



---

**Université M'HAMED BOUGUARA DE BOUMERDES -**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

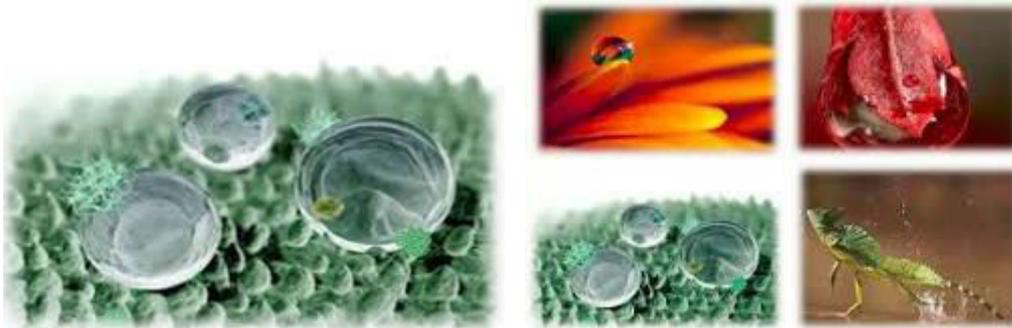
---

---

**Cours**

***Chimie de surface et catalyse***

---



Cours destiné au 3<sup>ème</sup> Année Licence Chimie Analytique (LMD)

Présenté par Dr Souad Hammadou

Laboratoire Synthèse Pétrochimique

---

## Chapitre I : Phénomènes de surface

Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis. Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides. Avant d'introduire les notions relatives aux phénomènes de surface, nous tenons à rappeler brièvement les différents états de la matière. Il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. Bien que d'autres états intermédiaires existent également comme les verres, les cristaux liquides (phase nématique et smectique). Afin d'illustrer les différentes transformations de phase, soit le diagramme de phase suivant :

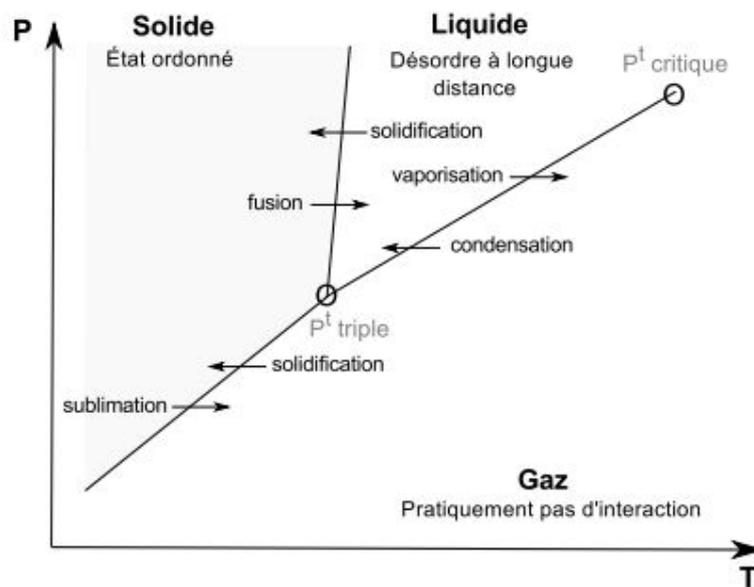


Figure 1.1: Diagramme de phase d'un corps pur

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

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

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

Les surfaces interviennent dans de nombreux domaines, jugez plutôt :

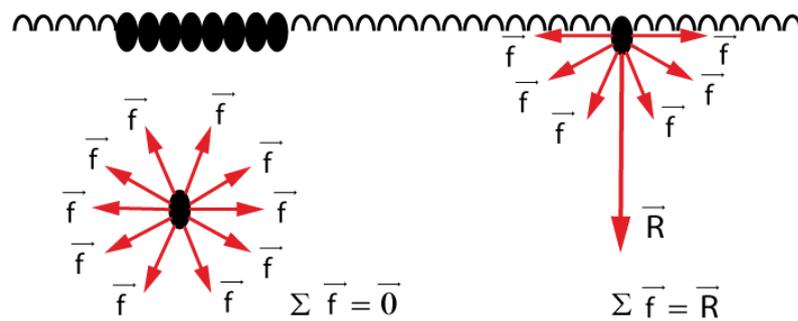
- **Les milieux divisés ou dispersés** : Dans ces milieux, la surface mise en jeu est importante relativement au volume de l'objet : les suspensions colloïdales, les milieux poreux, les émulsions, poudres, mousses . . . Les produits industriels concernés sont divers et variés : encres, peintures, agro-alimentaire, cosmétiques, béton, boues, nuages, aérosols.
- **L'électronique** : elle fait intervenir des surfaces à l'intérieur des composants, en particulier au niveau des jonctions. La miniaturisation pose également des problèmes de surface, l'importance de celles-ci augmentant quand la taille des objets diminue. En général, les problèmes majeurs apparaissent dans la recherche de surfaces solides très propres.
- **La catalyse** : Les surfaces peuvent bien entendu combler les rêves des chimistes. La catalyse en phase solide est une voie de recherche très en vogue depuis longtemps, et elle est utilisée industriellement, par exemple dans les pots d'échappement catalytiques.
- **Les matériaux** : De plus en plus, au lieu d'inventer de nouveaux matériaux, on préfère réaliser des traitements de surface sur des matériaux bien connus. Ceci pose bien entendu des problèmes d'adhésion et de couches minces.
- **Les systèmes moléculaires auto-organisés** : Ceux-ci se rencontrent particulièrement dans les milieux biologiques. Considérons par exemple des molécules amphiphiles.

