ρ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par h la dénivellation du liquide dans le tube. Avec l'eau, on trouve $h_0 = 92,3 \text{ mm}$ ($\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $\gamma_0 = 71,93 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$). Pour le benzène, on trouve $h = 42,4 \text{ mm}$.

- En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique ρ a pour valeur $0,8840 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Exercice I.5 :

Sachant que la force d'arrachement d'un anneau ($r = 0.8 \text{ cm}$) de l'eau et d'une solution de tensioactif à 20°C est respectivement de 8.13 et 7.5 mN, calculer la tension superficielle de la solution de tensioactif. La tension superficielle de l'eau à 20°C est théoriquement de 72.75 mN/m. La circonférence d'un cercle est $2 \pi r$.

Exercice I.6 :

Le Tableau 1 illustre la variation de la tension de surface de solutions aqueuses de chlorure de dodecyl-diméthyl-ammonium en présence ou non de sel.

Pas de sel ajouté		En présence de sel (0.2 M NaCl)	
C (M)	γ (mJ/m ²)	C (M)	γ (mJ/m ²)
1×10^{-5}	72	1×10^{-5}	72
8×10^{-5}	71.5	1.5×10^{-5}	70
3×10^{-4}	71	5×10^{-5}	66
1×10^{-3}	68	1.6×10^{-4}	58
2×10^{-3}	64	4×10^{-4}	52
3.5×10^{-3}	58	9×10^{-4}	46
5.6×10^{-3}	52	1.5×10^{-3}	40
9.5×10^{-3}	45	2.5×10^{-3}	35
1.1×10^{-2}	41	3.9×10^{-3}	34
1.4×10^{-2}	37.5	5.0×10^{-3}	34
2.0×10^{-2}	37.5	4.0×10^{-2}	34
4.0×10^{-2}	37.5		

- a) Expliquez pourquoi la tension de surface atteint une valeur optimale (ou un plateau) dans les deux cas.
- b) estimez l'excès de surface et l'aire occupée par molécule pour une concentration de 10^{-3} M sans sel ajouté.
- c) estimez l'excès de surface et l'aire occupée par molécule pour une concentration de 10^{-3} M avec sel ajouté.

Exercice I.7 :

La tension de surface de solutions de sulfonate de dodecyl- sodium (SDS) à différentes concentrations à 20°C et en présence de 0.1 NaCl est reportée au Tableau 2.

SDS (mM)	2	1	0.5	0.2	0.1	0.04	0.02	0.01
γ (mN/m)	37.9	38.26	45.28	53.87	60.04	66.13	69.31	71.44

En supposant que la tension de surface d'une solution aqueuse de 0.1 M NaCl est de 72.93 mN/m

- a) Calculez la quantité d'excès en fonction de la concentration en SDS en utilisant l'équation d'adsorption de Gibbs.
- b) Utilisez les valeurs obtenues en a) pour tracer la courbe pression de surface versus aire moléculaire pour une couche moléculaire de SDS à la surface.

*Applications des phénomènes
de Surface*

Interfaces et phénomène de mouillage

II. Interfaces et phénomène de mouillage

II.1. Mouillage, travail d'Adhésion, travail de Cohésion et angle de contact

Lorsque l'on dépose une goutte d'eau sur une vitre ou une autre surface plane. On observe généralement une lentille (aux contours souvent irréguliers (Figure.II-1.) car l'eau ne mouille pas parfaitement les matériaux usuels. La même expérience réalisée avec de l'huile ou de l'alcool conduit à l'étalement complet ou presque du liquide sur la surface (Figure.II.2b). De ma même façon, une goutte d'eau déposée sur une feuille de certaines plantes reste pratiquement sous la forme de perle et dévale la surface si celle-ci est légèrement inclinée. Ce phénomène illustré sur la Figure. (II.1.c) est aussi réalisable avec de très nombreuses autres espèces animales (plumes de canard, ailes de papillons), mais également avec des surfaces artificielles comme les textiles anti-pluie.

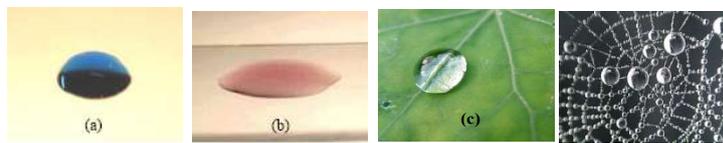


Figure. II- 1 : comportement de la goutte d'eau sur différents supports

Ce phénomène peut d'ailleurs revêtir un aspect non dénué d'esthétique, quand la rosée forme des chapelets de perles sur les fils d'une toile d'araignée ou que l'eau de pluie forme des ruisselets zigzagant sur le pare-brise d'une voiture.

En général, Lorsque l'on dépose un liquide sur un support solide, trois phases (solide, liquide, gaz) sont en présence, et donc trois interfaces auxquelles sont associées trois tensions de surface traduisant les affinités relatives des différentes phases entre elles. Suivant les valeurs relatives de ces tensions de surface, le système peut avoir énergétiquement intérêt à recouvrir tout le solide d'un film de liquide (si le contact entre liquide et gaz et entre liquide et solide est plus favorable que le contact solide-gaz). On parle dans ce cas de **mouillage total** (Figure.II.2.b). Si au contraire la création d'interface liquide-gaz est défavorisée, le liquide ne s'étale que sur une partie de la surface. On parle alors de **mouillage partiel** (Figure.II.2.a).

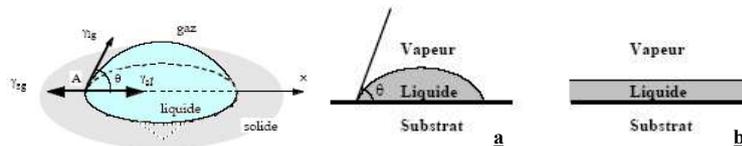


Figure.II- 2 : différents types de mouillage, a : mouillage partiel, b : mouillage total

Les problèmes faisant intervenir des phénomènes de mouillage sont extrêmement répandus dans la vie courante. Les liquides usuels tels que l'eau ou les liquides organiques ordinaires présentent en général des propriétés de **mouillage** dit « **partiel** » sur la plupart des surfaces dans leur état habituel -c'est à dire n'ayant pas subi de traitement ou de nettoyage particulier. Ces propriétés de mouillage partiel sont exploitées et renforcées pour certains usages dans lesquels on cherche à réduire le contact entre la surface et le liquide (traitements anti-tache ou anti-adhésif,

textiles imperméables, vitres « autonettoyantes » etc..). Dans d'autres applications, au contraire, on cherche à obtenir un mouillage optimal de la surface par un film uniforme. L'objectif peut être dans ce cas de recouvrir un substrat d'un film uniforme statique qui éventuellement séchera sur place (peintures, émulsions photographiques, dépôt de produits phytosanitaires sur les plantes... etc.

II.2. Détermination de l'état du mouillage

Lorsqu'un liquide entre en contact avec un autre liquide, on peut appliquer le concept d'adhésion et de cohésion à différentes configurations.

Ainsi, si une goutte d'un liquide insoluble, comme l'huile, est déposée sur la surface d'un autre liquide, comme l'eau, trois situations sont possibles:

- La goutte reste une goutte qui ne s'étale pas (Figure II.3a)
- La goutte s'étale uniformément sur la surface en un film épais de sorte que l'interface liquide-liquide et l'interface liquide-air soient indépendantes l'une de l'autre et qu'elles maintiennent leur tension de surface caractéristique respective (Figure II.3b).
- En présence d'un tensioactif, il y a formation d'une monocouche et l'excès d'huile forme une lentille (Figure II.3c).

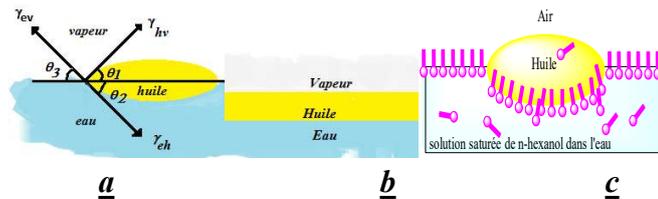


Figure.II- 3: Une goutte d'un liquide insoluble sur une surface propre peut: (a) ne pas s'étaler et demeurer sous forme de lentille, (b) s'étaler uniformément sur toute la surface ou (c) s'étaler sous forme de monocouche et laissant l'excès de liquide flotter sur la surface sous forme de lentille.

II.2.1. Par le travail de cohésion et de travail d'adhésion

Il est également possible de traduire le bilan des tensions de surface, en termes de travail d'adhésion et de travail de cohésion. Il est alors nécessaire de définir les termes précédents.

- a. Travail de cohésion W_{LV} d'un milieu L dans un milieu V** est le travail à fournir pour séparer un milieu L en deux morceaux de surfaces d'aire unité et éloignés d'une distance infinie dans le milieu V. (Figure.II.3. a) Il s'agit donc de l'énergie libre nécessaire pour créer deux unités d'aire d'interface L/V

$$W_{LV} = 2\gamma_{LV}$$

II- 1

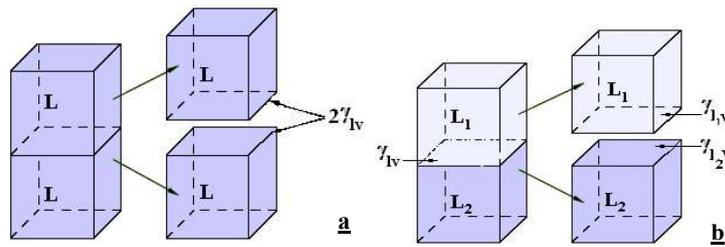


Figure. II- 4: (a) le travail de cohésion, $w_{coh}=2\gamma_{LV}$, qui correspond au travail requis pour créer deux interfaces liquide-vapeur d'une unité de surface dans une phase homogène et (b) le travail d'adhésion, $w_{adh}=\gamma_{L_1V}+\gamma_{L_2V}-\gamma_{L_1L_2}$, qui représente le travail nécessaire pour séparer une unité de surface de l'interface entre les deux phases pour former deux interfaces liquide-vapeur.

b. Travail d'adhésion $W_{L_1L_2}$ des milieux L_1 et L_2 dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu L_1 et du milieu L_2 de surfaces d'aire unité et les éloigner à l'infini dans le milieu V (Figure.II.3.b). Il s'agit donc de la différence entre l'énergie libre nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface L_1/V et d'interface L_2/V et le gain d'énergie libre consécutif à la disparition d'une unité d'aire d'interface L_1/L_2 qui se traduit par l'équation de DUPRÉ :

$$W_{L_1L_2} = \gamma_{L_1V} + \gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2} \quad \text{II- 2}$$

II.2.2. Par le coefficient d'étalement à l'équilibre

La tension de interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$, d'une interface entre une phase α et une phase β représente l'énergie libre nécessaire pour augmenter d'une unité l'aire de cette interface. Généralement, lorsque l'une des deux phases est une vapeur, on parle de **tension superficielle** alors que le terme de **tension interfaciale** est utilisé dans les autres cas. Dans le cas du mouillage, défini précédemment, les trois tensions de surface suivantes sont mises en jeu : la tension superficielle γ_{sv} , la tension superficielle γ_{LV} et la tension interfaciale γ_{SL} . Un simple bilan de ces trois tensions de surface permet de connaître l'état de mouillage d'équilibre du système. On introduit ainsi le **coefficient d'étalement à l'équilibre S** :

$S = \text{travail d'adhésion} - \text{travail de cohésion}$
 $S = W_{ad} - W_{coh}$

Ainsi le coefficient d'étalement d'une entre une phase α (souvent un liquide) étalée sur une phase β (qu'on appellera substrat : liquide ou solide) sera égale à :

$$S_{\alpha\beta} = (\gamma_{\alpha V} + \gamma_{\beta V} + \gamma_{\alpha\beta}) - 2\gamma_{\alpha V} \quad \text{II- 3}$$

$$S_{\alpha\beta} = \gamma_{\beta V} - (\gamma_{\alpha V} + \gamma_{\alpha\beta}) \quad \text{II- 4}$$

Exemple: Initialement, le coefficient d'étalement du benzène ($\gamma = 28.9 \text{ mJ/m}^2$) sur l'eau ($\gamma = 72.8 \text{ mJ/m}^2$) pour une tension interfaciale eau-benzène $\gamma_{B-E} = 35.0 \text{ mJ/m}^2$ est:

$$S_{\text{(init)}} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \text{ mJ/m}^2$$

Ce coefficient est strictement **négatif en cas de mouillage partiel** et **nul en cas de mouillage complet**. En effet, une valeur négative de ce coefficient signifie que la présence d'une interface *substrat/vapeur* est plus favorable énergétiquement que la superposition de deux interfaces *substrat/liquide* et *liquide/vapeur*, d'où la présence d'une lentille de liquide qui ne s'étale pas, ce qui correspond à l'état de mouillage partiel (figure.II. 3). Au contraire, l'annulation de ce coefficient signifie que l'interface *substrat/vapeur* n'existe plus et est remplacée par la superposition de l'interface *substrat/liquide* et de l'interface *liquide/vapeur*, ce qui correspond bien à l'existence d'un film de liquide, et donc à l'état de mouillage complet.

Ainsi, pour que S soit positif ou nul et pour qu'il y ait étalement spontané il faut que :

$$W_{\text{adhésion } \alpha-\beta} > W_{\text{cohésion } \alpha-\alpha}$$

Remarque:

L'étalement d'un liquide peut être très différent avant et après la solubilisation. La différence entre le comportement initial et final du benzène sur l'eau en est un exemple. Initialement, le benzène s'étale sur l'eau puisque S est :

$$S_{\text{(init)}} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \text{ mJ/m}^2$$

Cependant, après avoir atteint l'équilibre, un peu de benzène est dissout dans l'eau ce qui réduit la tension de surface de l'eau de 72.8 à 62.4 mJ/m². Dans ces conditions S est maintenant négatif:

$$S_{\text{(final)}} = 62.4 - (28.9 + 35.0) = -1.4 \text{ mJ/m}^2$$

On peut finalement résumer ainsi le bilan des tensions de surface :

S < 0 ⇔ **mouillage partiel : le travail d'adhésion du liquide avec le substrat est inférieur au travail de cohésion du liquide. le liquide reste sous forme de lentille**
S = 0 ⇔ **mouillage complet : $W_{\text{adhésion}} = W_{\text{cohésion}}$**

II.2.3. Par l'angle de contact

Dans l'état de mouillage partiel, la goutte qui résiste à l'étalement forme **un angle de contact** θ avec le substrat, comme indiqué sur la figure.II.5.

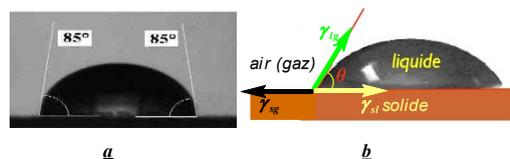


Figure.II- 5 : Lorsqu'une goutte de liquide est placée sur une surface, un bilan de force au contact des trois phases mène à l'équation de Young

L'équation de Young décrit la forme globale de la goutte sur le son support comme suit :

$$\gamma_{ev} \cos \theta_3 = \gamma_{hv} \cos \theta_1 + \gamma_{he} \cos \theta_2 \quad \text{II- 5}$$

Si la phase inférieure est solide et demeure intacte (surface non déformée par le poids de la goutte d'huile) comme l'illustre la Figure II.5, l'équation précédente se simplifie sous la forme plus familière de l'équation de Young (Eq.II.6)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad \text{II- 6}$$

Où l'angle de contact est fixé par les trois tensions de surface du système via la fameuse **relation de Young**:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad \text{II- 7}$$

Cette relation traduit tout simplement l'équilibre mécanique des forces exercées par les trois interfaces sur la **ligne triple** de contact entre les trois phases du système. Il apparaît clairement sur la figure (II.5b) que l'état de **mouillage partiel** correspond à un **angle de contact non nul** et que l'état de **mouillage complet** correspond à un angle de contact $\theta = 0^\circ$, ce qui est cohérent avec la description en termes de coefficient d'étalement à l'équilibre. En effet, le coefficient d'étalement à l'équilibre s'exprime simplement en fonction de l'angle de contact, à l'aide de l'équation (II.8) issue de l'équation (E.II.4) et (E.II.6).

$$S = \gamma_{lg} \cdot (\cos \theta - 1) \quad \text{II- 8}$$

Dans le cas extrême d'un angle de contact de 180° , on parle généralement de **séchage complet**, ce qui revient à dire que la phase gaz mouille complètement le substrat. De fait, un grand nombre d'auteurs utilise la terminologie suivante :

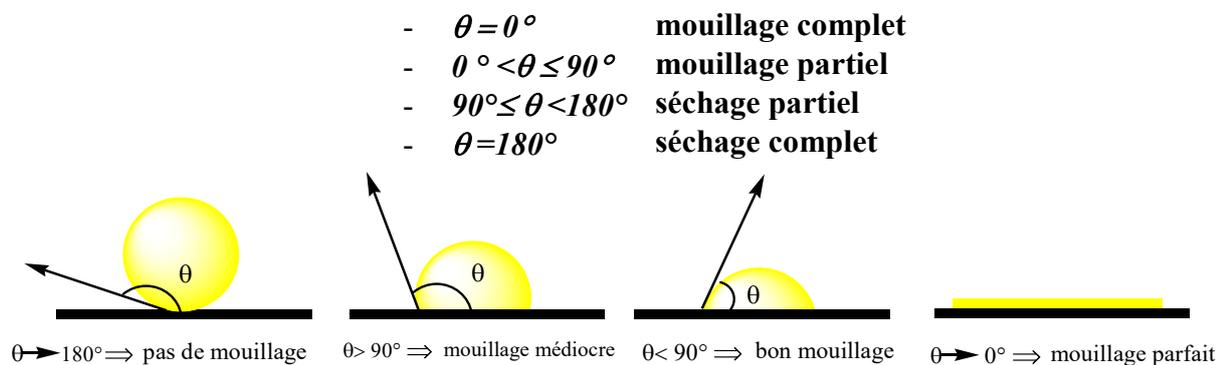


Figure.II- 6: différentes classes du mouillage.