## I.1. Origine des Forces de Tension superficielle

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre. Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle en moyenne. Au sein d'une phase, les molécules sont le siège de nombreuses interactions : liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes, ... etc. Ces interactions assurent la cohésion de la phase. En revanche, pour une molécule située à l'interface, la nature et l'intensité de ces interactions changent. Une molécule superficielle possède en moyenne deux fois moins de voisins qu'une molécule située au sein de la phase. Dès lors, comme montré sur la figure ci-dessous, ces molécules n'auront pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : c'est cette dissymétrie des interactions entre le volume et la surface qui donne naissance à la tension de surface. Cette couche superficielle aura tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Cette interface disposera, entre autre, d'une densité légèrement supérieure. Par ailleurs, il y'a lieu de noter que seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre 1 et 100 nm, soit quatre à cinq couches monomoléculaires. À titre indicatif, dans le cas d'une interface eau-vapeur, le temps de vie d'une molécule d'eau à l'interface est de l'ordre de 1  $\mu$ s.

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.2). 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. 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.



**Figure 1.2 :** Mise en évidence de la tension

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. En statique des fluides dans le champ de pesanteur, la surface libre d'un liquide 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. En outre, si le récipient est un tube de verre très fin (tube capillaire), nous remarquons une montée ou une descente du liquide dans le tube : c'est le phénomène d'ascension capillaire. En fait, on lève ce désaccord en introduisant des forces supplémentaires qui n'apparaissent qu'aux interfaces liquide/gaz ou liquide/solide/gaz. Ces forces s'appellent des forces de tension superficielle ou interfaciales. Elles permettent d'interpréter la forme des surfaces (gouttes par exemple) et de films liquides (bulles de savon par exemple).

L'équilibre en surface n'est que macroscopiquement apparent. Les molécules sont en agitation perpétuelle et il y a un échange continu avec le gaz situé au-dessus du liquide. Les surfaces se renouvellent ainsi plusieurs milliers de fois par seconde. Les molécules au sein du liquide et en surface n'ont pas le même environnement. Cela a plusieurs conséquences :

- Une modification des distances intermoléculaires ; Une modification de l'orientation des molécules quand elles sont anisotropes ; Une modification de la composition d'un mélange ; on dit alors qu'il y a adsorption positive ou négative d'un constituant selon qu'il est en excès ou en défaut par rapport à la composition au cœur de la phase.

✓ **Forces de Van der Waals et phénomènes de surface** : Si les phénomènes d'interface peuvent mettre en jeu tous les types de forces que l'on rencontre en physico-chimie, elles sont essentiellement de nature physique et sont désignées sous le vocable général de " forces de Van der Waals ". Il s'agit d'interactions d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles. Nous pouvons décliner les forces de Van der Waals en quatre forces particulières.

- **Forces de Keesom : effets d'orientation** : Si les molécules de la phase liquide possèdent un dipôle permanent (alcool, eau...), une interaction entre les dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  situés à une distance  $r$  s'établit. En l'absence de contrainte extérieure, les dipôles s'alignent pour minimiser l'énergie. Du point de vue de l'électrostatique, l'énergie potentielle s'écrit :

$$U_{12} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}$$

En réalité, sous l'influence de l'énergie d'agitation thermique, ils ont tendance à se désaligner en accord avec la statistique de Boltzmann.

$$U_E = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \frac{1}{kT}$$

- **Forces de Debye** : Debye eut l'idée d'ajouter aux forces de Keesom celles dues aux *dipôles induits*. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage. Ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent et ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires.

- **Interaction molécule polaire - molécule apolaire** : Si l'on appelle  $\mu$  le moment de la molécule polaire, l'énergie moyenne entre elle et la molécule polarisée est :

$$U_1 = -\alpha \frac{\mu^2}{r^6}$$

où  $\alpha$  représente la polarisabilité de molécule apolaire.

Ce coefficient se calcule à partir de l'équation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi n \alpha$$

où  $\epsilon$  représente la constante diélectrique relative au vide et  $n$  le nombre de moles par  $\text{cm}^3$

- **Interaction entre deux molécules polaires** : Cet effet se superpose alors aux attractions de type Keesom. Si les moments dipolaires sont  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et si les polarisabilités sont  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , l'énergie potentielle de Debye à ajouter à celle de Keesom sera :

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)$$

Soit, entre deux molécules semblables

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} 2 \alpha \mu^2$$

- ✓ **Forces de London ou forces de dispersion** : London eut l'idée de penser que les molécules non polaires pouvaient présenter à chaque instant un moment dipolaire dû aux mouvements relatifs des électrons et des noyaux. Si la molécule peut avoir en moyenne un moment dipolaire nul, à chaque instant elle présente un moment électrique agissant sur les voisines. Elle y crée ainsi des dipôles induits et des forces d'attraction.
- ✓ **Forces de répulsion** : A ces forces d'attraction il faut ajouter des forces de répulsion qui prédominent à très courte distance dès que les orbitales moléculaires tendent à s'interpénétrer.

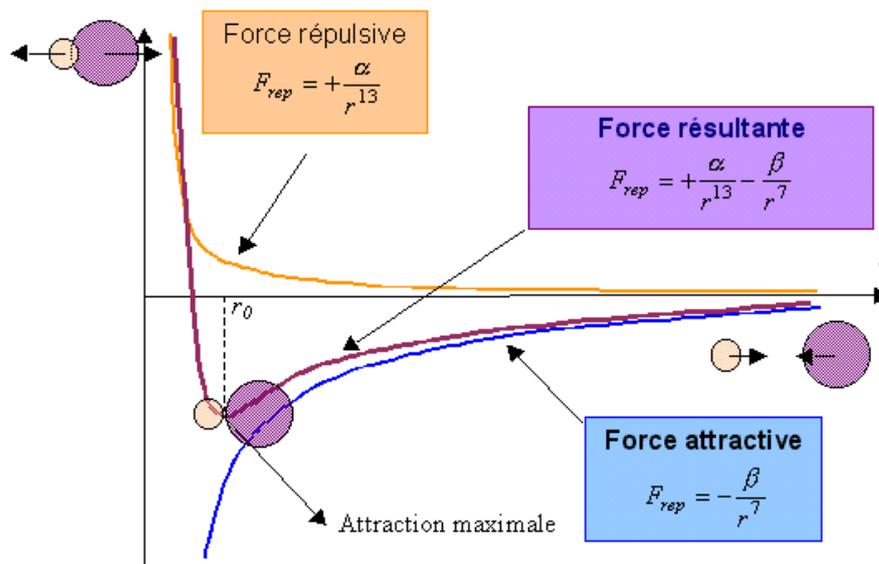
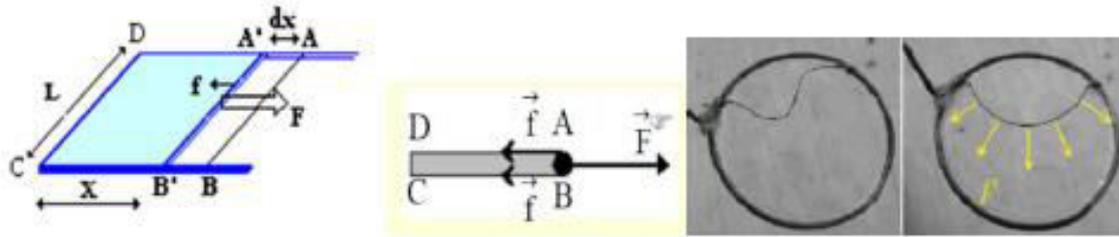


Figure 1.3: Potentiels d'interaction entre deux molécules en fonction de leur distance

On considère qu'elles sont en  $1/r^n$  avec  $n$  compris entre 10 et 16. Si on admet le modèle donné par Lennard-Jones elles seraient en  $1/r^{13}$ .

## I.2. Tension Superficielle et Energie de Surface

Considérons par exemple une lame de savon étendue sur un cadre métallique mince ABCD, dont le coté CD, de longueur  $l$ , est mobile sans frottements.



**Figure 1.4:** Model de la lame mobile en deux dimensions

Si l'on souhaite accroître la surface de lame d'un incrément  $\delta A = l \delta x$ , on doit appliquer une force  $F$  répartie sur la longueur  $l$  et qui s'oppose à la force de tension superficielle ( $fT S$ ) qui tend à contracter la surface du liquide. Ces deux forces ont la même norme et même direction mais de sens opposé. Cette force de tension superficielle ne dépend pas de l'importance de la surface considérée, elle dépend uniquement de la longueur  $L$  sur laquelle elle s'exerce. 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 :

$$F = \gamma \cdot L$$

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

$$F = 2\gamma \cdot L$$

La constante de proportionnalité  $\gamma$  est appelée tension superficielle est définie de façon statique par :  $\gamma = F/2L$

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 telle que l'ascension capillaire. On préfère donc introduire l'énergie libre de surface. Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique. On préfère donc introduire l'énergie libre de surface. Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique. D'un point de vue énergétique, augmenter la surface de la lame d'une quantité  $\delta A$ , coûtera une énergie  $\gamma \delta A$  :

$$\frac{\delta w}{\delta A} = \frac{F \delta x}{2l \delta x} = \frac{2\gamma l}{2l} = \gamma$$

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

| Systeme d'unité              | C. G. S             | S.I               |
|------------------------------|---------------------|-------------------|
| $\gamma = F/l$               | dyne/cm             | N/m               |
| $\gamma = \delta w/\delta A$ | erg/cm <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup>  |
| $\gamma = m/t^2$             | g/sec <sup>2</sup>  | Kg/s <sup>2</sup> |

Il convient de remarquer que la tension superficielle des différents liquides n'est pas la même. En effet, elle dépend de la nature des phases en présence (dans une interface liquide-gaz, la nature du gaz n'a que peu d'influence à des pressions relativement faibles), de la présence ou non des impuretés dans l'une des phases (elles abaissent généralement la tension de surface) et la température ( $\gamma$  diminue généralement quand la température augmente). Rappelant que la tension superficielle de l'eau est plus grande que celle des autres liquides (à l'exception du mercure). La plupart des liquides organiques ont des tensions superficielles comprises entre 20 et 40 dynes/cm. Par contre la tension superficielle d'un solide n'a pas de signification, cependant, des méthodes sont utilisées et donnent les tensions superficielles de ces solides et sels fondus. La tension superficielle est proportionnelle à la température de fusion, à l'intérieur d'une même famille, les métaux présentant par rapport aux sels, les tensions superficielles plus élevées. Les solutions aqueuses à différentes concentrations, conduisent à des tensions superficielles variables. La tension superficielle des solutions aqueuses décroît généralement avec la concentration de la substance organique, ce qui n'est généralement pas le cas avec des substances minérales dont les tensions superficielles augmentent avec leurs concentrations en solution. Dans le tableau ci-dessous, nous portons quelques valeurs de la tension superficielle de certains liquides dans le cas d'une interface liquide-air :

**Tableau I.1 :** Valeurs de tensions superficielles de quelques composés chimiques

| <i>Tensions superficielles</i>       | <i>ergs/cm<sup>2</sup></i> |
|--------------------------------------|----------------------------|
| <i>Eau</i>                           | <i>72,8</i>                |
| <i>Carbures saturés aliphatiques</i> | <i>17,2 à 22,5</i>         |
| <i>Benzène</i>                       | <i>28,5</i>                |
| <i>Toluène</i>                       | <i>28</i>                  |
| <i>Alcools gras</i>                  | <i>22 à 25</i>             |
| <i>Acétate d'éthyle ou d'amyle</i>   | <i>24</i>                  |
| <i>Acétone</i>                       | <i>23</i>                  |
| <i>Diéthylcétone</i>                 | <i>24</i>                  |
| <i>Glycol</i>                        | <i>46</i>                  |
| <i>Glycérine</i>                     | <i>63</i>                  |

|                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| <i>Sulfure de carbone</i>       | <i>33</i>   |
| <i>Tétrachlorure de carbone</i> | <i>26</i>   |
| <b><i>Gaz liquéfié</i></b>      |             |
| <i>Hydrogène à -253°C</i>       | <i>2,13</i> |
| <i>Azote à -196°C</i>           | <i>8,5</i>  |
| <i>Chlore à -72°C</i>           | <i>34</i>   |
| <b><i>Métaux fondus</i></b>     |             |
| <i>Etain à 230°C</i>            | <i>525</i>  |
| <i>Plomb à 335°C</i>            | <i>450</i>  |