Le séchage est donc exactement le même phénomène que le mouillage, la distinction entre les deux étant purement terminologique.

II.3. Mesure d'angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat (figure.II.7).

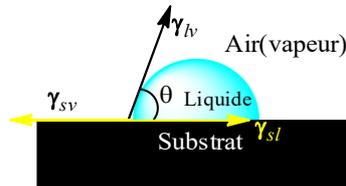


Figure.II- 7: représentation de l'angle de contact entre un liquide déposé sur la surface d'un substrat.

L'angle de contact (θ) est un paramètre important utilisé pour évaluer le mouillage des solides (cf. pharmacie galénique). Il se mesure au moyen d'un goniomètre (figure.II.7).

La mesure de l'angle de contact permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

- **Caractère hydrophobe** : grand angle, faible énergie de surface.
- **Caractère hydrophile** : petit angle, grande énergie de surface

Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de *Good Van Oss* ou celui de *Owens Wendt*.

Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

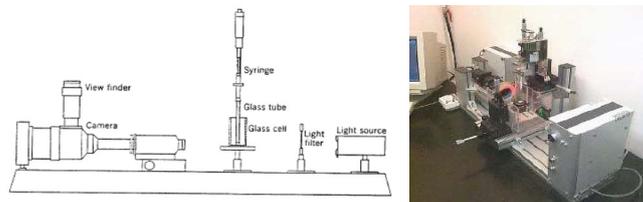


Figure.II- 8 : principe et photo d'un goniomètre

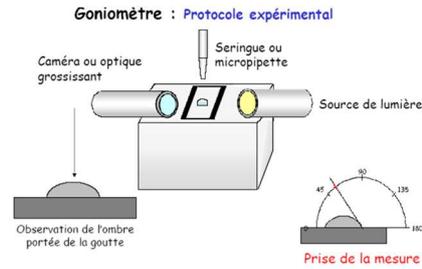


Figure.II- 9 : La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra.

II.4. Calcul de l'énergie de surface

La mesure de l'énergie de surface est un paramètre important pour prédire le comportement de la mouillabilité d'un liquide sur celle-ci. Tandis que plusieurs méthodes permettent d'accéder à cette grandeur dans le cas des surfaces métalliques dites de hautes énergies, seule la mesure de l'angle de contact peut être utilisée pour les surfaces de basse énergies, telles les polymères.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par trois paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{sl}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv}
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv}

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta$$

Seules γ_{lv} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{sl} et l'énergie de surface γ_{sv} .

Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues.

II.4.1. Modèle de Neumann :

Dans ce modèle on ne distingue pas les différentes composantes de l'énergie de surface et on n'essaie pas non plus de les relier aux propriétés physico-chimiques du matériau. L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit :

$$\cos \theta_{\gamma_{sl}} = \frac{(0.015\gamma_{sv}-2)\sqrt{\gamma_{sv}\cdot\gamma_{lv}} + \gamma_{lv}}{\gamma_{lv}(0.015\sqrt{\gamma_{sv}\cdot\gamma_{lv}}-1)} \quad II- 9$$

L'utilisation de cette équation doit être limitée à des systèmes qui ne sont pas trop polaires et aux valeurs obtenues avec un même liquide.

II.4.2. Modèle de Owens et Wendt

Dans le modèle de Owens et Wendt on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd} \tag{II-10}$$

Dans laquelle :

γ_s^d composante dispersive de l'énergie de surface due aux forces d(interaction de type Van der Waals).

γ_s^{nd} composante non-dispersive de l'énergie de surface

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^{nd} \gamma_l^{nd}} \tag{II-11}$$

Dans ce modèle on a besoin de deux liquides différents pour obtenir l'énergie de surface.

Toutefois une approximation est faite sur le terme non dispersif en considérant qu'il est la moyenne géométrique de γ_s^{nd} et de γ_l^{nd} . Cette approximation ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères polaires en milieu aqueux.

II.4.3. Modèle de Good Van Oss

Dans le modèle de Good Van Oss l'énergie de surface s'écrit :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-}) \tag{II-12}$$

Avec
 γ_s^d Composante dispersive (interaction dipôle-dipôle)
 γ_s^+, γ_s^- composantes polaires.

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \right) \tag{II-13}$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, on peut obtenir l'énergie de surface du solide.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des différentes composantes de liquides utilisés dans la mesure de l'énergie de surface.

Liquides	L	L ^d (mJ/m ²)	L ^p (mJ/m ²)	L ^{p+} (mJ/m ²)	L ^{p-} (mJ/m ²)
----------	---	-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

	(mJ/m ²)				
Eau	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Glycérol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
Formamide	58	39	19	2.28	39.6
Ethylène Glycol	48.0	29	19	1.92	47
α -Bromo-naphtalène	44.4	44.4	0	0	0
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0	0
Cis-décaline	32.2	32.2	0	0	0

Tableau. II- 1: différentes composantes de liquides utilisés dans la mesure de l'énergie de surface

II.5. Exercices d'application.

Exercice II.1:

À 20 °C, la tension de surface de l'eau est de 72.8 mJ/m², celle du n-octane est de 21.8 mJ/m² et la tension interfaciale de n-octane-eau est de 50.8 mJ/m². Calculez :

- le travail de cohésion de n-octane et de l'eau
- le travail de l'adhésion entre l'octane et l'eau
- le coefficient initial d'étalement (S).

Exercice II.2:

Une huile de silicone possède une tension de surface d'environ 20 mJ/m². Une petite goutte d'eau est placée sur un film d'huile. L'angle de contact mesuré immédiatement après que l'eau soit placée sur le film est 110°.

- Quelle est la tension interfaciale entre l'eau et l'huile ?

Exercice II.3:

En utilisant les tensions de surface et interfaciales présentées au Tableau ci-dessous, répondez aux questions suivantes :

<i>Interface</i>	<i>γ (mJ/m²)</i>
<i>Air-eau</i>	72
<i>Air-alcool (octyl)</i>	28
<i>Air-hexane</i>	18
<i>Air-mercure</i>	476
<i>Mercure-eau</i>	375
<i>Mercure-alcool (octyl)</i>	348
<i>Mercure-hexane</i>	378
<i>Eau-alcool (octyl)</i>	9
<i>Eau-hexane</i>	50

- Est-ce que l'alcool s'étale initialement à l'interface mercure-eau ?
- Si l'alcool s'étale à l'interface mercure-eau, comment les molécules d'alcool s'orientent ?
- Est-ce que l'hexane s'étale à l'interface eau-mercure ?
- Est-ce que l'eau s'étale sur le mercure? Est-ce que le mercure s'étale sur l'eau? Sur l'hexane ?

Exercice II.4:

Le Tableau ci-dessous illustre la variation de la tension de surface en fonction de la concentration « C » d'une solution aqueuse de chlorure de dodecyldimethyl- ammonium.

<i>C (M)</i>	<i>γ (mJ/m²)</i>
<i>1 x 10⁻⁵</i>	72
<i>8 x 10⁻⁵</i>	71.5
<i>3 x 10⁻⁴</i>	71
<i>1 x 10⁻³</i>	68
<i>2 x 10⁻³</i>	64

3.5×10^{-3}	58
5.6×10^{-3}	52
9.5×10^{-3}	45
1.1×10^{-2}	41
1.4×10^{-2}	37.5
2.0×10^{-2}	37.5
4.0×10^{-2}	37.5

1. Expliquez pourquoi la tension de surface atteint une valeur optimale (ou un plateau)
2. Estimez l'excès de surface et l'aire occupée par molécule pour une concentration de 10^{-3} M

Exercice II.5 :

La tendance qu'a le mercure à se disperser en très petites gouttelettes qui roulent aisément sur la plupart des surfaces est une caractéristique très bien connue de ce liquide. Discutez de ce comportement en termes de :

- a. Travail d'adhésion et de coefficient d'étalement
- b. Tension de surface versus angle de contact (mesuré dans le mercure)

La tension de surface du mercure est d'environ 485 mJ/m^2 à température ambiante.

Exercice II.6 :

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

*Applications des phénomènes
de Surface*

Tensioactivité

III. Tensioactivité

III.1. La déterision

Détergent : adjectif et nom masculin (du latin *detergere*, nettoyer) Se dit d'un produit permettant d'éliminer d'un milieu solide les salissures qui y adhèrent par leur mise en suspension ou en solution.

Le nom de détergent est donné à tout produit servant au nettoyage des sols, des murs et de la vaisselle, du linge. Certains produits utilisés pour la toilette corporelle contiennent aussi des détergents. La principale fonction d'un détergent est le dégraissage.

Du point de vue physicochimique, ce sont des composés tensioactifs. Grâce à leur structure spécifique, ils développent aux interfaces (surface de contact air-eau par exemple) des actions particulières telles que l'abaissement de la tension superficielle des liquides.

III.2. Structure d'un détergent

III.2.1. Agents tensioactif

Les composés tensioactifs sont constitués d'ions ou de molécules dont les atomes forment des chaînes allongées. Ces chaînes présentent une tête hydrophile qui peut se lier à l'eau et une queue hydrophobe qui ne peut pas se lier à l'eau. Ils se répartissent à la surface de l'eau pour former un film interfacial. Les têtes hydrophiles se substituent aux molécules d'eau de surface en abaissant la tension superficielle, c'est-à-dire en détruisant la « membrane » de surface (un trou dans une membrane tendue se répand vers les bords très rapidement).

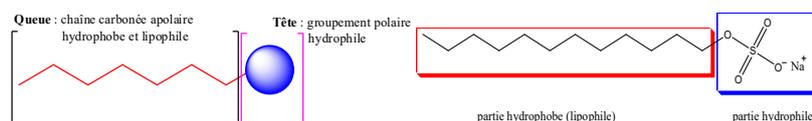


Figure.III- 1 : structure des tensioactifs

III.2.2. Mise en évidence des propriétés physicochimiques des tensioactifs

Expérience : 1

En saupoudrer la surface de l'eau de poivre noir moulu. Le poivre se répartit uniformément à la surface. Lors de l'ajout d'un détergent (liquide vaisselle),

Observation : le poivre est repoussé de l'autre côté du cristalliseur comme si ce détergent prenait sa place et il a tendance à couler.

Explication : cela s'explique par l'apparition d'un trou dans la membrane tendue qui constitue la surface de l'eau, le trou se répand vers les bords très rapidement. Le poivre est alors évacué sur les bords.

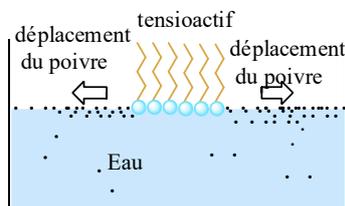


Figure.III- 2 : déplacement du poivre vers les bords du cristalliseur après l'ajout du liquide vaisselle.

a. Le pouvoir mouillant

Imbiber quelques brins de laine avec de l'huile. Préparer deux béchers, l'un contient de l'eau (**bécher 1**) et l'autre de l'eau additionnée de liquide vaisselle (**bécher 2**). Plonger quelques brins de laine dans chacun des deux béchers.

Observations :

- Dans le bécher contenant de l'eau : les brins de laine **flottent** et il ne se passe plus rien.
- Dans le bécher contenant de l'eau additionnée de liquide vaisselle : les brins de laine **coulent** et au bout de quelques instants, des gouttes d'huile remontent progressivement vers la surface.

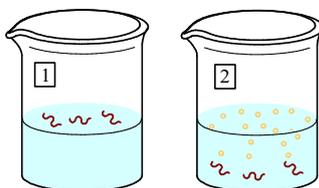


Figure.III- 3 : les brins de laine flottent dans le bécher 1, contenant de l'eau et coulent dans le bécher 2, contenant du liquide vaisselle.

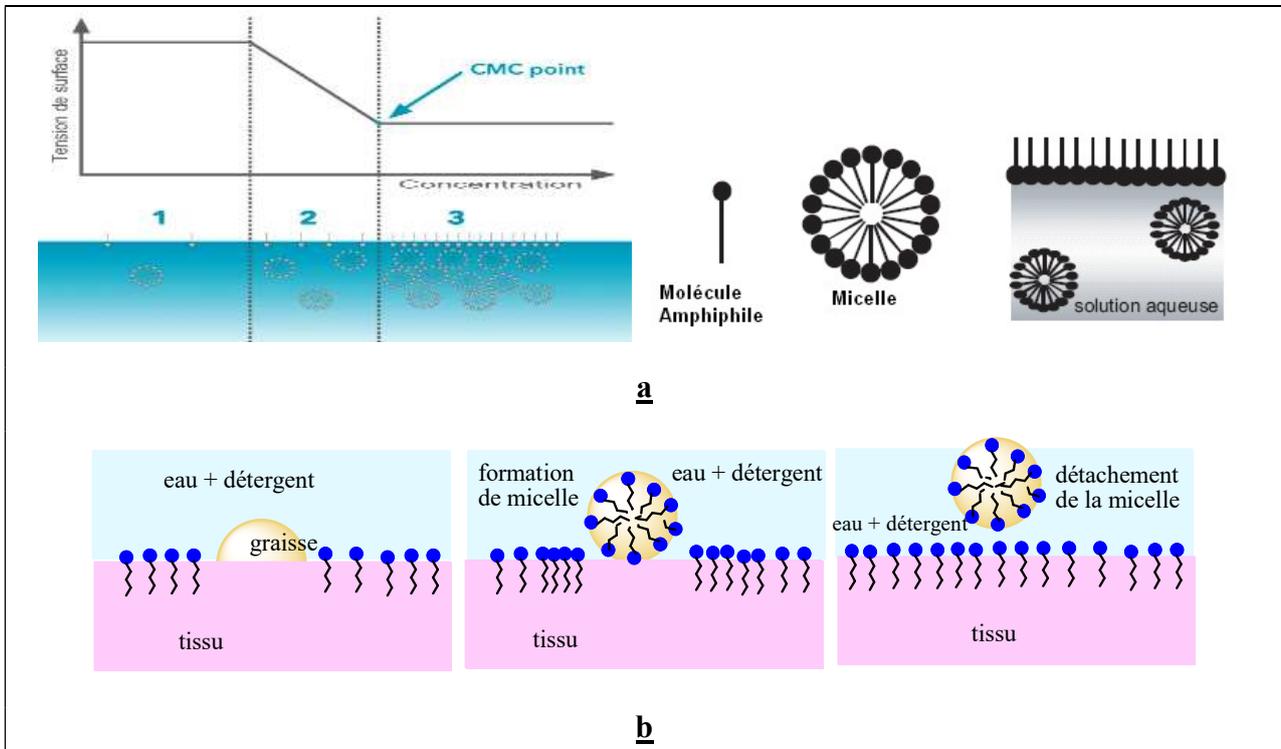
Explication :

En tant qu'agent tensioactif, le liquide vaisselle abaisse la tension superficielle de l'eau. Le mélange peut donc pénétrer les plus petits interstices (intervalles) de la laine et la mouiller, ce qui provoque son immersion totale dans le bécher. On parle donc du **pouvoir mouillant des détergents**.

b. Le pouvoir émulsifiant

Pourquoi est-ce que des gouttes d'huile apparaissent ?

En tant qu'agent tensioactif le liquide vaisselle va s'infiltrer entre l'huile et les fibres constituant la laine et ainsi, petit à petit, diviser le corps gras puis former des **micelles** englobant de petites gouttes d'huile. On parle du **pouvoir émulsifiant des détergents**.



*Figure. III- 4: **a** : Courbe représentant la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif **b** : mécanisme de formation de micelles*

Il faut par ailleurs, noter que pour former des micelles il faut d'abord que la concentration du tensioactif dans la solution atteigne un certain seuil appelé concentration micellaire critique (CMC, déjà abordée dans le chapitre I).

Concentration micellaire critique : La CMC correspond à la concentration en tensioactif dans un milieu à partir de laquelle les micelles se forment de façon spontanée. En dessous de celle-ci le tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution. Une fois la CMC atteinte, la surface devient saturée de tensioactifs et les nouvelles molécules se regroupent dans la solution en formant les micelles.

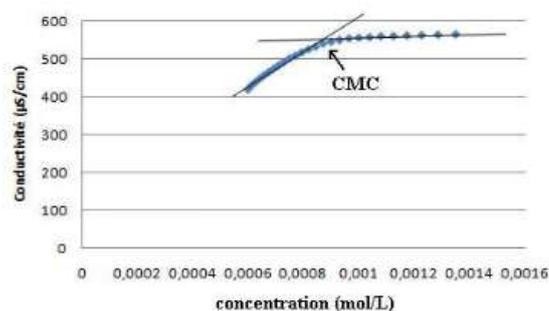
C'est une propriété importante du produit. Nous avons en effet vu (chapitre I) qu'il n'est efficace que lorsque les micelles sont formées, et qu'une fois la CMC atteinte il ne gagne plus beaucoup en efficacité. C'est donc l'un des premiers facteurs à prendre en compte pour régler le problème économique et écologique avec une concentration minimale pour une efficacité maximale.

Méthode de mesure de la CMC: la conductivité.

La conductivité d'une solution est directement liée au nombre de charges libres présentes. Ainsi plus on ajoute de tensioactifs ioniques (charges libres dans la tête hydrophile) plus la conductivité sera affectée. Dans le cas idéal, en dessous de la CMC, la conductivité devrait varier linéairement

avec la concentration alors qu'au-dessus elle devrait rester constante (tous les nouveaux ions se retrouvent sous forme micellaire et la concentration en ions libres reste constante). *Figure. III- 5a*

La manipulation est assez simple, on commence avec une concentration donnée de tensioactifs, que l'on va alors diluer (par de l'eau ou un mélange eau/méthanol pour une meilleure solubilisation) petit à petit tout en mesurant la conductivité. On mesure la conductivité de la solution aqueuse au 10% de méthanol qui est dans un bêcher et qui mis sur un agitateur chauffant afin de mettre la solution à une température de 25°C tout en veillant qu'elle soit toujours bien homogène. Puis on va la diluer au fur et à mesure avec une autre solution (qui est composée de 90% d'eau et de 10% de méthanol) tout en continuant de mesurer la conductivité. Après mesure on obtient le graphe suivant :



On observe nettement qu'au début la conductivité est une fonction linéaire de la concentration puis qu'elle reste quasiment constante malgré l'augmentation de la concentration. Ce changement se fait à une certaine concentration qui correspond à la CMC. Après plusieurs mesures effectuées sur différents tensioactifs, on s'aperçoit que la longueur de chaîne joue un rôle sur la CMC. Ce sera donc un facteur à prendre en compte lors de la construction du produit.

c. Le pouvoir dispersant

Pourquoi est-ce que les gouttes remontent à la surface ?