**Tableau I.2:** Tensions interfaciales de quelques mélanges liquides

| <b><i>Interface liquide/liquide</i></b> | <b><i><math>\gamma_{\alpha\beta}</math> (dyne/Cm)</i></b> |
|---|---|
| <i>Eau-Benzène</i>                      | <i>35</i>   |
| <i>Eau-Tétrachlorure de carbone</i>     | <i>45</i>   |
| <i>Eau-Heptane</i>                      | <i>50</i>   |

### I.3. Aspect thermodynamique des phénomènes de surface

Lorsqu'on fait intervenir les phénomènes de surfaces dans l'étude thermodynamique d'un système on 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 :

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

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

$$dW = -PdV + \sum_i \gamma_i A_i$$

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

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + \gamma\Delta A$$

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

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

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

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A$$

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

$$G = f(P, T, A)$$

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

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

Par identification des Equations précédentes, il en découle que :

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

Compte tenu de cette dernière relation, on comprend que la tension superficielle se définit comme une variation, pour une pression et température données, de l'énergie libre de surface causée par l'accroissement de surface  $\delta A$ . L'évolution d'un système thermodynamique vers un état d'équilibre est conditionnée par l'inégalité  $dG < 0$ . La tension superficielle  $\gamma$  est une quantité positive, il vient alors  $dA < 0$  : traduit une tendance naturelle des surfaces à se contracter. En d'autres mots, l'interface doit nécessairement diminuer sa surface libre pour être à l'équilibre thermodynamique (pour exister). Avec un raisonnement analogue, cherchons désormais l'enthalpie superficielle (HA). Soit une transformation réversible à température et pression constantes et tenant compte de la relation de l'énergie libre :  $G = H - T S$ . La différenciation de cette relation par rapport à A conduit :

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

D'après les relations de Maxwell, nous avons :

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right) &= -\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right) \quad ; \quad \left(\frac{\delta V}{\delta A}\right) = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta P}\right) \quad ; \quad -\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right) = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right) \\
\Rightarrow \gamma &= \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} + T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{P,A} \\
\Rightarrow \left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} &= \gamma - T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{P,A} = H_A
\end{aligned}$$

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

Si plusieurs constituants sont présents dans l'ensemble du système et si leurs masses sont susceptibles de varier, les expressions des fonctions thermodynamiques précédentes doivent être complétées par un terme faisant intervenir les potentiels chimiques, à savoir :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où :

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

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:

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

On remplaçant dU :

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

À T et P et ni constants on a alors :

$$dG = \gamma dA$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma$$

A partir de cette équation 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

**Exemple 1:** Deux gouttes de mercure ( $\sigma = 490.10^{-3}$  N/m et  $d = 13,6$ ) de rayon  $r = 2,5$  mm fusionnent en une seule. Quelle est la variation de l'énergie libre au cours de cette transformation ? Commentez.

La variation de l'énergie libre au cours de cette transformation :

On a, par définition :  $\Delta W = \gamma \Delta S$

Avant la fusion :  $\Delta W_1 = \gamma (\Delta S_1 + \Delta S_2) = 2 \gamma \Delta S_1 = 2 \gamma 4\pi r^2$

Après la fusion :  $\Delta W_2 = \gamma \Delta S_2 = \gamma 4\pi R^2$

La variation de l'énergie libre est :  $\Delta W = \Delta W_2 - \Delta W_1 = 4\pi\gamma R^2 - 8\pi\gamma r^2 = 4\pi\gamma (R^2 - 2r^2)$  Pendant la transformation, le volume étant constant :

$$V_1 = V_2 \Leftrightarrow 2 \left(\frac{4}{3}\right)^3 = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \Rightarrow R = r \cdot 2^{3/2}$$

On remplace R par son expression dans l'équation 4 :  $\Delta W = 4\pi\gamma (R^2 - 2r^2) = 4\pi\gamma ((2^{3/2}r)^2 - 2r^2) = 4\pi\gamma r^2 (4^{3/2} - 2)$ .

$\gamma = 490.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ,  $r = 2,5 \text{ mm} = 2,5.10^{-3} \text{ m} \Rightarrow \Delta W = 4 * 3,14 * 490.10^{-3} * 2,5.10^{-3} * 2 * 4^{3/2} \Rightarrow \Delta W = -15,8.10^{-6} \text{ J}$ . Donc la fusion s'accompagne d'une perte en énergie libre de  $15,8 \mu\text{J}$ .

**Exemple 2 :** Calculer la variation d'énergie de Gibbs créée par l'augmentation de l'aire d'une surface de benzène de  $0,1 \text{ m}^2$  à  $25^\circ\text{C}$  sachant que la tension superficielle de ce liquide est de  $28,23 \text{ dyne/Cm}$  à cette température et que la pression du système ne varie pas.