Comme nous le savant, les micelles se repoussent l'une l'autre et elles se retrouvent donc dispersées dans le mélange eau-liquide vaisselle. Pour des raisons de densité (l'huile est moins dense que l'eau), elles vont remonter vers la surface du liquide. On parle du **pouvoir dispersant des détergents**.

d. Le pouvoir moussant

Pourquoi est-ce l'eau additionnée de liquide vaisselle mousse si on la remue ?

En agitant l'eau additionnée de liquide vaisselle, on fait s'y dissoudre de l'air d'autant plus facilement que la tension superficielle est faible. Les bulles d'air ensuite, en s'échappant du liquide, entraînent avec elles un film de liquide et forment de la mousse. On parle du **pouvoir moussant des détergents**.

III.2.3. Classification des tensioactifs

Les surfactifs se classifient d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau

a. *Les surfactifs anioniques* se dissocient en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques tels que :

- ◆ **Les alkylbenzène sulfonates de sodium à chaînes ramifiées (ABS)**, cependant ce type de tensioactif présente un inconvénient majeur pour l'environnement puisqu'ils sont relativement stables et non-biodégradables. Pour améliorer leur biodégradabilité et éviter ainsi la formation de mousse dans les rivières, les chaînes alkyles sont linéaires. Pour donner naissance aux tensioactifs anioniques de synthèse du type (LAS),
- ◆ **Alkyl benzène sulfonates linéaires ou LAS.** Les LAS « *linear alkyl sulfonates* » sont aussi bons détergents que les ABS en plus de leur biodégradabilité annoncée. Cependant, ils sont les plus sensibles aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans les eaux dures. En conséquence, si la quantité d'agents anticalcaires est insuffisante, des sels de calcium peuvent précipiter et diminuer l'efficacité de la détergence. D'autre part, leur pouvoir moussant et leurs propriétés émulsifiantes sont un peu moins bonnes. Les LAS de sodium sont solubles dans l'eau jusqu'au C_{16} , mais le maximum de pouvoir détergent est obtenu pour C_{12-13} . Les LAS en C_9-C_{12} s'utilisent comme agents mouillants, alors que ceux en $\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$ s'utilisent comme surfactifs et émulsifiants.



Figure.III- 6 : principaux représentant des alkylbenzene sulfonates

L'utilisation des LAS dans les produits d'usage domestique représente environ 50 % du total. Entre autres applications, on peut citer la polymérisation en émulsion (polystyrène, polymétacrylate), les concentrés autoémulsifiants d'usage agricole, les mousses solides ou élastomères, la dispersion des pigments et l'émulsification des peintures polyvinyliques, la détergence industrielle, la récupération du pétrole, la détergence en milieu organique etc....

- ◆ L'utilisation des PAS (« *primary alkyl sulfate* »), moins sensibles aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et plus biodégradables, se généralise, surtout dans les poudres concentrées les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le laurylsulfate, etc. La production des surfactifs anioniques représente environ 55 % des surfactifs produits annuellement dans le monde.

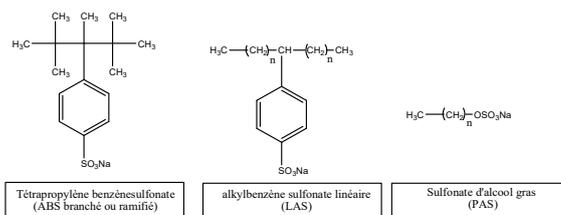
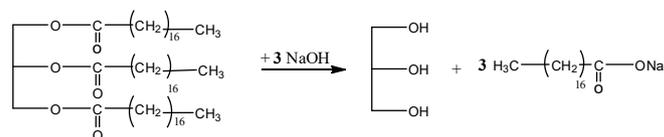


Figure.III- 7 : structure des représentant des différents classes des tensioactifs

L'autre représentant de cette famille de tensioactif sont les **savons carboxylates** se sont des sels de sodium ou de potassium d'acides gras. Par extension, l'acide peut être n'importe quel acide carboxylique, et le métal alcalin peut être remplacé par un cation organique ou minéral quelconque. Ils s'obtiennent par saponification des triglycérides d'origine végétale ou animale.

Par exemple avec un triglycéride de l'acide stéarique (C18:0), on obtient trois moles de stéarate et une mole de glycérol.



C'est ce type de réaction que l'on a utilisé durant des siècles pour fabriquer du savon à partir des huiles végétales de palme, d'olive (d'où le nom "Palmolive"), etc....

A l'heure actuelle on préfère procéder en deux étapes. D'abord on hydrolyse le triglycéride sous pression (240 °C, 40 atm.) en présence d'un catalyseur d'oxyde de zinc. Après l'hydrolyse on sépare les acides (phase huileuse) du glycérol (phase aqueuse).

Les acides sont ensuite traités dans une unité de distillation sous vide de façon à éliminer les acides trop courts ou trop longs, pour ne garder que la coupe appropriée (C₁₀-C₂₀) et la séparer en ses différents composants. Ceci a l'avantage de mieux valoriser les acides ; en effet, les acides en C₁₂-C₁₄ qui, bien qu'un peu irritant pour la peau, donnent des agents moussants même dans l'eau de mer, sont en général plus recherchés que les acides en C₁₆-C₁₈, car beaucoup plus rares ; on se rappellera que les acides en C₁₂-C₁₄ ne se rencontrent que dans l'huile de coco et d'amande de palme, alors que les acides en C₁₆-C₁₈ se trouvent dans pratiquement toutes les huiles et graisses. Après la séparation des acides, on procède à la neutralisation de l'acide choisi ou du mélange approprié d'acides avec la base désirée.

Huile /graisse Acide Gras		Noix de COCO	Amande	Arachide	Soja	Olive	Mais	Palme	Beurre
		Caprylique	C08: 0	07	04	-	-	-	-

Caprique	C10: 0	08	04						03
Laurique	C12: 0	48	50						04
Myristique	C14: 0	17	16						12
Palmitique	C16: 0	09	08	11	11	14	12	46	29
Stéarique	C18: 0	02	02	03	04	03	02	04	11
Oléique	C18: 1	06	12	46	25	68	27	38	25
Lénoïque	C18: 2	03	03	31	59	13	57	10	02
Lénoénique	C18: 3	-	-	02	08	-	01	-	-

Tableau.III- 1 : Composition (%) en acides gras de certains Triglycérides.

b. Les surfactifs non-ioniques

Viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces surfactifs sont rendus relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

c. Les surfactifs cationiques

Se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative. Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobants et même des inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels comme d'usage domestique.

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un surfactif appelé **amphotère**, comme par exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides; certains amphotères sont insensibles au pH, d'autres sont de type cationique à

pH acide et de type anionique à pH élevé. Les amphotères sont en général au moins aussi chers que les cationiques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières. Il existe depuis une vingtaine d'années des **polymères surfactifs**, produits en associant des structures

polymérisées de type hydrophile et lipophile, soit sous forme de bloc, soit sous forme de greffe. Certains de ces surfactifs sont indispensables pour des procédés qui mettent en jeu des macromolécules naturelles, comme lors de la déshydratation du pétrole brut.

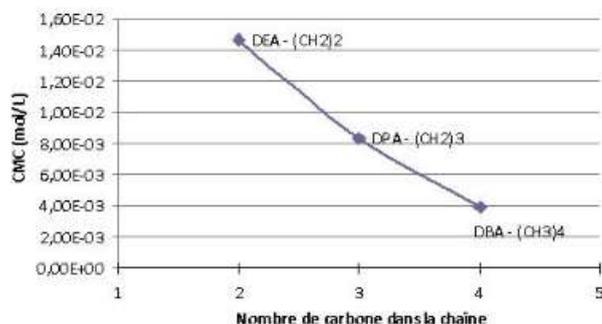
III.2.4. Paramètres affectants les propriétés des tensioactifs

a. Influence de la chaîne carbonée sur les propriétés des savons.

Les savons en C₁₆₋₁₈ n'irritent pas la peau, mais ils ne se dissolvent pas facilement ; d'autre part, ils produisent des précipités blanchâtres de savons de calcium si l'eau est relativement dure.

On ajoute souvent dans les savons d'acides gras en C₁₆₋₁₈ une certaine proportion de savons en C₁₂₋₁₄ pour augmenter le pouvoir moussant et la tolérance aux cations divalents (calcium et magnésium). On obtient des savons transparents en saponifiant l'huile de ricin, qui contient 80 % d'acide ricinoléique (12-hydroxy-oléique). On laisse une partie du glycérol libéré par la saponification pour avoir des savons de texture douce au toucher.

Après plusieurs mesures effectuées sur différents tensioactifs, on s'est aperçu que la longueur de chaîne joue un rôle sur la CMC. Ce sera donc un facteur à prendre en compte lors de la construction du produit.



b. Influence du cation sur les propriétés des tensioactifs

Pour obtenir un amphiphile bien équilibré avec par exemple l'acide palmitique, on peut prendre un cation alcalin (sodium en général, parfois du potassium), ou organique (amine, amide, éthanol, amine) si on désire un savon moins alcalin, moins agressif, mais aussi moins hydrosoluble. Comme exemple d'un tel usage on peut citer l'oléate de triéthanol amine que l'on utilise tant dans les cosmétiques que dans le lavage à sec.

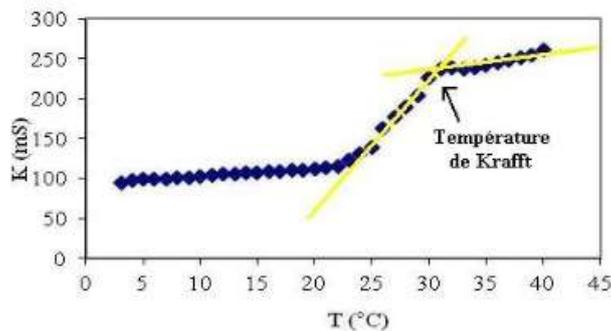
- ◆ Les savons des métaux divalents (calcium, magnésium) sont liposolubles et s'utilisent comme détergents ou inhibiteurs de corrosion en milieu non polaire.

- ◆ Les savons de plomb, manganèse, cobalt et zinc s'emploient comme sécatifs dans les peintures, alors que les savons de cuivre ont des propriétés fongicides. Le stéarate de zinc s'utilise dans les poudres de maquillage.
- ◆ Les savons de lithium et d'aluminium forment des mésophases fibreuses et s'utilisent comme agents gélifiants dans les graisses lubrifiantes.

c. Influence de la température : température de Krafft

Un autre facteur influant sur le comportement des tensioactifs est la température. En dessous d'un certain seuil ils ne se solubilisent pas. Ce seuil est appelé température de Krafft. Il est donc important à gérer puisque, par exemple, les tensioactifs cationiques ont une mauvaise solubilisation à température ambiante : sous cette forme le produit perd de son efficacité. Il est donc nécessaire de chercher la température de solubilisation. Ici, c'est la conductivité en fonction de la température qui est mesurée, et on devrait donc obtenir un palier une fois la température de Krafft atteinte.

On mesure la température de Krafft d'une solution en chauffant graduellement en notant la conductivité correspondante. On commence les mesures pour une température d'environ 10°C puis on fait chauffer la solution jusqu'à environ 90°C, le tout en agitant la solution afin que tout le tensioactif se solubilise bien. On n'oublie pas de placer la solution au réfrigérateur (pendant environ 15 minutes) avant la manipulation pour que le tensioactif tombe au fond du récipient afin de faciliter sa dissolution et d'éviter qu'il ne s'agglomère sur la sonde. Après mesure on obtient le graphe suivant :



La courbe obtenue montre un changement qui se fait à une certaine température qui correspond à la Température de Krafft. On devrait donc obtenir un palier une fois la température de Krafft atteinte.

III.3. Mécanismes d'élimination des salissures

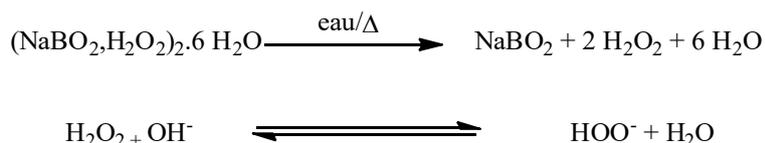
III.3.1. Enlèvement des salissures grasses : mécanisme du Rolling-up

III.3.2. Oxydation des taches colorées

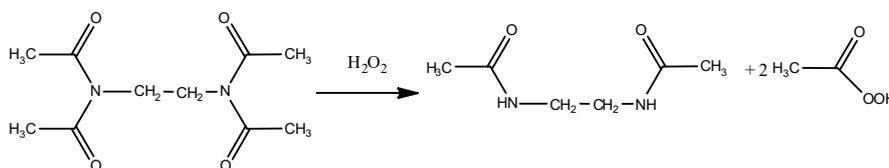
Beaucoup de taches colorées ou de salissures maigres (café, thé, encre) ne peuvent pas être détachées du tissu par « rolling-up ». Elles doivent être éliminées par action d'agents de blanchiment, capables de décolorer des composés organiques insaturés *via* une réaction chimique, le plus souvent une oxydation. Les produits chlorés, comme l'eau de javel, ont ainsi été les premiers agents de blanchiment utilisés dans les années 1930. Cependant, bien qu'efficaces à basse température et à faible concentration, les produits chlorés sont à l'origine de réactions

secondaires car ils oxydent également les colorants, les azurants optiques et certains textiles eux-mêmes.

Aujourd'hui, les agents de blanchiment les plus utilisés sont des composés capables de libérer *in situ* des formes « activées » de l'oxygène, notamment de l'eau oxygénée. Parmi ces agents, le perborate de sodium, qui par dissolution dans l'eau, s'hydrolyse en eau oxygénée et métaborate de sodium. L'anion perhydroxyl, HOO^- , qui est l'oxydant efficace, est ensuite engendré dans le milieu par déprotonation de H_2O_2 en milieu alcalin.



Toutefois, le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas efficace à des températures inférieures à 60 °C. Il est donc nécessaire de l'utiliser en combinaison avec un *activateur*, c'est-à-dire une molécule capable de réagir avec HOO^- conduisant à la formation d'un peracide, plus efficace à basse température. Les deux activateurs les plus couramment utilisés sont le *N,N,N',N'*-tétraacétyl éthylène diamine ou *TAED*, qui conduit à la formation d'*acide peracétique* (figure 6) et le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium ou *NOBS*, qui produit, avec HOO^- , de l'acide pernonanoïque.



Enfin, précisons que si le rôle principal du peracide est le blanchiment, son activité antibactérienne a également clairement été démontrée. Outre les activateurs stoechiométriques cités ci-dessus, certains complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le manganèse ou le fer catalysent la décomposition des peroxydes organiques ou inorganiques, à basse température, en formant des intermédiaires oxydants plus réactifs. En 1994, un complexe de manganèse, l'hexafluorophosphate de 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (*MeTACN*) a été introduit comme « *superactivateur* » dans certaines poudres à laver. Après son introduction dans les lessives commerciales, ce composé a fait l'objet d'une vive controverse puisqu'il provoque la dégradation accélérée des fibres cellulosiques.

III.3.3. Dégradation enzymatique des salissures naturelles

Les enzymes sont des biocatalyseurs puissants, d'origines animale ou végétale, capables de dégrader rapidement et à basse température les salissures d'origine biologique. Les *protéases* dégradent les taches protéiniques telles que le sang, l'oeuf, le lait ou la kératine. Les *lipases* agissent sur les salissures grasses en catalysant l'hydrolyse des triglycérides insolubles comme le sébum, les huiles végétales ou les cosmétiques. Les *amylases* scindent les liaisons α -1,4 des molécules d'amidon rencontrées dans les pâtes ou les pommes de terre. Enfin, les *cellulases*

dégradent les microfibrilles qui apparaissent sur le coton au fil des lavages. En effet, à la longue, ces microfibrilles s'enchevêtrent entre elles, provoquant les « bouloches », la rêcheur du linge et emprisonnant des salissures particulières et des graisses polymérisées.

III.3.4. Azurants optiques

La recherche du « blanc », synonyme de propreté et d'hygiène, remonte assez loin dans le temps. Un premier pas dans cette voie a été fait lorsque les teinturiers observèrent que le léger nuançage à l'aide d'un colorant bleu redonnait aux articles devenus jaunâtres un aspect plus blanc. Cette constatation avait conduit à la mise sur le marché des célèbres « boules bleues » (Reckitt). En réalité, ce procédé ne restitue pas la blancheur originelle du tissu. En effet, le colorant bleu déposé sur le tissu absorbe légèrement la partie du spectre complémentaire du jaune. Le spectre de réflectance du tissu ainsi traité est lissé sur l'ensemble du rayonnement visible. Ceci se traduit par un aspect gris très pâle plus flatteur à l'œil qu'une teinte jaunâtre. Grâce à l'expérience de Kraš qui, en 1929, rendit un tissu de lin plus blanc en l'imprégnant d'extrait de marron d'Inde (principe actif : l'esculine), le premier brevet concernant l'utilisation de composés fluorescents pour blanchir le textile fut déposé en 1935. Depuis, le développement industriel des azurants optiques n'a cessé de croître, conduisant aujourd'hui à plus de mille molécules différentes.

Les substances fluorescentes sont incolores mais possèdent la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV émise par le soleil ou par certaines sources lumineuses artificielles. L'état excité ainsi obtenu perd une partie de son énergie sous forme de chaleur et le reste par émission d'un rayonnement lumineux bleu. Par ce mécanisme, on remplace donc la lumière (bleue) absorbée par le tissu jaunâtre par une fluorescence bleue prélevée dans l'UV. Les azurants optiques confèrent donc au tissu un « blanc plus blanc que blanc » selon la formule moquée, à tort, par les humoristes. Les azurants optiques les plus utilisés dans les poudres détergentes sont les dérivés de l'acide *4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique* (**figure 8**). La nature des substituants fixés sur les noyaux aromatiques permet d'obtenir des propriétés particulières telles que l'hydrosolubilité ou l'adsorption de l'azurant sur le tissu (substantiviste).

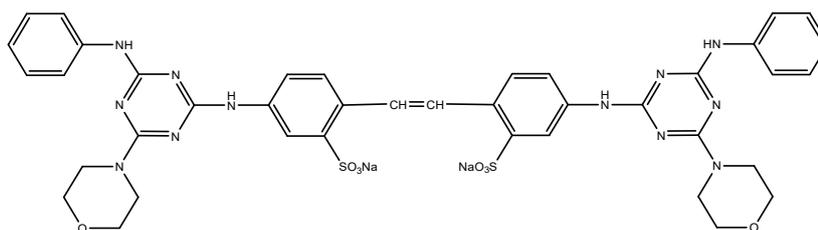


Figure.III- 9 : 4,4'-bis-(4-anilino-6-morpholino-5-triazin-2-ylamino)-stilbène-2,2'-disulfonate de disodium.

III.4. De nouveaux ingrédients écologiques

III.4.1. Les tensioactifs

Les tensioactifs doivent répondre à des critères de plus en plus stricts en matière de biodégradabilité. Désormais, on ne se contente plus d'assurer la biodégradabilité primaire des tensioactifs (disparition des propriétés tensioactives), mais on s'efforce d'obtenir une biodégradation secondaire (conversion totale en CO₂, H₂O et composés minéraux inoffensifs). L'attrait des consommateurs et des responsables politiques pour les composés chimiques dérivés de ressources naturelles et renouvelables devrait faciliter la mise sur le marché de molécules d'origine totalement végétales telles que les *alkylpolyglycosides* (APG) (figure 9) présentant de bonnes performances en détergence, mais dont le prix reste encore élevé par rapport à ceux des LAS et PAS.

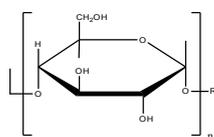
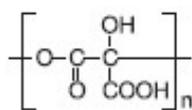


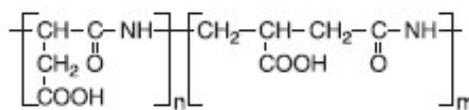
Figure.III- 10 : Alkyl polyglucoside (APG).

III.4.2. Les agents de blanchiment

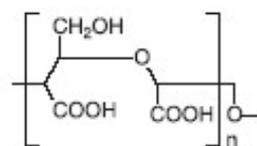
Le duo perborate/TAED a encore de beaux jours devant lui comme système de blanchiment des poudres à laver le linge. Cependant, les pressions écologiques concernant les concentrations de bore admises dans les eaux potables risquent de devenir plus contraignantes, ce qui devrait permettre de généraliser l'utilisation du percarbonate de sodium. Par ailleurs, la course au lavage à basses températures se poursuivra dans les décennies à venir. Elle conduira au développement de matières actives plus efficaces (peracides, activateurs, catalyseurs) pour assurer le blanchiment et garantir l'hygiène, dans la mesure où ces nouvelles molécules sauront respecter le linge. Les recherches s'orientent surtout vers des catalyseurs fonctionnant à plus basse température (10-30°C) que les activateurs classiques (40-60°C). Les catalyseurs actuels nécessitent tous la présence d'un précurseur d'eau oxygénée. Des recherches sont en cours pour activer directement l'oxygène de l'air ou l'oxygène dissous dans l'eau de lavage. Trouver une réponse à ce problème offrirait en outre une solution élégante à l'un des grands défis de la détergence qui consiste à concevoir un système de blanchiment compatible avec les lessives liquides. **Les polymères hydrophiles** Des polymères hydrophiles tels que les homopolymères acryliques et les copolymères acryliques/maléiques sont actuellement utilisés comme co-builders pour réduire les quantités d'agents anticalcaires (builders) dans les formulations. L'utilisation de ce type d'additif devrait continuer à se développer, mais de nouveaux polymères, dérivés par exemple de polyesters, de polyamides tels que les *polyacides L-aspartique* ou de l'oxydation de l'amidon, biodégradables et renouvelables, pourraient être commercialisés.



polyesters



polyacides L-aspartique



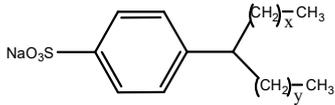
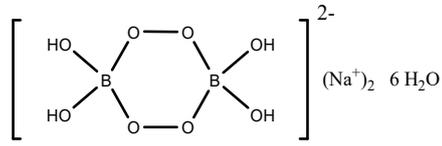
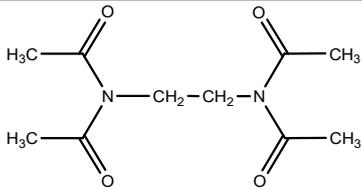
amidon oxydée

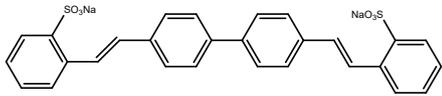
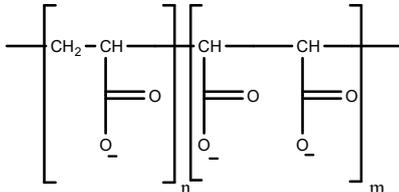
La recherche de nouveaux polymères hydrophiles possédant d'autres fonctions d'usage (anti-transfert de couleurs, anti-redéposition des salissures, conditionneurs, fixateurs de parfums...) fait l'objet d'une intense activité car, dans le cadre des nouvelles réglementations européennes, les autorisations pour introduire un nouveau composé dans une formulation sont beaucoup plus faciles à obtenir pour un polymère que pour un composé organique. **Les enzymes** En raison du développement des lessives compactes et de l'abaissement des températures de lavage, les enzymes représentent très certainement les *ingrédients de l'avenir* pour la formulation des détergents de demain. Elles sont en effet efficaces à des taux extrêmement faibles et à température modérée (20-40 °C) vis-à-vis de certaines taches particulièrement difficiles à éliminer par d'autres mécanismes. De plus, elles possèdent intrinsèquement une excellente biodégradabilité et les problèmes d'irritation cutanée qu'elles occasionnent parfois peuvent désormais être évités par micro-encapsulation. Par ailleurs, les progrès du génie génétique permettront bientôt de produire des enzymes « sur mesure » possédant les caractéristiques désirées : les oxydases et peroxydases, capables de décolorer les taches oxydables, aujourd'hui éliminées par des agents de blanchiment chimiques, et des enzymes fonctionnant dans des conditions difficiles : basses températures, pH élevé, durée d'action réduite, taux de tensioactifs faibles.

III.4.3. Les parfums

La coexistence dans une lessive des molécules de parfum avec des enzymes et des agents oxydants constitue un défi pour le formulateur et le parfumeur. Les recherches actuelles concernent la sélection et la combinaison de molécules parfumées immarcescibles, la préservation de parfums complexes par micro-encapsulation et la protection des fonctions chimiques sensibles par dérivation.

III.5. Exemple simplifié de formules de poudre à laver le linge

Ingrédients	Structure chimique Matières actives	Rôle	%
Tensioactif LAS PAS FAE	 $x + y = 9 \text{ à } 15$ $C_nH_{2n+1}-SO_4Na \quad n = 12 \text{ à } 15$ $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_7-OH \quad n = 12 \text{ à } 15$	<ul style="list-style-type: none"> • Abaissent la tension interfaciale et facilitent le « mouillage » du linge • Décollent les salissures et les maintiennent en suspension dans le bain lessiviel 	10-20 2-5 5-12
Perborate de sodium		Décolore, par oxydation, les taches colorées	12-18
TAED TetraAcétylEthylène Diamine		<ul style="list-style-type: none"> • Activateur du perborate de sodium 	5-8

Enzymes	Lipase, protéase, amylase, cellulase	<ul style="list-style-type: none"> Dégradent les salissures d'origine biologiques et les fibrilles de coton 	1-2
Azurant optique		<ul style="list-style-type: none"> Confère au linge un blanc éclatant en fluoresçant dans le bleu 	0-1
Auxiliaires de formulation			
Savon Silice hydrophobée	$C_nH_{2n+1}-COONa$ $n= 16-22$ Silicones adsorbées sur silice	<ul style="list-style-type: none"> Antimousses 	0-1 0-1
Zéolithe	$Na_{12}(Al_2O_3)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> Anticalcaire 	15-20
Copolymère maléique et acrylique		<ul style="list-style-type: none"> Renforce l'action des anticalcaires 	4-6
Disilicate de sodium	$Na_2Si_2O_5$	<ul style="list-style-type: none"> Alcalinisant, anticalcaire, inhibiteur de corrosion 	4-8
Carboxyméthyl cellulose de sodium		<ul style="list-style-type: none"> Empêche la redéposition sur le linge des salissures du bain lessiviel 	0-1
Parfum	Mélange complexe de molécules organiques volatiles	<ul style="list-style-type: none"> Confère au linge une odeur agréable après lavage 	0-1
Eau et sulfate de sodium	Na_2SO_4	<ul style="list-style-type: none"> Charges assurant la cohésion des granulés 	Qsp 100

Exercice d'Application

La majorité des détergents ou des cosmétiques utilisés au quotidien contiennent des tensioactifs. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) est l'un des plus utilisés.

Une solution de SDS de concentration molaire $C_{\text{SDS}} = 0,040 \text{ mol. L}^{-1}$ a été préparée. On introduit dans un bécher 75 mL d'eau distillée et on ajoute un volume V de la solution de SDS. La conductivité σ de la solution obtenue est mesurée avec une sonde conductimétrique.

Les mesures sont consignées dans le tableau ci-après. C désigne la concentration molaire du SDS dans le mélange obtenu. La température est supposée constante pendant l'expérience

V (mL)	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
C (mmol.L ⁻¹)	1,0		4,71	6,67	8,42	10,0	11,4	12,7	13,9	16,0
σ (mS.m ⁻¹)	9,07	21,8	41,1	55,5	65,0	72,0	77,6	82,7	87,6	96,0

Données :

Formule brute du SDS : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

Masse molaire du SDS : $M = 288 \text{ g.mol}^{-1}$

Espèce tensioactive du SDS : ion dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$

1. En moyenne, la masse molaire des micelles de SDS dans l'eau est égale à 17 kg.mol^{-1} . Le nombre d'ions dodécylsulfate présents dans la micelle représentée ci-dessus correspond-il à la réalité ? Justifier par un calcul.

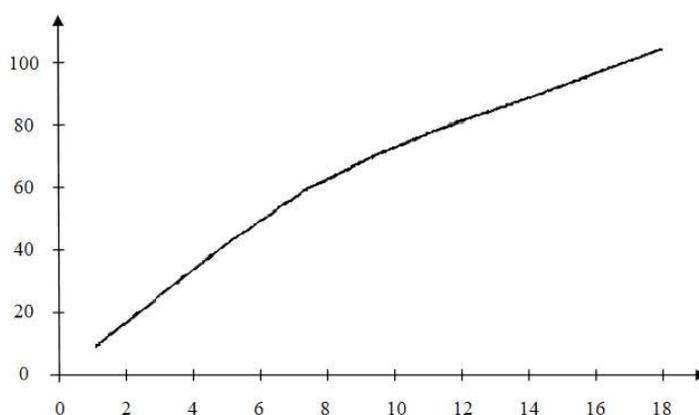
2. Détermination de la concentration micellaire critique du SDS

L'apparition de micelles se produit au-delà d'une certaine concentration massique en tensioactif, appelée concentration micellaire critique (CMC) exprimée en g.L^{-1}

La courbe ci-dessous a été tracée à partir des mesures obtenues expérimentalement.

Elle permet de déterminer, par une méthode graphique, la concentration micellaire critique (CMC) du SDS.

- a. Déterminer la valeur manquante dans le tableau.
- b. Quelles sont les grandeurs représentées en abscisse et en ordonnée ? Préciser leurs unités.
- c. Expliquer l'allure de la courbe. Justifier le fait que la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS peut être déduite de l'abscisse du point de la rupture de pente.
- d. On verse 0,30 g de SDS dans 200 ml d'eau distillée. La solution obtenue comporte-t-elle des micelles ? Expliquer la démarche suivie.



Phénomènes d'adsorption

IV. Phénomènes d'adsorption

IV.1. Généralités

Le terme "adsorption" a été introduit par Kayser (1881) pour désigner la condensation de gaz sur des surfaces libres, en opposition avec l'absorption où les molécules de gaz pénètrent dans la masse du solide. De ce fait, il ne doit pas confondre Le terme « *adsorption* », avec le terme « *absorption* ». L'adsorption est donc un phénomène de surface contrairement à l'absorption. En effet, le préfixe « *ad* » indique que les molécules se disposent sur le matériau considéré. Ainsi, sur une poêle à frire, on aura adsorption d'huile, alors qu'avec un buvard, on aura adsorption et absorption d'encre.

L'adsorption se produit grâce aux forces qui existent entre le solide et les molécules du gaz. Ces forces sont de deux types: physiques ou chimiques et elles donnent lieu à la physisorption ou à la chimisorption, respectivement. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption.

La physisorption résulte de l'établissement de forces de Van der Waals entre les molécules de gaz et le solide. Ces forces sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique créant simultanément des forces de répulsion dites de London, et d'attraction autour des atomes. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de quelques *dizaines* de *KJ/mol*. La chimisorption quant-à-elle résulte de la création d'une liaison chimique entre la molécule de gaz et le solide (quelques *centaines* de *KJ/mol*). L'adsorption d'un gaz sur un solide est exothermique (enthalpie $\Delta H < 0$) car il y a établissement d'interactions globalement attractives qui libèrent de l'énergie.

La quantité de gaz adsorbée sur un solide dépend : de la température, de la pression du gaz *P*, de la nature du solide et du gaz, et de la surface accessible au gaz. Les études d'adsorption de gaz sur des surfaces visent à quantifier l'effet de ces différents paramètres sur la quantité adsorbée. La représentation des résultats de ces études peut prendre plusieurs formes, dont la plus courante est sans doute l'isotherme d'adsorption.

IV.2. Types d'adsorptions:

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption :

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.

La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou *désorbées* en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche *chimisorbée* nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO₂ et non de l'oxygène. L'adsorption physique d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction.

IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique ou *chimisorption* entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. Les molécules ainsi sorbées sont modifiées chimiquement. Ce peut être le cas de l'interface aluminium-oxygène. Dans cette interface, il se crée des molécules d'alumine Al₂O₃. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte et peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques (40 kJ.mol⁻¹ à 400 kJ.mol⁻¹ et plus). Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Plusieurs critères permettent de distinguer entre ces deux phénomènes, parmi lesquels on peut citer :

- La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.
- La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou *désorbées* en abaissant la pression par un simple pompage.
- La vitesse de désorption, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche *chimisorbée* nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO₂ et non de l'oxygène.

- L'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, alors que, la chaleur de chimisorption est souvent supérieure à 100 kJ.mol⁻¹.

IV.3. Nature des forces de physisorption

L'interaction entre une molécule adsorbée et la surface du solide est due d'une part à des **forces de dispersion** (forces dites de London) ce sont des forces attractives d'une portée relativement longue et d'autre part à des **forces de répulsion** qui deviennent prépondérantes à courte distance (quand les atomes sont tellement proches que leurs nuages électroniques s'interpénètrent). L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimé par l'expression.

$$E_d = \frac{C}{r^6} \quad \text{IV. 1}$$

r : distance entre les centres des atomes

C : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes.

Cette équation résulte des interactions dipôle-dipôle uniquement. Si les interactions dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle sont prises en compte, on obtient :

$$E_d = \frac{C}{r^6} - \frac{C'}{r^8} - \frac{C''}{r^{12}} \quad \text{IV. 2}$$

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement **réversible** (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

IV.4. La chaleur d'adsorption

IV.4.1. Définition

L'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie. Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique (équation. IV-43) que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{IV. 3}$$

On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- La **chaleur intégrale** d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- La **chaleur différentielle** d'adsorption Q_a qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée

- La **chaleur isothermique** Q_{st} d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant. HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption Q_a par la relation :

$$Q_{st} = Q_a + RT \quad \text{IV. 4}$$

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est-elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption. Elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption, qui elle-même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption.

Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\text{chaleur d'adsorption}}{(v_{gaz} - v_{adsorbat}) T} \quad \text{IV. 5}$$

Si Q_a est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{-Q_a}{(v_{gaz} - v_{adsorbat}) T} = \frac{-Q_a}{\Delta VT} \quad \text{IV. 6}$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{-Q_a}{T \cdot v_{gaz}} \quad \text{IV. 7}$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par :

$$v_{gaz} = \frac{RT}{P} \quad \text{IV. 8}$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dp}{dt} = \frac{-Q_a}{R^2 T} \quad \text{IV. 9}$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\ln P = \frac{-Q_a}{RT} + C \quad \text{IV. 10}$$

La quantité Q_a peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ (voir la *figure. IV-1*). La chaleur d'adsorption, Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

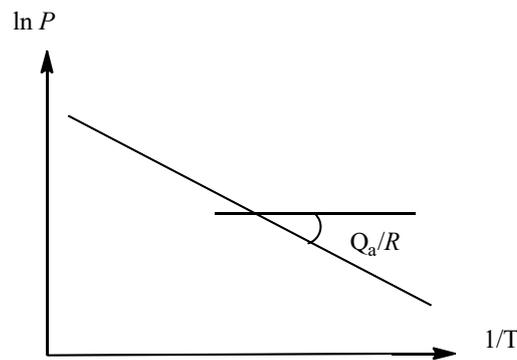


Figure. IV- 1 : Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

La chaleur différentielle d'adsorption représente donc la chaleur dégagée par mole de gaz lors de l'adsorption menant à un petit changement de recouvrement de la surface du solide variant de θ à $\theta + d\theta$, où, q est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être sorbées}} \quad \text{IV. 11}$$

La chaleur d'adsorption différentielle dépend donc du taux de recouvrement de la surface du solide. (**Figure. IV-2**).