Par définition :  $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V + \gamma\Delta A$

Où T est la température,  $\Delta S$  la variation d'entropie, P la pression,  $\Delta V$  la variation de volume,  $\gamma$  la tension superficielle et  $\Delta A$  la variation de l'aire de la surface. En tenant compte des définitions de l'enthalpie et de l'énergie de Gibbs :

$$H = U + PV \text{ et } G = H - TS$$

$$\begin{aligned} \text{Il vient : } \Delta G &= \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T = T\Delta S - P\Delta V + \gamma\Delta A + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \\ &= \gamma\Delta A + V\Delta P - S\Delta T \end{aligned}$$

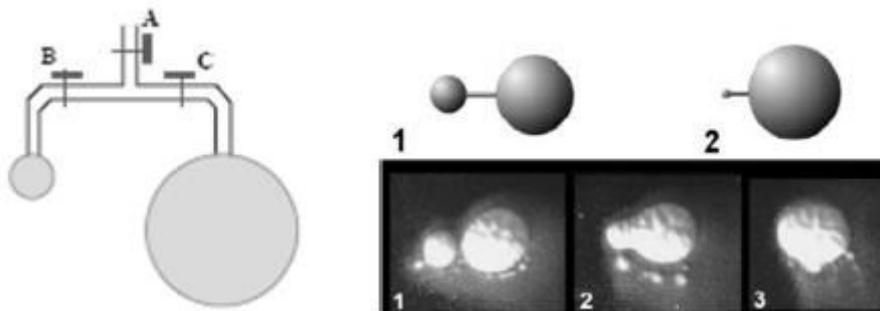
A pression et température constante, on a :

$$\Delta G = \gamma \Delta A = 28,23 \cdot 10^{-3} \text{ (J/m}^2\text{)} \cdot 0,1 \text{ (m}^2\text{)} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

En se souvenant que  $1 \text{ dyne/cm} = 1 \text{ g/S}^2 = 1 \text{ mN/m} = 10^{-3} \text{ N/m} = 10^{-3} \text{ J/m}^2$

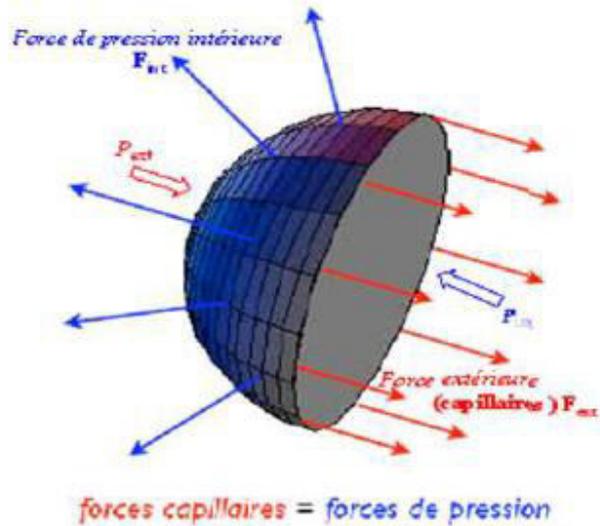
#### I.4. Equation de Young-Laplace

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 petite se vide dans la grosse. 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.



**Figure I. 5 :** L'expérience de la détente de LAPLACE la petite bulle se vide dans une grande bulle

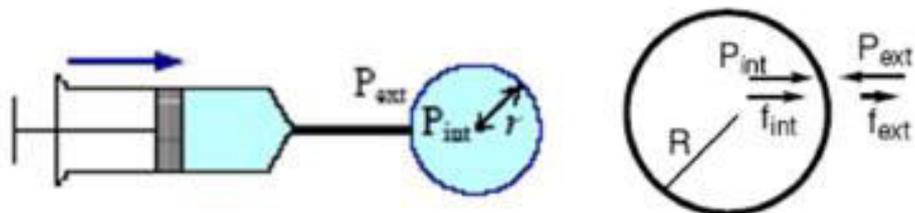
La bulle peut exister grâce aux forces de tensions superficielles qui s'exercent à sa surface. La résultante de ces forces "qu'on a déjà définie comme étant des forces d'attraction entre les molécules qui composent le film de la bulle" crée une différence de pression. Lorsque la bulle grossit, la distance entre les particules augmente donc l'intensité de la force diminue, ce qui fait diminuer la différence de pression.



**Figure I.6 :** 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.

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.7:** la différence de pression à travers l'interface de la bulle

Soit une bulle de rayon  $R$ , 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 : **(Cas d'une goutte sphérique)**

$$A = 4\pi R^2$$

$$dA = 8\pi R dR$$

En remplaçant dA par sa valeur dans l'équation de la variation de l'énergie libre :

$$dG = 8\pi\gamma R dR$$

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

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

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$dV = 4\pi R^2 dR$$

$$dW = 4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR$$

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 :

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

D'où l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

**Remarque :**

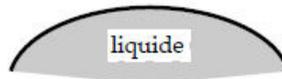
- Dans le cas d'une bulle de savon, il faut bien sûr tenir compte de la face intérieure et extérieure de la bulle (deux interfaces). Cela double la surface, donc d'autant l'énergie de surface et la surpression qui devient :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R}$$

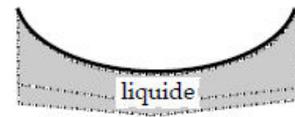
- Quand l'interface n'est pas sphérique, pour un élément de surface courbe quelconque caractérisé par deux rayons de courbures  $R_1$  et  $R_2$  :

- Courbure de Gauss:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left( \pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2} \right)$$

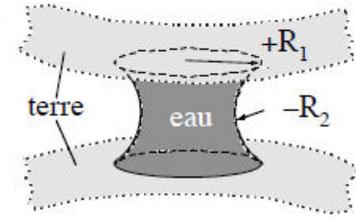


convexe:  $\Gamma > 0$

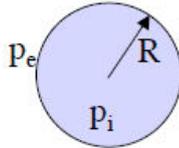


concave:  $\Gamma < 0$

- Loi de Laplace: 
$$P_i - P_e = \begin{cases} 4\gamma \Gamma & \text{membrane (2 faces)} \\ 2\gamma \Gamma & \text{surface (1 face)} \end{cases}$$

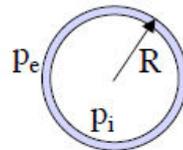


- Exemples sphériques (bulles)  
( $R_1=R_2=R$ ,  $\Gamma=\pm R$ ):



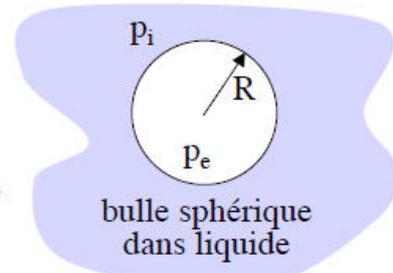
goutte sphérique dans air

$$P_i - P_e = 2\gamma\Gamma = \frac{2\gamma}{R}$$



bulle sphérique dans air

$$P_i - P_e = 4\gamma\Gamma = \frac{4\gamma}{R}$$



bulle sphérique dans liquide

$$P_i - P_e = 2\gamma\Gamma = -\frac{2\gamma}{R}$$

**Exemple :** a/Calculer la surpression à l'intérieur d'une goutte d'eau sphérique de 2mm de diamètre au contact de l'air ( $\gamma = 0.073 \text{ N/m}$ ) pour le système eau-air).

b/calculer la surpression à l'intérieur d'une bulle de savon sphérique de 4 Cm de diamètre au contact de l'eau savonneuse ( $\gamma = 0.03 \text{ N/m}$ ) pour le système eau savonneuse-air)

D'après la loi de Laplace : pour une goutte d'eau au contact de l'air

$$\Delta P = 4\gamma/r = 2 \times 73 \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 10^{-3} = 146 \text{ Pa}$$

-Pour une bulle de savon :

$$\Delta P = 2(4\gamma/r) = 2 (2 \times 30 \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 10^{-3}) = 6 \text{ Pa}$$

On constate que la pression est beaucoup plus faible dans ce cas. Ceci est dû au fait que la bulle est plus grosse mais aussi que la tension superficielle de l'eau savonneuse est plus faible que celle de l'eau.

### I.5. Équation de Kelvin

Un liquide en équilibre avec sa vapeur possède la même température, le même potentiel chimique et la même pression (pression de vapeur saturante, notée  $P_0$ ). Ceci est valable dans le cas d'une surface plane. Supposons une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur dont la forme sphérique ayant un rayon  $r$  à température constante. L'équilibre de la goutte avec sa vapeur se traduit par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases, soit :

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

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

$$\mu_i = \frac{\delta G_i}{\delta n_i} = g_i$$

En tenant compte de la relation  $\mu = H - TS$ , on a :

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

Avec,  $V_l$  et  $V_v$  sont les volumes molaires respectivement pour la phase liquide et vapeur.

Or, d'après la loi de Laplace écrite précédemment, il vient :

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

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

$$dP_l = dP_v - \frac{2\gamma}{r^2} dr \Rightarrow dP_l - dP_v = -\frac{2\gamma}{r^2} dr$$

On a :

$$dP_l = \frac{V_v \times dP_v}{V_l}$$

En considérant  $V_v \gg V_l$  :

$$V_v dP_v = -\frac{2\gamma}{r^2} V_l dr$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^P \frac{dP_v}{P_v} &= -\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \\ \implies \ln \left( \frac{P(r)}{P_0} \right) &= +\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \frac{1}{r} = +\frac{\Delta P(r) M}{RT \rho_l} \end{aligned}$$

Avec,  $M$  est la masse molaire du liquide et  $\rho_l$  sa masse volumique.  $R$  étant la constante des gaz parfaits qui vaut :  $R = 8,314 \text{ J/K mol}$ .

**Exemple :** la tension de vapeur d'eau est de 23.76 mmHg à 25°C. Calculer la tension des gouttes de  $10^{-5} \text{ Cm}$  de rayon. On donne  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ dyne/Cm}$  et  $r = 8.314 \cdot 10^7 \text{ erg mole/K}$ .

$$\ln (P/P_0) = -2\gamma_m/RT_{rp} \text{ d'où : } P_0 = P \exp (-2\gamma_m/RT_{rp}) = 23.76 \exp (-2 \times 72 \times 18 / 8.314 \times 10^7 (25+273) 10^{-5} \times 1) = 23.51 \text{ mmHg}$$

### I.6. Influence de la température sur la tension superficielle (lois de variation)

L'énergie libre de surface correspondant au travail qu'il faut fournir pour amener des molécules de l'intérieur de la masse liquide à la surface, la tension superficielle est d'autant plus élevée que l'attraction des molécules vers l'intérieur est plus forte. Avec l'augmentation de la température les molécules ont tendance à s'échapper vers la phase gazeuse, l'attraction vers l'intérieur doit donc de ce fait diminuer, quand la température s'élève, jusqu'à s'annuler à la température critique, lorsque, les deux phases liquide et gazeuse se réunissent, la surface de séparation s'évanouit.

➤ **Les formules linéaires :** Diverses formules ont été proposées. La plus simple correspond à une loi de variation linéaire :

✓ **formule d'EÖTVÖS :**

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) = \gamma_0 (1 - (T/T_c))$$

Comme la tension superficielle s'annule à la température critique  $T_c$ , il s'ensuit que le coefficient  $b$  devrait avoir pour valeur  $1/T_c$ .

Où  $T$  est exprimée en °K et dont on pourra vérifier la validité en calculant le coefficient  $\gamma$  à partir du tableau I. 3.

✓ **Formule de RAMSY et SHIELDS :**

$$\gamma = c (T_c - T - d)$$

Où  $c$  et  $d$  des constantes qui dépendent de la nature du liquide. Pour beaucoup des liquide  $d$  aurait voisine de 6.

➤ **Les formules non linéaires :** des lois non linéaires ont également proposées :

✓ **Formule de VAN DER WAALS :** développant sa théorie de la capillarité (1894), VAN DER WAALS fut conduit à l'équation :

$$\gamma = \gamma_0 (1 - (T/T_c))^{1.5}$$

✓ **Formule de FERGUSON :** l'expérience s'accorde mieux avec des formules du type :

$$\gamma = \gamma_0 (1 - (T/T_c))^n$$

Où  $n$  varie quelque peu suivant les liquides, mais voisin de 1,2 d'après des déterminations effectuées par FERGUSON (1923).