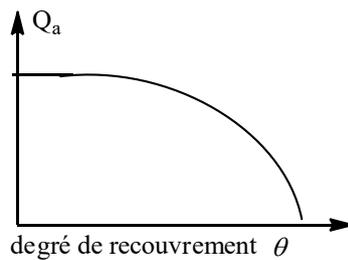


Figure. IV- 2 : Variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

La chaleur d'adsorption par mole, ΔH_a correspond à l'adsorption d'une mole de gaz sur une quantité de solide telle que l'adsorption donne a mole de gaz par gramme de solide :

$$\Delta H_a = \frac{1}{a} \int_0^a Q_a dt \quad \text{IV. 12}$$

L'étude du phénomène de l'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Dans certains cas, l'adsorption met en jeu des forces de liaison faibles, du type Van der Waals, similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. On dit alors que ce phénomène est une adsorption physique ou physisorption.

En général, l'adsorption physique se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produit à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ mol⁻¹), caractéristique du fait que la répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu différente de ce qu'elle est normalement et que le gaz adsorbé

a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres. Elle est habituellement réversible et elle peut se faire de façon mono ou pluri moléculaire.

Par contre, dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On dit alors qu'elle est une absorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande, en général supérieure à 80 kJ mol^{-1} , et elle se fait parfois avec une énergie d'activation. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et elle se fait en une couche monomoléculaire.

La comparaison des deux types d'adsorption décrits ci-dessus, permet de croire que la physisorption ne présente pas beaucoup d'intérêt au point de vue de la catalyse. Par contre, dans le cas de la chimisorption, la chaleur d'adsorption est suffisamment élevée pour accélérer de façon notable la vitesse de certaines réactions. Il est donc concevable qu'elle puisse constituer l'étape intermédiaire de la catalyse hétérogène.

IV.4.2. Mesure expérimentale de la chaleur d'adsorption

La chaleur d'adsorption, peut être 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.

a. A partir de la chaleur isostérique

$$\left[\frac{d \ln(P)}{dT} \right]_n = \frac{Q_{ist}}{RT^2} \quad \text{IV. 13}$$

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

$$\ln P = \frac{Q_{ist}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{IV. 14}$$

Avec $Q_{st} = -\Delta H_{ad}$. 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 ΔH_{ad} est une constante.

b. A partir d'isothermes

On a vu que :

$$\frac{k_i^{ads}}{k_i^{dés}} P = x \text{ et que } \frac{k_1^{ads}}{k_1^{dés}} P = Cx ;$$

Ce qui donne :
$$\frac{\frac{k_i^{ads}}{k_i^{dés}}}{\frac{k_1^{ads}}{k_1^{dés}}} = C$$

Or les constantes k_i^{ads} et k_1^{ads} sont gouvernées par la vitesse des collisions des molécules de la phase gazeuse sur la paroi inoccupée et occupée du solide. Donc,

$$k_i^{ads} = k_1^{ads}$$

On aura alors, $C = \frac{k_i^{dés}}{k_1^{dés}}$

Une des hypothèses fondamentales de l'isotherme BET postule consiste à dire que l'adsorption sur les couches > 1 s'apparente à une condensation et inversement la désorption est identique à l'évaporation. Il y a donc un équilibre condensation-évaporation. Alors que sur la 1^{ère} couche, il s'agit d'une adsorption gaz-solide pure.

Cela nous ramène à écrire : $k_i^{ads} = A_i e^{-E_L/RT}$ et $k_1^{ads} = A_1 e^{-E_A/RT}$

E_A = chaleur d'absorption de la première couche

E_L = chaleur de liquéfaction du gaz.

A_i et A_1 sont voisins (il s'agit du passage de molécules condensées vers la phase gazeuse) ; d'où :

$$C = \frac{k_i^{dés}}{k_1^{dés}} = \frac{e^{-E_L/RT}}{e^{-E_A/RT}} = e^{E_A - E_L/RT} \quad \text{IV. 15}$$

En général, la chaleur de formation de la 1^{ère} couche E_{ad} est inférieure à la chaleur de liquéfaction E_{liq} . La quantité de gaz sorbé en fonction de la pression est donnée par la figure (IV- 1 A). Si au contraire, $E_{ad} > E_{liq}$, la variation de la quantité de gaz sorbé en fonction de la pression est plutôt donnée par la figure (IV- 2 B).

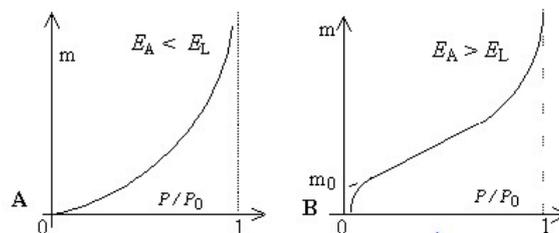


Figure. IV- 3 : Quantité de gaz TPN sorbé en fonction de la pression dans l'hypothèse des multicouches lorsque la chaleur d'adsorption est supérieure à la chaleur de liquéfaction.

On notera que dans les deux cas, les courbes sont limitées à droite à la pression de vapeur saturante du gaz P° . S'il advenait que la pression du gaz devait surpasser cette valeur, le système évoluerait naturellement vers la liquéfaction.

Remarque :

Plus la constante C augmente plus l'adsorption est favorisée. Pour $C \gg 1$, $E_a \gg E_l$, dans ce cas on aura beaucoup plus d'adsorption que de liquéfaction. Pour $C \ll 1$, $E_a \ll E_l$, la liquéfaction est plus prononcée que l'adsorption, c'est le cas de l'isotherme de type III.

IV.5. Isothermes d'adsorption

IV.5.1. Caractérisations empiriques de l'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide. Une isotherme d'adsorption représente donc la quantité de gaz adsorbé N_{ads} , en fonction de la pression partielle P/P_0 à température constante, ou bien la fraction de la surface du solide θ recouverte par le gaz à l'équilibre.

$$N_{ads} = f(p)_T \quad \text{ou} \quad \theta = f(p)_T \quad \text{IV. 16}$$

Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940) ont établi une classification des cinq types d'isothermes rencontrés, de I à V (**B.D.D.T.**), auxquels on a ultérieurement ajouté un type particulier, numéroté VI (**figure. IV-4**). Les six catégories constituent la classification de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), elles sont représentées sur la figure IV-4.

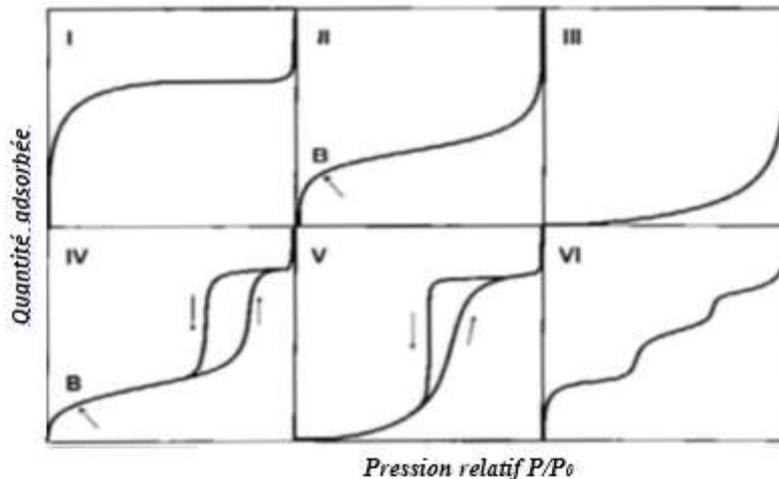


Figure. IV- 4 : Les six types d'isotherme d'adsorption d'après la classification B.D.D.T.

- L'isotherme de **type I** ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbons actifs ou tamis moléculaires), où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique à une ou deux couches de molécules (maximum quatre couches).
- Les isothermes de **type II et III** sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides **non poreux** ou **à larges pores** pour lesquels l'attraction par l'adsorbant est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules d'adsorbat. Dans ce cas, les molécules se rassemblent à la surface pour former des pellicules dont l'épaisseur augmente lorsque la pression d'équilibre approche de la tension de vapeur saturante. Pour le **type III**, l'attraction faible mais suffisante entre l'adsorbant et les molécules adsorbées pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface.
- Les **types IV et V** comportent une boucle d'hystérésis, c'est à dire que les courbes obtenues en étudiant l'adsorption par recouvrement croissant sont différentes de celles obtenues par recouvrement décroissant autrement dit lorsque les pressions d'équilibre sont différentes

lors de l'adsorption et la désorption. Elles apparaissent pour des **solides mésoporeux** (taille des pores comprise entre 25 et 500 Å) alors que l'adsorption sur des **solides microporeux** (taille des pores inférieure à 25 Å) se traduit par des isothermes de **type I**; l'isotherme de **type VI** en escalier reste un cas particulier: elle est obtenue quand un grand nombre de sites d'adsorption ont la même énergie. C'est le cas de l'adsorption de H₂O sur MgO.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

Pour chaque couple adsorbat-adsorbant étudié, l'obtention d'une isotherme d'adsorption va ainsi nous permettre d'obtenir des informations sur l'interaction adsorbat-adsorbant et sur la microstructure du solide. De plus, la mise en équation des isothermes va permettre d'atteindre des grandeurs thermodynamiques ainsi que la surface spécifique développée par le solide.

Les cinq types de courbes peuvent être obtenus avec le même adsorbat, le facteur variable étant la structure de l'adsorbant. *C'est ainsi que l'on peut préparer des gels de silice de qualités très différentes qui donnent avec la vapeur d'eau des isothermes pouvant s'apparenter avec l'une de ces types d'isothermes.*

IV5.2. Principe de l'adsorption physique

Pour qu'il y ait adsorption, les molécules de gaz doivent bien sûr arriver jusqu'à la surface, ce qui se traduit par de la diffusion au sein du milieu poreux pour atteindre les pores à cœur (fig. IV- 5a). Cette considération basique limite la taille des échantillons pour un temps de diffusion donné.

L'adsorption physique, ne fait intervenir que la pression relative P_+ (rapport entre la pression du gaz P et la pression de vapeur saturante P_0). Ce rapport est utilisé pour la mesure de taille des pores.

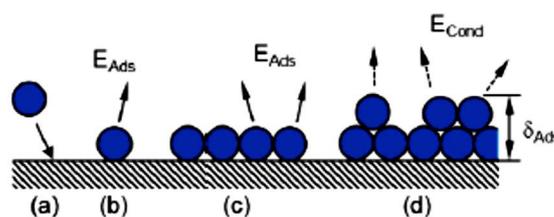


Figure. IV- 5: a-Diffusion à proximité de la surface ; b-Adsorption sur sites isolés ; c- Adsorption monocouche ; d-Adsorption multicouche.

Si $P/P_0 \ll 1$, le gaz s'accroche à l'adsorbant sur des sites ponctuels. Simultanément, l'adsorbat cède son énergie d'adsorption E_{Ads} (fig. IV- 5b). Tant que la pression n'atteint pas une valeur critique, représentée par le point B sur les courbes II et IV (fig. IV-6), ou exceptionnellement $P_+ = 1$. Sur la courbe I de la même figure, le gaz continue de s'adsorber sur la matrice, jusqu'à former une monocouche atomique uniforme compacte (fig. IV-6.I). Le modèle de Langmuir est alors applicable. Cet état permet uniquement de déterminer la surface interne spécifique.

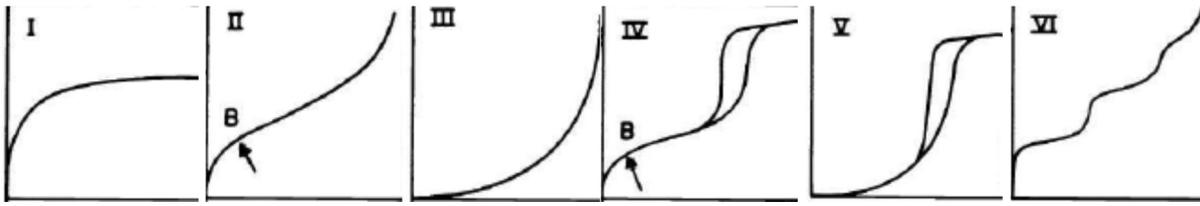


Figure. IV- 6: Classification des courbes d'adsorption/désorption, d'après l'IUPAC

Lorsque la pression se rapproche de la pression de vapeur saturante, le dépôt de gaz devient multicouche hétérogène (fig. IV- 5d).

La transition entre les deux régimes ($P_+ > 1$ et $P_+ \leq 1$) est également caractérisée par la libération d'une énergie beaucoup plus grande pour la formation de la première couche que pour les suivantes. C'est sur ce point de transition que V_{mono} est déterminé. Comme pour l'adsorption monocouche, V_{Ads} est déterminé par pesée. Quant à l'épaisseur de la couche adsorbée δ_{Ads} , de nombreuses méthodes permettent de l'obtenir. Lorsqu'il n'y a que quatre à cinq couches, il est envisageable d'utiliser la formule de Langmuir.

Il existe par ailleurs les méthodes empiriques d'Hasley, Harkins et Jura, Jaroniec et. al., ou encore de Broekhoff de Boer, parmi lesquelles il faut choisir selon la forme de la courbe d'adsorption. D'une manière pratique, l'épaisseur de la couche est limitée par la taille des pores.

IV5.3. Interprétation théorique des isothermes

Diverses équations ont été proposées pour définir la relation existant entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber. Nous allons donc présenter la mise en équation de ce type d'isotherme qui permet d'obtenir *la surface spécifique* mais aussi *l'énergie moyenne d'adsorption*.

a. Isotherme de LANGMUIR, couche monomoléculaire

Langmuir (1916) a proposé un modèle cinétique de processus d'adsorption dans lequel chaque molécule s'adsorbe sur un site bien défini avec une énergie indépendante du recouvrement. Dans ce modèle, Langmuir a considéré que le taux de recouvrement ne pouvait excéder l'unité, soit une monocouche. Plus tard, le phénomène d'adsorption étendu aux couches supérieures (soit $\theta > 1$) a été admis comme un cas plus général et le recouvrement monocouche s'est révélé comme un cas particulier. Cette théorie repose sur plusieurs hypothèses :

- ⇒ Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- ⇒ Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- ⇒ Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.



Figure. IV- 7 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

Soient S la surface réelle du solide (Ce n'est pas la surface apparente du solide, mais bien celle du solide y inclus les surfaces des cavités) et θ la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé (c'est-à-dire à $(1 - \theta).S$) et à la pression du gaz (plus celle-ci est élevée, plus la vitesse de collision des molécules gazeuses avec le métal est importante).

$$v_{ads} = k_{ads}P(1 - \theta)S \quad \text{IV. 17}$$

La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée $\theta.S$.

$$v_{dés} = k_{dés} \theta.S \quad \text{IV. 18}$$

Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

$$\text{vitesse d'adsorption } \vec{v}_{ads} = \text{vitesse de désorption } \vec{v}_{dés}$$

$$k_{ads}(1 - \theta)S = \theta.S.k_{dés} \quad \text{IV. 19}$$

\vec{k}_{ads} et $\vec{k}_{dés}$ représentent les constantes de vitesse de sorption et de désorption. Comme dans le cas des constantes de vitesse de réaction, ils comprennent le facteur température. L'équation précédente se réarrange :

$$\frac{k_{ads}P}{k_{dés} + k_{ads}P} = \theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{IV. 20}$$

Avec b le coefficient d'adsorption = $k_{ads}/k_{dés}$ c'est une constante d'équilibre qui indique l'affinité de l'adsorbat envers la surface. Si b est important l'équilibre se déplace vers l'adsorption et vice versa.

En traçant $\theta = f(p)$, on obtient le graphe :



Figure. IV- 8 : Représentation de l'isotherme de LANGMUIR

La linéarisation de cette courbe est obtenue en représentant $1/\theta$ en fonction de $1/P$, sachant que θ qui n'est autre que la fraction de la surface occupée S' sur S la surface totale. On en déduit :

$$\frac{S'}{S} = \theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{IV. 21}$$

$$D'o\grave{u} \quad \frac{1}{\theta} = \frac{S}{S'} = 1 + \frac{1}{bP} \quad \text{IV. 22}$$

En multipliant par P et en divisant par S l'équation (Eq.IV-22), on obtient :

$$\frac{P}{S'} = \frac{P}{S} + \frac{1}{bS} \quad \text{IV. 23}$$

La fonction $P/S' = f(P)$ est également une droite d'origine $1/(bS)$ et de pente $1/S$

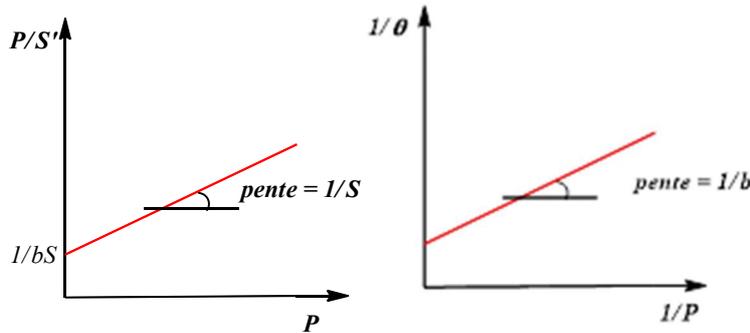


Figure. IV- 9 : Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR

L'étude de l'équation (IV-21) indique deux cas extrême à considérer:

- Si $bP \approx 0$: La quantité adsorbée dépendant de la pression partielle, cette situation se produit lorsque la pression du gaz $P \approx 0$. L'affinité du gaz vers le solide est très faible. L'équation IV-21 redevient :

$$\theta = bP \quad \text{IV. 24}$$

Ou b représente la pente à l'origine de la courbe $\theta = f(P)$: Figure.IV-8.