$\gamma_0$  : est une caractéristique du liquide considéré. Le tableau I.4 donne quelques valeurs de  $\gamma$  et de  $\gamma_0$  pour certains liquides.

- ✓ **Formule d'EÖTVOS** : En se basant sur des considérations d'états correspondants, la relation donnée par EÖTVOS est claquée sur l'équation d'état des gaz parfait

$$\gamma V^{2/3} = k (T_c - T)$$

Cette relation a été corrigée par RAMSAY et SHIELDS (1893) :

$$\gamma V^{2/3} = k (T_c - T - 6)$$

V : volume molaire du liquide.

La constante k fut trouvée égale en moyenne à 2,12 pour assez grand nombre de liquides, tandis que pour d'autres, comme les alcools ou les acides organiques, on trouve des valeurs nettement inférieures.

- ✓ **Formule de KATAYAMA** : la formule a été modifiée par KATAYAMA qui l'a mise sous la forme :

$$\gamma (M/D-d)^{3/8} = k T_c (1 - (T/T_c))$$

Où D la densité du liquide et d la densité de la vapeur.

- ✓ **Formule de MCLEOD (1923)** : il suppose que le rapport  $6/(D - d)^4$  doit être constant pour un liquide donné.

$$\gamma/(D - d)^4 = (kT_c)^6/M^4\gamma_0^5$$

Le principal intérêt de la relation de MCLEOD est l'application qu'en a faite SUGDEN en introduisant la notion de parachor (1924).

- ✓ **Parachor** : on suppose que le volume moléculaire total des liquides organiques étant la somme des volumes atomiques. En fait, étant donné un composé de formule AaBbCc, on considérait que le volume moléculaire total devrait être de la forme :

$$V = aV_a + bV_b + cV_c + L_1 + L_2 + L_3$$

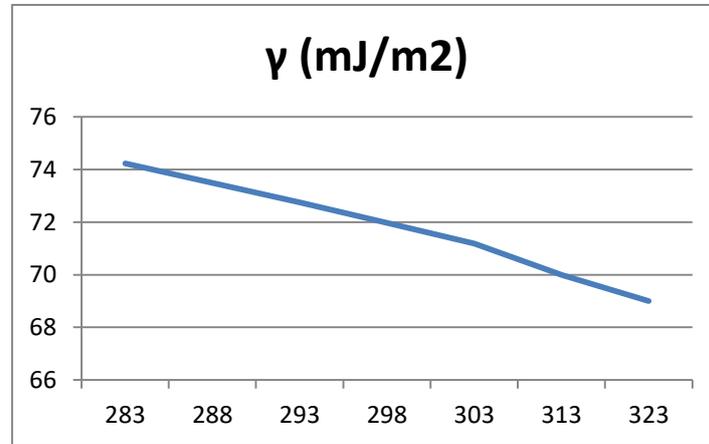
Formule dans laquelle  $V_a, V_b, V_c$  sont des termes constants caractéristiques de la nature de l'atome,  $L_1, L_2, L_3$  des termes correctifs dus à la présence de certaines caractéristiques de structure (double liaison, cycles) ou de certains groupements fonctionnels. SUGDEN montra que la relation de MCLEOD permet de comparer la somme de tous les volumes moléculaires en faisant abstraction de la température. Il appela parachor l'expression  $(M/D - d) 6^{1/4}$ . Qui, d'après la relation de MCLEOD, a même valeur pour un liquide donné à toute température.

**Exemple** : On donne les valeurs de la tension superficielle de l'eau pure en fonction de la température :

|                               |        |       |       |       |       |       |        |
|-------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| T( °C)                        | 10     | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    | 50     |
| $\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> ) | 74, 22 | 73,49 | 72,75 | 71,97 | 71,18 | 69,56 | 67, 91 |

On admettra que :  $\gamma = a + b \cdot T^n$ . Déterminer : 1-La valeur de chaque constante, que représente (-a/b)? 2-La valeur de la tension superficielle de l'eau à 0 et 273 °K et la température critique de l'eau.

Tout d'abord, il faut tracer le graphe  $\gamma = f(T)$



-L'allure du graphe obtenu est une droite, alors :  $\gamma = bt + a$  d'où  $n=1$  ;

$$b = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{T_2 - T_1} = \frac{67.97 - 74.22}{323 - 283} = -0.157$$

$$a = \gamma - bT = 74.22 + 0.157 \times 283 = 118.86$$

$$\text{donc : } \gamma = -0.157T + 118.86$$

-on  $a = \gamma - bT$ , divisant cette équation par (-b) on obtient :

$$\frac{a}{-b} = \frac{(\gamma - bT)}{-b} \leftrightarrow \frac{a}{-b} = T - \frac{\gamma}{b} \text{ c'est une température}$$

$$\gamma_{\text{eau}} = -0.157T + 118.86 = -0.157(273) + 118.86 = 75.79 \text{ mN/m.}$$

-Température critique : à la température critique  $\gamma = 0$

$$\gamma = 0 \leftrightarrow T = \frac{-a}{b} = \frac{118.86}{0.157} = 755.73 \text{ °K.}$$

### I.7. Influence de la pression sur la tension superficielle

Les mesures de KINDT (1881) ont montré que, pour de nombreux liquides usuels, la tension superficielle décroît régulièrement au fur et à mesure qu'on augmente la pression d'un gaz au-dessus d'eux, cette diminution peut atteindre 50% dans certains cas pour 150 atm. L'attraction par les molécules du gaz des molécules superficielles du liquide viendrait neutraliser dans certaine mesure l'attraction par les molécules de l'intérieur du liquide. La haute compression d'un gaz au-dessus d'un liquide non miscible au-dessus du premier. La thermodynamique conduit à prévoir que la diminution de la tension superficielle avec la pression est liée à une diminution du volume total quand on augmente la grandeur de la surface ou des surfaces de séparation entre les deux phases.