- Si au contraire, Si $bP \gg 0$: L'équation IV-21 donne ;

$$\theta = \frac{bP}{bP} = 1 \quad \text{IV. 25}$$

Dans ce cas les molécules adsorbées du gaz ont recouvert toute la surface formant une monocouche. Cette situation se produit lorsque $P \gg 0$ proche de la pression de vapeur du gaz ; et indique que $b \gg 0$, il y a une forte affinité du gaz vers le solide.

On peut déterminer la valeur de la pression $P_{1/2}$ à laquelle la moitié de la surface du solide est occupée par une monocouche de molécules de gaz.

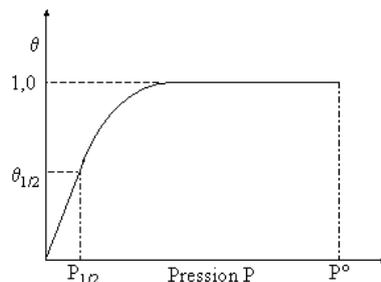


Figure. IV- 10: Variation de la fraction de la surface occupée en fonction de la pression.

b. Isotherme de LANGMUIR, cas de plusieurs gaz adsorbés

Dans le cas où il y a plus d'un gaz qui peut s'adsorber sur le même solide, la théorie de Langmuir peut aussi être appliquée. Considérons le cas où l'adsorption donne lieu à une compétition entre un gaz **A**, de coefficient d'adsorption K_A et un gaz **B**, de coefficient d'adsorption K_B .

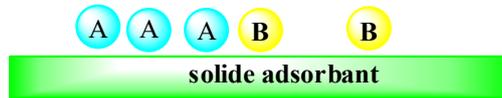


Figure. IV- 11 : Isotherme de LANGMUIR, cas de deux gaz A et B adsorbés

Dans le cas de l'adsorption concurrente de deux gaz sur une même surface solide, on peut poser :

θ_A = fraction de la surface unitaire recouverte par le composé A

θ_B = fraction de la surface unitaire recouverte par le composé B

θ = fraction de la surface unitaire non recouverte (libre).

On a bien sûr : $\theta = 1 - (\theta_A + \theta_B)$

À l'équilibre, on a :

Vitesse d'adsorption de A = Vitesse de désorption de A

$$v_{ads}^A = k_{ads}^A \theta \cdot P_A = k_{ads}^A (1 - [\theta_A + \theta_B]) P_A \quad \text{IV. 26}$$

$$v_{dés}^A = k_{dés}^A \theta_A \quad \text{IV. 27}$$

Ce qui donne :

$$k_{ads}^A (1 - [\theta_A + \theta_B]) P_A = k_{dés}^A \theta_A \quad \text{IV. 28}$$

De cette équation on obtient :

$$\frac{\theta_A}{1 - (\theta_A + \theta_B)} = \frac{k_{ads}^A}{k_{dés}^A} P_A = b_A P_A \quad \text{IV. 29}$$

De même façon, on peut trouver :

$$\frac{\theta_B}{1 - (\theta_A + \theta_B)} = \frac{k_{ads}^B}{k_{dés}^B} P_B = b_B P_B \quad \text{IV. 30}$$

À partir de ces deux équations, on a :

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{b_A P_A}{b_B P_B} \quad \text{IV. 31}$$

À partir de cette dernière équation, on trouve respectivement pour les deux équations qui suivent :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{et} \quad \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{IV. 32}$$

Lorsque le produit $b_B.P_B$ est petit devant le produit $b_A.P_A$, la première de ces deux équations se réduit à celle générale déjà vue : équation [IV – 16].

Il en est de même pour la seconde équation quand une situation analogue (le produit $b_A.P_A$ est petit devant le produit $b_B.P_B$).

L'extension de l'équation d'état de Langmuir peut aussi être faite pour un mélange de plusieurs gaz, A, B, C, ... Dans ce cas, la fraction de surface unitaire recouverte par n'importe lequel des gaz I, θ_I , est donnée par :

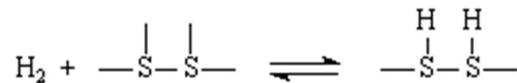
$$\theta_I = \frac{b_I P_I}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad \text{IV. 33}$$

La présence de chacun des gaz se traduit donc par l'apparition d'un terme, qui lui correspond, au dénominateur des expressions représentant les fractions de recouvrement de chacun d'eux. Il en résulte que la fraction couverte par un gaz donné se trouve réduite par l'action des autres gaz. Aux **pressions élevées** ou **en phase liquide**, la saturation de la surface est pratiquement complète. Dans ce cas, la fraction de la surface couverte par chacun des gaz s'exprime alors par :

$$\theta_I = \frac{b_I P_I}{\sum_i b_i P_i} \quad \text{IV. 34}$$

Comme la phase adsorbée joue un rôle d'intermédiaire en catalyse hétérogène, l'équation d'état de Langmuir, représentant la fraction de surface couverte par cette phase, θ_I , prend une très grande place dans la formulation cinétique du phénomène de catalyse.

Il arrive parfois que le processus d'adsorption s'accompagne de la dissociation en surface de la molécule adsorbée. Par exemple, il a été montré que l'adsorption de l'hydrogène, sur plusieurs métaux, se fait par l'adsorption d'atomes d'hydrogène, dont chacun occupe alors un site d'adsorption :



Le processus d'adsorption doit alors être considéré comme une réaction entre la molécule de gaz et deux sites d'adsorption. La vitesse d'adsorption est ainsi donnée par :

$$\text{Vitesse d'adsorption } v_{ads} = k_{ads} P_A (1 - \theta_A)^2$$

$$\text{alors que Vitesse de désorption } v_{dés} = k_{dés} \theta_A^2$$

À l'équilibre, on trouve :

$$\text{Vitesse d'adsorption} = \text{Vitesse de désorption}$$

D'où et d'après l'équation (IV – 29) :

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A} = \sqrt{\frac{k_{ads}.P}{k_{dés}}} = \sqrt{b_A P_A} \quad \text{IV. 35}$$

ce qui donne :

$$\theta_A = \frac{(b_A P_A)^{1/2}}{1 + (b_A P_A)^{1/2}} \quad \text{IV. 36}$$

Quand la pression est suffisamment faible, ou quand le gaz est peu adsorbé :

$$(b_A P_A)^{1/2} \ll 1$$

On trouve alors :

$$\theta_A = (b_A P_A)^{1/2} \quad \text{IV. 37}$$

La fraction de la surface recouverte par le gaz adsorbé est alors proportionnelle à $P_A^{1/2}$. Par contre, quand la pression est grande, ou quand le gaz est fortement adsorbé :

$$(b_A P_A)^{1/2} \gg 1$$

On montre que :

$$\theta = \frac{1}{(b_A P_A)^{1/2}} \quad \text{IV. 38}$$

La fraction de la surface non couverte est alors inversement proportionnelle à $P_A^{1/2}$.

c. Isotherme B. E. T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'isotherme de Langmuir caractérise une adsorption en couche monomoléculaire. Pourtant, dans bien des cas réels l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide conduit à la formation de multicouches, plus au moins régulières. De plus, la surface d'un solide est loin d'être uniformément plate ; pour décrire de telles situations, les physicochimistes Stephen Brunauer, Paul H Emmett et Edward Teller ont développé un modèle en 1938, connu sous le nom d'isotherme **BET**. L'hypothèse de cette isotherme repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées : figure IV-9.

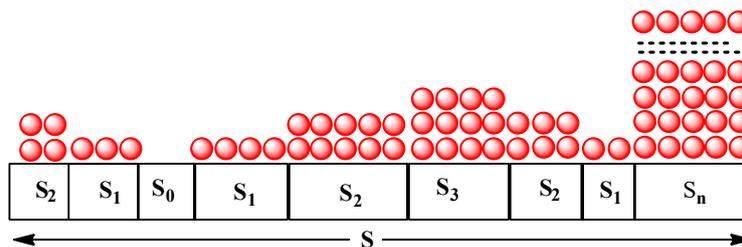


Figure. IV- 12 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Posons :

S_0 la portion de surface inoccupée du solide

S_1 la portion de surface occupée par une couche d'adsorbat

S_2 la portion de surface occupée par deux couches d'adsorbat.

S_i la portion de surface occupée par i couches d'adsorbat

S_n la portion de surface occupée par n couches d'adsorbat . . .

Sur chaque couche, il y a équilibre dynamique entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent. On peut donc, sur chaque couche à l'équilibre, admettre que la surface demeure constante. Par exemple, la couche **d'ordre 2 se forme** par :

- par **sorption** sur la couche d'ordre **un** + la **désorption** de la couche d'ordre 3.

La **disparition** de cette couche **d'ordre 2** se fait par :

- désorption de cette couche + la formation de la troisième couche.

Soit,

- sur la couche d'ordre zéro $k_1^{dés} S_1 = k_1^{ads} S_0 P$

A ce stade, l'hypothèse **BET** postule que seule **la première couche** correspond véritablement à une **adsorption gaz-solide** ;

$$S_1 = \frac{k_1^{ads}}{k_1^{dés}} P S_0 = b_1 P S_0 \quad \text{IV. 39}$$

Avec : $\frac{k_1^{ads}}{k_1^{dés}} = b_1$; le coefficient d'adsorption sur la couche **d'ordre 0**.

- Pour toutes les autres couches, l'**adsorption** est de facto une **condensation de gaz en liquide** et la **désorption** s'apparente à **une évaporation**. Autrement dit, à partir de $i = 2$ et pour $i > 1$, il s'agit toujours d'une condensation de molécules du gaz sur les mêmes molécules et non sur la surface du solide. Cette équilibre condensation-évaporation est caractérisé par la constante d'équilibre **b**. Ainsi, on peut écrire :

$$k_1^{ads} S_0 P + k_2^{dés} S_2 = k_1^{dés} S_1 + k_2^{ads} S_1 P \quad \text{sur la couche d'ordre 1}$$

$$k_2^{ads} S_1 P + k_3^{dés} S_3 = k_2^{dés} S_2 + k_3^{ads} S_2 P \quad \text{sur la couche d'ordre 2}$$

En comparant les deux premières équations d'équilibre, on obtient :

$$k_2^{dés} S_2 = k_2^{ads} S_1 P \quad d'ou \quad S_2 = \frac{k_2^{ads}}{k_2^{dés}} S_1 P = b S_1 P$$

En généralisant,

$$S_i = \frac{k_i^{ads}}{k_i^{dés}} S_{i-1} P = b S_{i-1} P \quad \text{IV. 40}$$

$$avec: \frac{k_2^{ads}}{k_2^{dés}} P = \frac{k_3^{ads}}{k_3^{dés}} P = \dots = \frac{k_i^{ads}}{k_i^{dés}} P = b \quad \text{IV. 41}$$

En reprenant les équations (IV-35) et (IV-36), et en posant : $bP = x$ et $b_1 P = Cx$, avec **C** constante de proportionnalité, Il vient :

$$S_1 = b_1 P S_0 = C x S_0$$

$$S_2 = b S_1 = C x^2 S_0$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1 = C x^3 S_0 \dots$$

$$S_i = x S_{i-1} = C x^i S_0 \quad \text{etc.}$$

La surface totale du solide est telle que (en la ramenant à l'unité) :

$$I = S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots S_i \dots + S_n$$

$$I = S_0 + C x S_0 + C x^2 S_0 + C x^3 S_0 + \dots C x^i S_0 \dots + \text{etc.}$$

$$I = S_0 [C x + C x^2 + C x^3 + \dots C x^i \dots + C x^n]$$

$$I = S_0 [1 + C (x + x^2 + x^3 + \dots x^i \dots + x^n)]$$

Le développement limité du polynôme $\hat{A} = x + x^2 + x^3 + \dots + x^n$ vaut $x/(1 - x)$

D'où :

$$1 = S_0 \left(1 + C \frac{x}{1-x} \right)$$

$$S_0 = \frac{1}{\left(1 + C \frac{x}{1-x} \right)} \quad \text{IV. 42}$$

Or x n'est évidemment pas accessible directement, ni d'ailleurs $S_0, S_1, S_2, \dots S_i, \dots S_n$. Soient m la masse totale de produit adsorbé et m_0 la masse de totale de produit nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche.

$$m = m_0 (0 S_0 + 1 S_1 + 2 S_2 + 3 S_3 + \dots i S_i + \dots + n S_n)$$

$$m = m_0 (C x S_0 + 2 C x^2 S_0 + 3 C x^3 S_0 + \dots i C x^i S_0 + \dots + n C x^n S_0)$$

$$m = m_0 C x S_0 (1 + 2 x + 3 x^2 + \dots + i x^{i-1} + \dots + n x^{n-1})$$

Or:

$$1 + 2 x + 3 x^2 + \dots + i x^{i-1} + \dots + n x^{n-1} = \frac{d\hat{A}}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2}$$

Donc :

$$m = C m_0 S_0 \frac{x}{(1-x)^2} = C m_0 \frac{x}{(1-x)^2} \frac{1}{\left(1 + C \frac{x}{1-x} \right)}$$

Et :

$$m = m_0 C \frac{x}{(1-x)} \left[\frac{1}{1+(C-1)x} \right] \quad \text{IV. 43}$$

Selon cette équation, lorsque x tend vers 1, m tend vers l'infini (), ceci ne peut être vrai que pour $P = P_0$ Sauf au point de liquéfaction, x est toujours inférieur à l'unité et est égal à la pression réduite du gaz.

$$x = 1, P = P_0 \text{ d'où } \frac{k_i^{\text{ads}}}{k_i^{\text{dés}}} P_0 = 1$$

$$\frac{x}{1} = \frac{\frac{k_i^{\text{ads}}}{k_i^{\text{dés}}} P}{\frac{k_1^{\text{ads}}}{k_1^{\text{dés}}} P_0} \quad \text{et} \quad x = \frac{P}{P_0}$$

$$m = m_0 C \frac{P}{(P_0 - P)} \left[\frac{1}{1 + \frac{P}{P_0}(C-1)} \right] \quad \text{IV. 44}$$

Si P est faible, x l'est aussi et devient faible devant l'unité ou si $P \ll P_0$, $x \ll 1$

$$m = m_0 C \frac{P}{P_0} \left[\frac{1}{1 + \frac{P}{P_0}(C-1)} \right] \quad \text{IV. 45}$$

En posant $A = C / P_0$ et $B = (C - 1) / P_0$

$$m = m_0 \left[\frac{AP}{1 + BP} \right]$$

On retrouve la formule de LANGMUIR. En effet, à basse pression, l'approche de B.E.T. suppose que seule la première couche est en formation. Cela correspond à l'hypothèse de LANGMUIR. Cette dernière formule est donc un cas limite de la formulation de B. E. T.

d. Autre isotherme d'adsorption

d.1. Isotherme de Freundlich

FREUNDLICH considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption Q. La densité de sites décroît exponentiellement.

La quantité adsorbée à l'équilibre s'écrit:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{IV. 46}$$

Avec :

K_f : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_f augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

n : intensité d'adsorption.

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

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

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles.

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides. Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme. En portant $\log(q_e)$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente de $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$.

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_e \quad \text{IV. 47}$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissantes, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

La figure suivante résume l'ensemble des expressions de θ_e en fonction de la pression. Les isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR s'appliquent à la partie incurvée de la courbe $\theta_e = f(P)$. Les deux asymptotes correspondent aux cas limites.

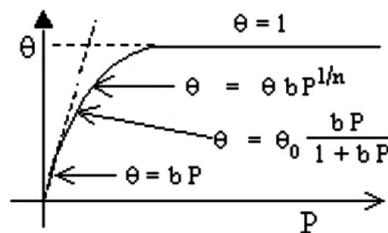


Figure. IV- 13: Représentations de LANGMUIR et de FREUNDLICH de l'adsorption.

d.2. Isotherme de Temkin

TEMKIN suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

$$-\Delta H_{ads} = \Delta H_0 (1 - \beta\theta) \quad \text{IV. 48}$$

Où ΔH_0 est l'enthalpie initiale de l'adsorption. Dans ce cas, la couverture de surface est donnée par :

$$\theta = -\frac{RT}{\beta\Delta H_0} \ln(A.P) \quad \text{IV. 49}$$

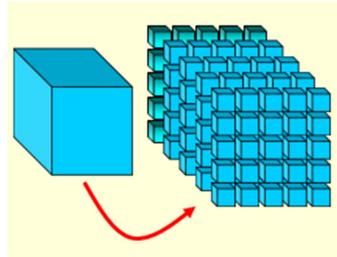
Où A et B sont les constantes liées à l'enthalpie de l'adsorption.

Il est important de souligner que bien qu'il existe des limites sur le modèle de Langmuir, c'est le modèle le plus simple mais généralement le préféré et le modèle accepté dans la cinétique hétérogène.

IV.6. Mesure des aires spécifiques

La surface spécifique désigne la surface réelle d'un objet par opposition à sa surface apparente. Appelée aussi « Aire massique » la surface spécifique représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g :

Prenant l'exemple d'une feuille de papier au format A4 de masse sa surface est : $S \approx 1250 \text{ cm}^2$. Si on la froisse en une boule de 4 cm de diamètre, sa nouvelle surface sera : $S' = 4\pi r^2 \approx 50 \text{ cm}^2$ pour la même masse. De même si on découpe un cube en 125 petits cubes identiques la surface spécifique augmente de 5 fois de sa surface initiale.



La surface spécifique est utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols, les solides finement divisés... et autres) ainsi que la capacité de rétention d'eau.

La surface spécifique renseigne essentiellement sur :

- La capacité d'adsorption des solides. Plus la valeur de la surface spécifique est élevée plus l'adsorbant est efficace.
- Des irrégularités de surface en particulier dues aux pores et autres imperfections. Ces irrégularités donnent une surface réelle toujours supérieure à la surface idéale sans imperfections.

L'application du modèle BET est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique.

Soit :

- N_m : le nombre de molécules de gaz adsorbées par un gramme de solide pour former une couche monomoléculaire complète.
- σ_m : la surface occupée par une molécule de gaz, appelé aussi encombrement de la molécule adsorbée dans la couche, exprimée en \AA^2 ou en nm^2 .

La surface spécifique est alors donnée par:

$$S(m^2/g) = N_m \sigma_m 10^{-20} \quad \text{IV. 50}$$

Or N_m est relié au volume V_m nécessaire pour couvrir une monocouche complète. V_m est exprimé en cm^3 de gaz par gramme de solide et il est ramené dans des conditions normale de pression et de température.

$$N_m = \frac{V_m N_A}{V_M} \quad \text{IV. 51}$$

Avec

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

D'où

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{V_m \sigma_m}{V_M} \quad \text{IV. 52}$$

Adsorbat	T adsorption (K)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	σ_m (nm ²)
N ₂	77	0.808	0.162
Ar	77-87	1.4	0.141
Kr	77	1.207	0.208
O ₂	77	1.14	0.141
CO ₂	195-273	1.18	0.163
n-C ₄ H ₁₀	273	0.601	0.321

Tableau. IV. 1 : quelques valeurs σ_m de selon les différents gaz utilisés.

Par conséquent, la détermination de la surface spécifique revient à déterminer V_m .

L'isotherme BET ;

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

peut se mettre sous la forme:

$$\frac{P}{(P_0 - P)m} = \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{C m_0} \quad \text{IV. 53}$$

En traçant le graphe : $\frac{P}{(P_0 - P)m} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$; on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est : $1 / C m_0$; et de pente : $C - 1 / C m_0$

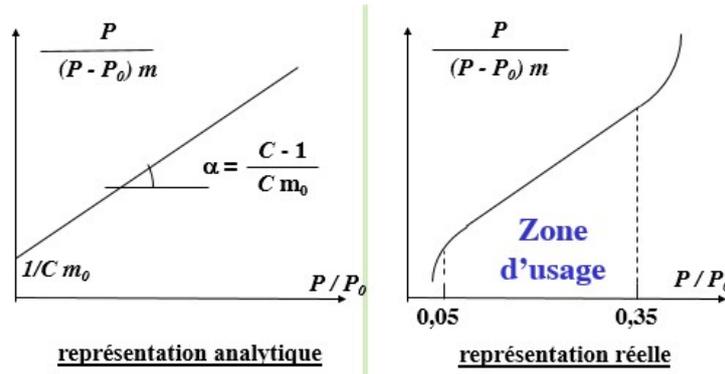


Figure IV-14 : Représentations linéaire et réelle de l'isotherme de B. E. T.

En réalité, on obtient généralement une bonne linéarité seulement quand la valeur de x est telle que : $0,05 < x < 0,35$. À l'aide de cette ordonnée à l'origine et de la pente, on a deux équations dont les inconnues sont C et m_0 . On peut donc atteindre la connaissance de ces deux paramètres.

La théorie de B.E.T. prévoit la possibilité d'une infinité de couches. Lorsque le solide est très poreux, il suffit parfois de quelques couches de molécules pour remplir les alvéoles. Tout se passe comme si après l'adsorption de ces quelques couches, la surface du solide se rapetissait, expliquant ainsi la courbure observée pour des valeurs de $x > 0,35$.

Il faut mentionner, puisqu'il y a proportionnalité entre la masse et le volume de gaz correspondant, que l'on peut substituer, dans les formules précédentes, m et m_0 par V et V_0 .

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{CV_0} \quad \text{IV. 54}$$

Connaissant la dimension d'une molécule, à l'aide de V , donc de sa surface, on saura déterminer l'aire spécifique de la surface du solide.

Une deuxième méthode permet de déterminer la surface spécifique, il s'agit de la méthode dite du **point B**. en exploitant le graphe de l'isotherme de type II. Ce dernier présente un point d'inflexion appelé B par convention. En ce point la courbe quitte son allure de type Langmuir et il y a inversion de la courbure.

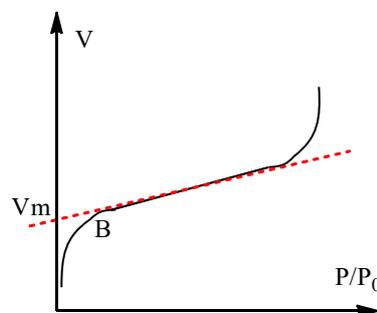


Figure IV-15 : application de la méthode du point B sur un isotherme de type II

Cette méthode se base sur la supposition qu'en ce point la couche est monomoléculaire et qu'au-delà, on trouve des multicouches.

Connaissant le V_m qui correspond au point B et l'aire spécifique σ_m , on peut aisément en déduire l'aire du catalyseur. Cependant cette méthode reste très approximative.

IV.7. Exercices d'application

Exercice IV.1

L'adsorption de l'azote à 90,1 K sur un certain solide donne les volumes suivants, ramenés aux conditions standard, adsorbés par gramme de solide aux pressions relatives indiquées :

P / P_0	0,50	0,10	0,15	0,20	0,25
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	51,3	58,8	64,0	68,9	74,2

1. En utilisant un graphe convenable, montrez que l'adsorption suit l'isotherme de Brunauer; Emmett et Teller.
2. En déduire les valeurs de V_m et de C .
3. Calculer la valeur de l'aire de surface spécifique S de l'azote sachant que la valeur de l'aire d'encombrement superficiel σ de la molécule de l'azote est égale à $0,162 \text{ nm}^2$
4. Évaluer la valeur $E_a - E_L$, où E_a et E_L (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) représentent respectivement la chaleur d'adsorption et de liquéfaction.

Exercice IV.2

On réalise une analyse basée sur l'adsorption d'azote de façon à déterminer la surface spécifique d'un échantillon de dioxyde de titane. On a appliqué la loi BET sur les valeurs de volumes adsorbés en fonction de la pression relative. Le résultat de l'application de cette loi-vous est donné à la suite.

Pression relative P/P0	Volume adsorbé V
0.0669	3.5556
0.0799	4.1175
0.1003	4.3468
0.1196	4.5479
0.1401	4.7656
0.1598	4.9213
0.1804	5.0731
0.2006	5.2192
0.2498	5.5839

Trouver les différents résultats paramètres de l'isotherme BET.

Exercice IV.3

L'adsorption du butane sur un gramme de catalyseur à 0°C donne les valeurs suivantes :

$P \text{ (mm de mercure)}$	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	187,46
$V \text{ (cm}^3\text{, TPN)}$	17,09	20,62	23,74	26,09	27,77	28,30

où P est la pression de vapeur du butane en équilibre avec le catalyseur. La surface de section d'une molécule de butane σ est estimée à $0,446 \text{ nm}^2$. À partir de ces données ($P_0(\text{butane}) = 774,4 \text{ mm de mercure}$) :

- Vérifiez graphiquement que le système obéit à la loi de B.E.T.
- Évaluez les constantes de B.E.T (C et V_0)
- Calculez la surface active "S" du catalyseur.

Exercice IV.3

En adsorbant de l'azote sur de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à 77 K (point d'ébullition d'azote liquide) à différentes pressions, on obtient les résultats suivants:

P {mmHg}	31,7	40,1	56,6	64,5	82,7	96,7	112,4	128,8	148,8	169,3
n{ $10^{14} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ }	8,31	8,53	8,9	9,03	9,53	9,58	10,15	10,45	10,81	11,18

La pression du vapeur de l'azote liquide (P_0) vaut de $759,0 \text{ mmHg}$ à cette température.

- Quel type d'isotherme est valable pour ce système.
- Calculer la ou les constante(s) de l'isotherme.
- Quelle est la surface spécifique de Al_2O_3 sachant que l'aire couverte par une molécule d'azote vaut de $16,2 \text{ \AA}^2$?

Solutions de quelques exercices

Solutions de quelques exercices

Chapitre I

Exercice 1

La chaleur de vaporisation du tétrachlorure de carbone est 29.7 kJ/mole. Divisant ce nombre par le nombre d'Avogadro on obtient:

$E_{A,b} = -29 \times 10^3 / 6.022 \times 10^{23} = -4.932 \times 10^{-20}$ J par molécule, ce qui correspond à -12 kT à la température ambiante ($kT = 4.14 \times 10^{-21}$ J à 300 K). En supposant que $Z_b = 6$, l'équation mène à une valeur de $W_{AA} = -4$ kT (ou -1.64×10^{-20} J) par interaction moléculaire de paire.

$$E_{A,b} = z_b W_{AA} / 2 \quad W_{AA} = -12 \text{ kT} \times 2 / 6 = -4 \text{ kT}$$

Exercice 2

pour le liquide 1, on a : $h_1 = \frac{2\gamma_1 \cos \theta_1}{rg\Delta\rho_1}$

et pour le liquide 2 : $h_2 = \frac{2\gamma_2 \cos \theta_2}{rg\Delta\rho_2}$

$$\Delta\rho = \rho_L - \rho_{\text{air}}$$

Pour la même ascension $h = h_1 = h_2$

$$\frac{\gamma_1 \cos \theta_1}{\Delta\rho_1} = \frac{\gamma_2 \cos \theta_2}{\Delta\rho_2}$$

D'où

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta\rho_1 \cos \theta_2}{\Delta\rho_2 \cos \theta_1}$$

Exercice.3

On a : $h = \frac{2\gamma \cos \theta}{rg\rho}$

Pour $\theta = \pi/2$; $\cos \frac{\pi}{2} = 0$; donc $h=0$ il n'y a pas d'ascension du liquide dans le tube.

Si $\theta < \pi/2$; $\cos \theta > 0$; donc $h > 0$ et le liquide monte dans le tube.

Si $\theta > \pi/2$; $\cos \frac{\pi}{2} < 0$; donc $h < 0$. Le liquide descend à un niveau plus bas dans le tube

Exercice 4

l'eau,	benzène
$h_0 = 92,3 \text{ mm}$	$h_b = 42,4 \text{ mm.}$
$\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	$\rho_b = 0,8840 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}.$
$\gamma_0 = 71,93 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}.$	$\gamma_b \text{ ???}$

On a démontré dans l'exercice I.2 que :

Pour une mouillabilité parfaite ; $\theta = 0$ d'où $\cos \theta = 1$.

Cela donne :

$$\gamma_b = \frac{\gamma_0 \rho_b h_b}{\rho_0 h_0}$$

$$\text{A.N : } \gamma_b = \frac{71,93 \cdot 10^{-3} \cdot 42,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,884}{0,9973 \cdot 92,3} = 29,29 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Exercice .5

$$\text{Solution : } \gamma = \frac{f}{2C} \beta$$

$$\gamma_{\text{eau}} = \frac{8,13 \text{ mN}}{2 \times 2\pi \times 0,8 \times 10^{-2} \text{ m}} \times \beta = 80,9 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \times \beta = 72,75 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

$$\beta = \frac{72,75}{80,9} = 0,899$$

$$\gamma_{\text{sol}} = \frac{7,5 \text{ mN}}{2 \times 2\pi \times 0,8 \times 10^{-2} \text{ m}} \times 0,899 = 67,1 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

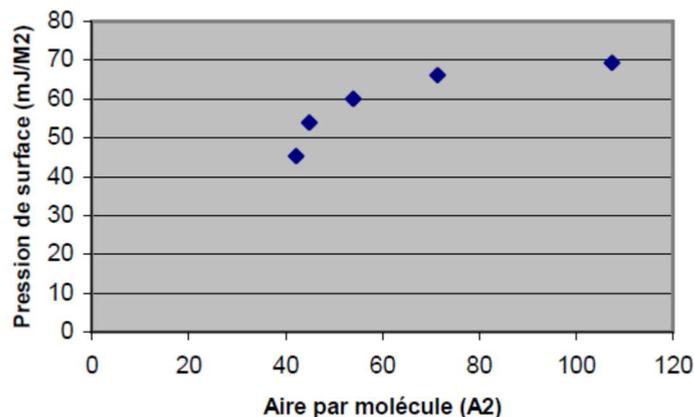
Exercice I.6

- Parce qu'à une certaine concentration de surface, les molécules saturent la surface. Les molécules supplémentaires restent en solution puisqu'il n'y a plus d'espace disponible pour elles à la surface. La tension de surface est constante puisque la nature de la surface ne change plus et les molécules dans le massique se regroupent sous forme de micelles.
- Estimation graphique de la pente de la courbe γ versus $\ln C$ à 10^{-3} M : $m \sim -4 \text{ mJ/m}^2$, $\Gamma \sim 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, aire occupée $\sim 1 \text{ nm}^2$
- Estimation graphique de la pente de la courbe γ versus $\ln C$ à 10^{-3} M : $m \sim 8 \text{ mJ/m}^2$; $\Gamma \sim 3 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, aire occupée $\sim 0,6 \text{ nm}^2$

Exercice .7

- La quantité d'excès en fonction de la concentration en SDS en utilisant l'équation d'adsorption de Gibbs.

SDS (mM)	1	0.5	0.2	0.1	0.04	0.02
Γ (mol/m ²)	2.15×10^{-6}	3.91×10^{-6}	3.70×10^{-6}	3.07×10^{-6}	2.32×10^{-6}	1.55×10^{-6}
Γ (Å ² /molécule)		42.2	44.9	54.0	71.4	107.4
γ (mN/m)	38.26	45.28	53.87	60.04	66.13	69.31

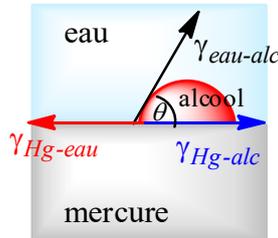


Chapitre II

Exercice I.3

a) Est-ce que l'alcool s'étale initialement à l'interface mercure-eau ?

Le mercure étant plus dense que l'eau va précipiter au fond du récipient (figure ci-dessous)



Pour étudier l'étalement un liquide dans un système à trois phases condensées (exp. Trois liquide comme : alcool-eau-mercure) il faut comparer les forces d'interactions entre le liquide à étaler (alcool) et le liquide le plus dense (mercure) caractérisé par un travail d'adhésion $W_{Hg-alcool}$, les forces d'interactions entre l'alcool et le liquide le moins dense (eau) caractérisé par le travail d'adhésion $W_{eau-alcool}$ ainsi que les forces d'interactions entre le liquide à étaler (alcool) caractérisé par le travail de cohésion $W_{alcool-alcool}$, autrement dit :

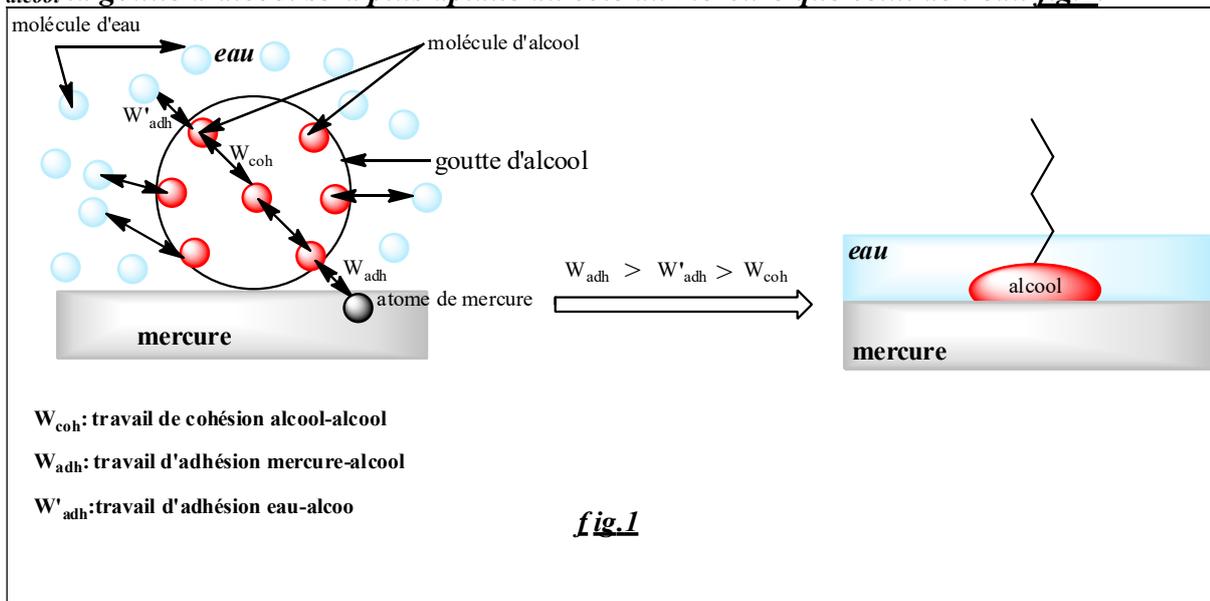
Si : $W_{adh}^{Hg-alcool} > W_{adh}^{eau-alcool} > W_{coh}^{alcool-aalcool}$ il y aura un étalement

A.N : $W_{adh}^{Hg-alcool} = (\gamma_{Hg-air} + \gamma_{alcool-air} - \gamma_{alcool-Hg}) = 476 + 28 - 348 = 156 \text{ mJ/m}^2$

$W_{adh}^{eau-alcool} = (\gamma_{eau-air} + \gamma_{alcool-air} - \gamma_{alcool-eau}) = 72 + 28 - 9 = 91 \text{ mJ/m}^2$

$W_{coh}^{alcool-aalcool} = 2 \cdot \gamma_{alcool-air} = 56 \text{ mJ/m}^2$

$W_{adh}^{Hg-alcool} > W_{adh}^{eau-alcool} > W_{coh}^{alcool-aalcool}$ L'alcool s'étale initialement à l'interface mercure-eau la goutte d'alcool va s'étirer et s'étaler par les deux liquides (eau et le mercure) pour passer d'une forme sphérique à un forme ellipsoïdale, mais du fait que $W_{adh}^{Hg-alcool}$ est supérieure à $W_{adh}^{eau-alcool}$ la goutte d'alcool sera plus aplatie du côté du mercure que celui de l'eau fig.1.



b. Si l'alcool s'étale à l'interface mercure-eau, comment les molécules d'alcool s'orientent ?

La tête polaire à la surface dirigée vers la phase aqueuse et la partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée) à l'extérieur de l'eau. Fig.1.

c. Est-ce que l'hexane s'étale à l'interface eau-mercure ?

Raisonnement identique à celui de la question "a".

Si : $W_{adh}^{Hg-hexane} > W_{adh}^{eau-hexane} > W_{coh}^{hexane-hexane}$ il y aura un étalement

$$A.N : W_{adh}^{Hg-hexane} = (\gamma_{Hg-air} + \gamma_{hexane-air} - \gamma_{hexane-Hg}) = 476 + 18 - 378 = 116 \text{ mJ/m}^2$$

$$W_{adh}^{eau-hexane} = (\gamma_{eau-air} + \gamma_{hexane-air} - \gamma_{hexane-eau}) = 72 + 18 - 50 = 40 \text{ mJ/m}^2$$

$$W_{coh}^{hexane-hexane} = 2 \cdot \gamma_{hexane-air} = 36 \text{ mJ/m}^2$$

$$W_{adh}^{Hg-hexane} > W_{adh}^{eau-hexane} > W_{coh}^{hexane-hexane}$$

l'hexane s'étale initialement à l'interface mercure-eau

d. Est-ce que l'eau s'étale sur le mercure ?

$$S = [W_{adh}(eau-Hg)] - [W_{coh}(eau-eau)]$$

$$S = [\gamma_{Hg-air} + \gamma_{eau-air} - \gamma_{eau-Hg}] - 2\gamma_{eau-air} = \gamma_{Hg-air} - \gamma_{eau-air} - \gamma_{eau-Hg}$$

$$A.N : S = 476 - 72 - 375 = 29 \text{ mN/m} > 0 \text{ l'eau s'étale sur le mercure}$$

e. Est-ce que le mercure s'étale sur l'eau ?

$$S = [W_{adh}(eau-Hg)] - [W_{coh}(Hg-Hg)]$$

$$S = [\gamma_{Hg-air} + \gamma_{eau-air} - \gamma_{eau-Hg}] - 2\gamma_{Hg-air} = \gamma_{eau-air} - \gamma_{eau-Hg} - \gamma_{Hg-air}$$

$$A.N : S = 72 - 375 - 476 = -779 \text{ mN/m} < 0 \text{ le mercure ne pas s'étale sur l'eau}$$

f. Sur l'hexane

$$S = [W_{adh}(hexane-Hg)] - [W_{coh}(Hg-Hg)]$$

$$S = [\gamma_{Hg-air} + \gamma_{hexane-air} - \gamma_{hexane-Hg}] - 2\gamma_{Hg-air} = \gamma_{hexane-air} - \gamma_{hexane-Hg} - \gamma_{Hg-air}$$

$$A.N : S = 18 - 378 - 476 = -846 \text{ mN/m} < 0 \text{ le mercure ne pas s'étale sur l'hexane}$$

Exercice 4

a) Expliquez pourquoi la tension de surface atteint une valeur optimale (ou un plateau)

Réponse :

Parce qu'à une certaine concentration de surface, les molécules saturant la surface. Les molécules supplémentaires restent en solution puisqu'il n'y a plus d'espace disponible pour elles à la surface. La tension de surface est constante puisque la nature de la surface ne change plus et les molécules dans le massique se regroupent sous forme de micelles.

b) Estimez l'excès de surface et l'aire occupée par molécule pour une concentration de 10^{-3}

M.

La courbe $\gamma = f(\ln C)$

Estimation graphique de la pente de la courbe $\gamma = f(\ln C)$ à 10^{-3} M :

$$\Delta\gamma \sim -4 \text{ mJ/m}^2, \Delta \ln C \sim 0.7 \text{ mol/m}^2$$

$$\Gamma \sim 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\text{Aire occupée} \sim 1 \text{ nm}^2$$

Chapitre III

Exercice 1

La masse molaire du SDS est donnée : 288 g.mol^{-1}

La masse molaire des micelles est de 17 kg.mol^{-1}

1. Le nombre d'ions par micelle est donc : $n = 17000/288 = 59$

Remarque : la masse molaire donnée est celle du SDS, or les micelles sont formées de l'ion dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ seul, sans l'ion sodium Na^+ . Il faudrait donc, en toute rigueur, décomposer de la masse molaire du sodium de la masse molaire du SDS pour obtenir celle des ions dodécylsulfate uniquement ($288 - 23 = 265$).

On trouve alors $17000/265 = 64$ ions dans la micelle. Ceci n'est pas une erreur d'énoncé puisque la question, de la manière dont elle est posée, appelle un calcul d'ordre de grandeur et pas le calcul d'un nombre exact.

2. Détermination de la concentration micellaire critique du SDS

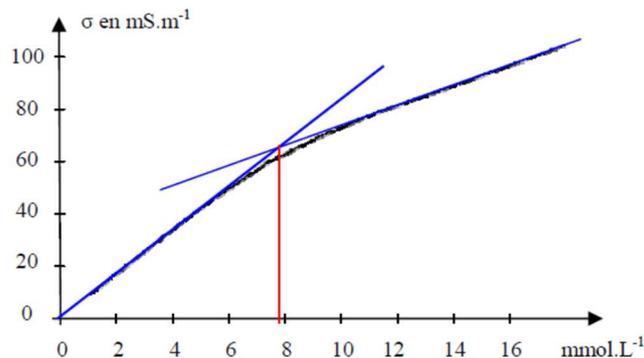
Le texte nous indique qu'on introduit dans un bécher 75 mL d'eau distillée et un volume $V = 5,0$ mL de la solution de SDS à la concentration $C = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$. On fait donc un calcul de concentration par dilution :

$$C' = \frac{n}{V_T} = \frac{C \times V}{V_T} = \frac{0,040 \times 5,0}{75,0 + 5,0} = 0,040 \times \frac{5,0}{80,0} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration manquante dans le tableau est donc de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Remarque : le calcul a été fait en laissant les volumes en mL car il s'agit d'un rapport (mL/mL).

b. La courbe représentée correspond à la fonction $\sigma = f(C)$ donc la conductivité σ de la solution (mS.m^{-1}) est en ordonnée et la concentration molaire de la solution (mmol.L^{-1}) est en abscisse. Les unités sont données dans le tableau de mesures.



c. Dans une solution aqueuse, la conduction du courant est assurée par les ions. Tant que la concentration des ions n'est pas trop grande, il y a proportionnalité entre cette concentration et la capacité de la solution à conduire le courant (conductivité). On obtient donc, au départ, une portion de droite passant par l'origine. A partir d'une certaine concentration en ions dodécylsulfate, nommée concentration micellaire critique, ceux-ci forment des micelles et ne sont donc plus aussi disponibles pour conduire le courant ; Les micelles elles-mêmes sont de grosses entités peu mobiles en solution et donc participent peu au transport des charges. Il n'y a donc plus proportionnalité entre concentration des ions et conductivité de la solution, et on observe une rupture de pente (changement de coefficient directeur). L'abscisse du point où a lieu cette rupture de pente correspond à la

concentration micellaire critique (CMC), concentration limite à partir de laquelle les micelles se forment. On peut estimer graphiquement sa valeur à $CMC = 7,8 \text{ mmol. L}^{-1}$.

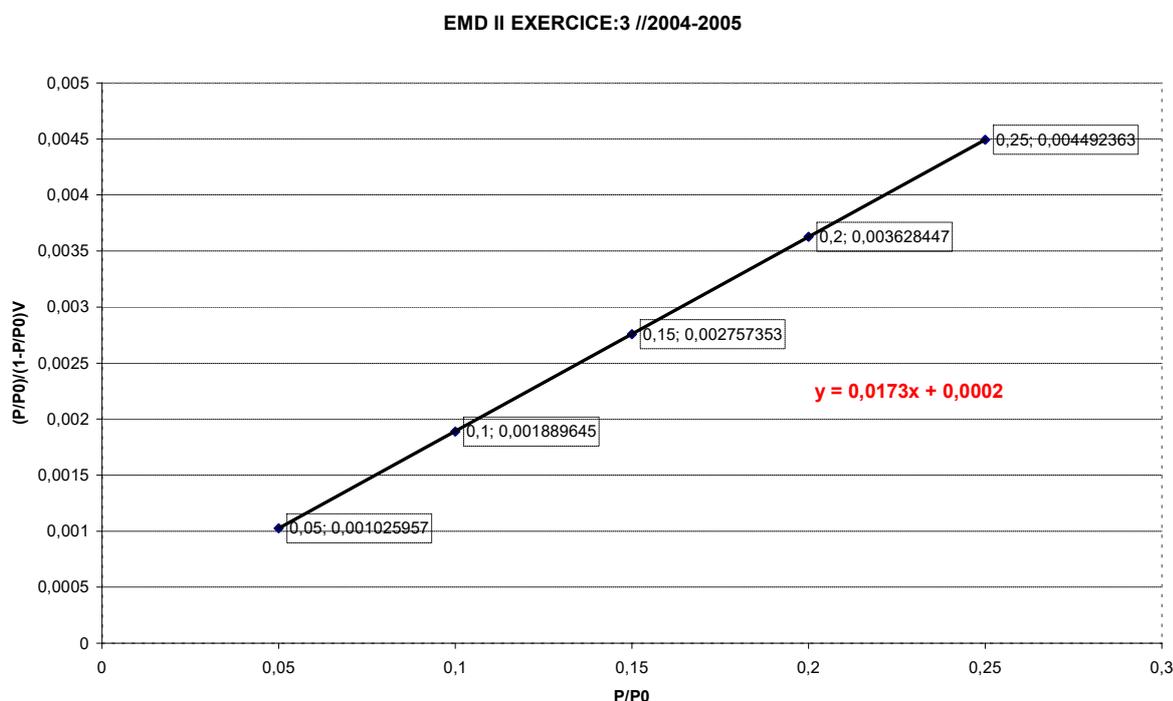
- d. La concentration massique à laquelle se forment les micelles est alors : $CMC_{\text{massique}} = CMC \times M_{\text{SDS}} = 7,8 \cdot 10^{-3} \times 288 = 2,3 \text{ g.L}^{-1}$. Si l'on verse 0,30 g de SDS dans 200 mL d'eau distillée, la concentration massique est :

$$C = 0,30 / 0,200 = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$$

La valeur est inférieure à la concentration micellaire critique donc il n'y a pas de micelles dans la solution à cette concentration.

Chapitre IV

Exercice 1



Exercice 2

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{p}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{CV_0} \Rightarrow$$

Il faut vérifier dans un premier temps que la loi BET est applicable, soit $V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)$ croît continuellement avec P/P_0 .

La loi BET étant applicable, on fait une interpolation linéaire sur l'ensemble des points donnés et

on obtient : $\frac{C-1}{V_m C} = 0,2256$ et $\frac{1}{V_m C} = 2,9 \cdot 10^{-3}$

D'où l'on déduit $C = 78,54$ et $V_m = 4,376 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$

NB : STP ici, standard temperature and pressure implique Pression = 1 atm, Température = 0 °C.

On peut ainsi calculer la surface spécifique :

$$a = \frac{V_m P}{RT} N_A \epsilon = \frac{4,376 \cdot 10^{-4} \times 101325}{8,314 \times 273} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 0,162 \cdot 10^{-18} = 19,02 \text{ m}^2/\text{g}$$

Exercice 3

L'isotherme de BET est vérifiée puisqu'on obtient une droite.

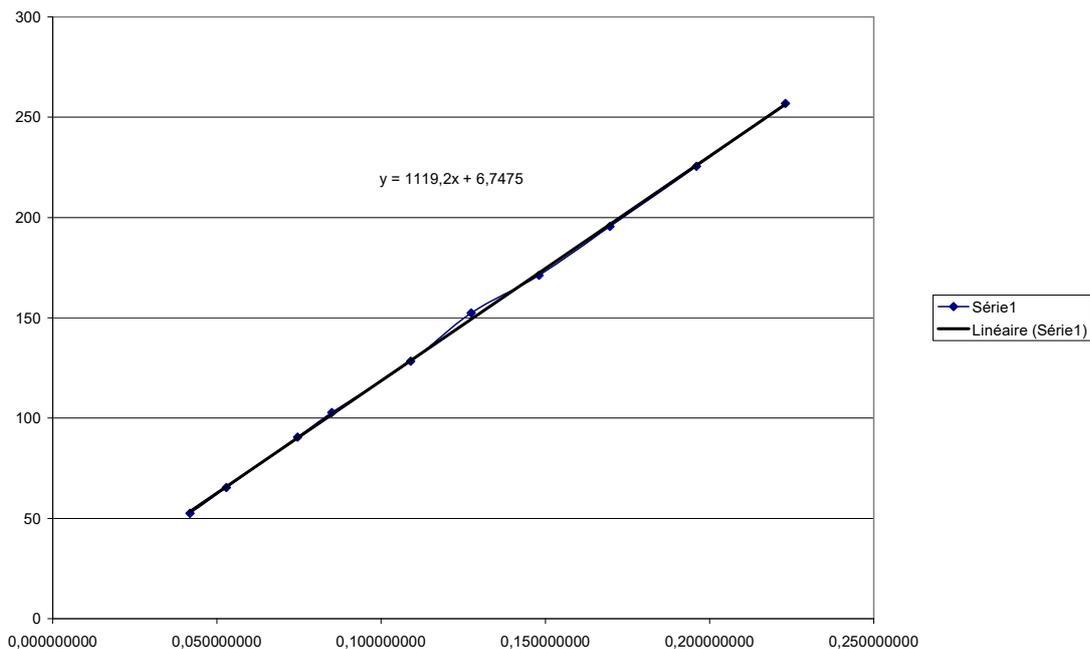
b) La pente $m = [1118,4 - 1119,2]$ et l'ordonnée à l'origine $h = [6,4189 - 6,7475]$, à partir de l'équation de l'isotherme B.E.T on a alors:

$$\frac{P}{n_m(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \frac{P}{P_0}$$

$$C = [175,23 - 166,87]$$

$$n_m = [8,9 \cdot 10^{-4} - 8,88 \cdot 10^{-4}] \text{ mol g}^{-1}$$

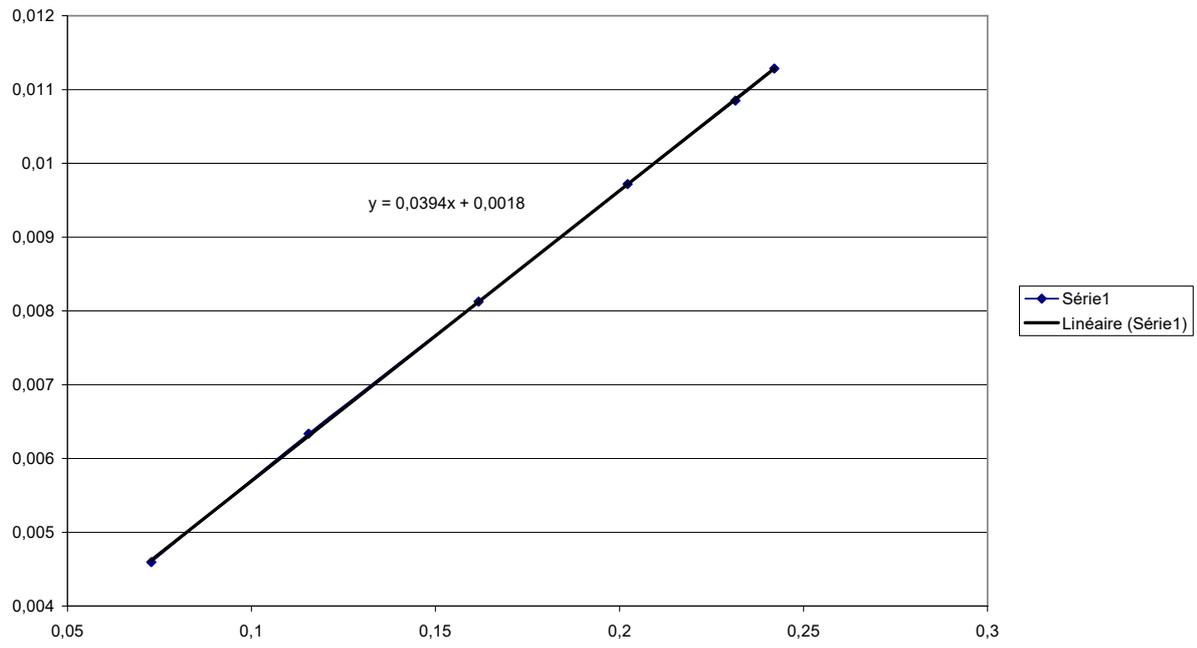
c) Sachant que l'aire couverte par une molécule d'azote vaut de $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, la surface spécifique du Al_2O_3 est: $S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma = 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} = 86,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



EXO4

C	v0	s
22,8888889	24,2718447	291,199029

DS-2004-2005



Références:

1. A.W. Adamson, in: "*Physical Chemistry of Surfaces*" (John Wiley and Sons, New York, 5th edition, 1990).
2. P. Atkins, *Chimie physique*, édition W.H. Freeman , 2001.

Martin ; ,Physical pharmacy édition Léa & Febiger 1999.

3. DEFAY R. et PRIGOGINE I ; Tension superficielle et adsorption ; Editions DESOER à LIEGE (BELGIQUE). 1951
4. Delmon, B., Introduction à la cinétique hétérogène, Édition TECHNIP, Paris, 1969; QD 501 D359.
5. Barret, P., Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
6. Perrin, R. et J.-P. Scharff, Chimie industrielle, 2 e édition, Masson, Paris, 1997.
7. Moulay, S., Bref historique des polymères, L'actualité chimique, Société française de chimie, 31-43, décembre 1999.
8. Monteil, V., La catalyse de polymérisation : repousser les limites, L'actualité chimique, Société française de chimie, 30-35, décembre 2012.