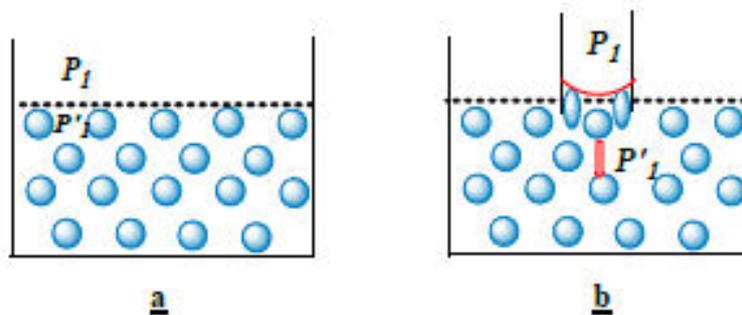
$$(\delta\gamma/\delta P)_s = (\delta V/\delta A)P$$

Si donc on pulvérise un liquide de manière à constituer un brouillard, le volume total du système, sous une pression donnée, doit diminuer si la tension superficielle décroît quand la pression augmente.

## I.8. Méthodes de mesure de la tension superficielle

### I.8.1 Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires

Lors de l'immersion d'un tube de verre capillaire dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple, on observe une ascension du liquide par rapport au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle  $\theta$  avec la paroi du tube. Il semble donc qu'il y a une force qui défie la gravité. 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), trois phénomènes sont observés: une courbure plane, une courbure concave et une courbure convexe. Les molécules du liquide au voisinage des parois internes du tube sont plus attirées par le verre qu'entre elles et celles de l'intérieur 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.8:** 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). 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  $\theta$  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 :

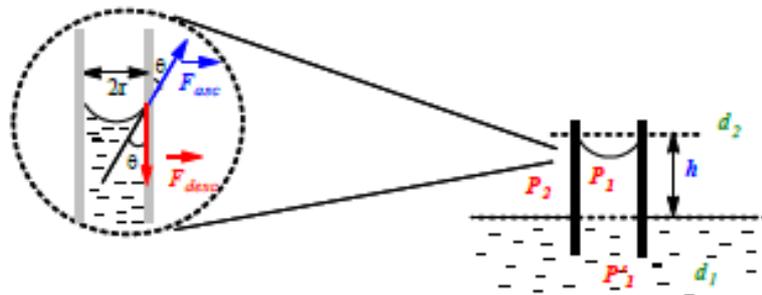
$$\gamma = \frac{f_{asc}}{c}$$

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

$$f_{asc} = 2\pi r \gamma \cos \theta$$

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 :

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



**Figure I.9 :** représentation des forces agissantes sur l'interface verre-liquide

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

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{(d_1 - d_0) g r}$$

$h$  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. 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  $\theta$  avec ces parois et d'autre part à une force descendante.

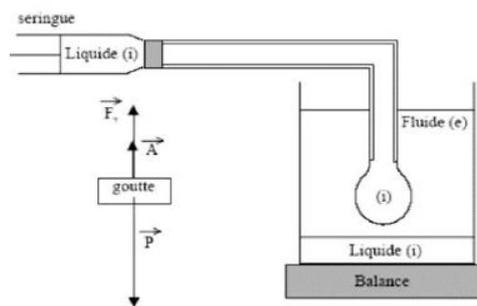
**Exemple :** L'eau à 25 °C monte dans un capillaire de 0.2 mm pour atteindre une hauteur de 7.36 cm. On suppose que l'eau mouille parfaitement le verre ( $\cos \theta=1$ ), et que la densité de l'air est négligeable. Quelle est la tension de surface de l'eau à cette température ? On donne la densité 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  $\theta$  est nul,  $\gamma = (1/2) h \rho g r$

$$\gamma = (1/2) * (7,36.10^{-2}\text{m}) * (997,1\text{Kg/m}^3) * (9.81\text{m/s}^2) * (2.10^{-4}\text{m}) = 7,2.10^{-2} \text{ Kg/s}^2 = 7, 2.10^{-2}\text{N/m}.$$

## I.8.2. Méthode du poids de la goutte

### ▪ 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. Le montage expérimental et le bilan des forces (Figure I.7) 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.10:** montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube.

A l'équilibre des forces, une première approximation :

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

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

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

En introduisant un facteur de correction, l'équation précédente devient :

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

Le tableau suivant donne les valeurs de f :

**Tableau I.3:** facteur de correction empirique f, en fonction du rapport  $V/r^3$

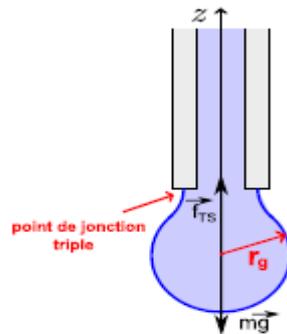
|         |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V/r^3$ | 5.0    | 4.0    | 3.0    | 2.5    | 2.0    | 1.5    | 1.25   | 1.0    |
| $F$     | 0.2530 | 0.2565 | 0.2605 | 0.2628 | 0.2648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

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

▪ **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.

Quand un liquide ayant une masse volumique  $\rho_l$  s'écoule par un tube capillaire, il a été mis en évidence que le poids des gouttes, issues du tube, est proportionnel à la tension superficielle du liquide et au rayon intérieur  $r$  du tube. Pour mettre en pratique cette loi, il suffit d'exprimer l'équilibre d'une goutte juste avant qu'elle se détache du reste du liquide remplissant le tube capillaire. La résultante des forces de tension superficielle qui s'exercent sur tout le périmètre du tube vaut :  $2\pi \gamma r$ .



**Figure 1.11:** Goutte en équilibre

La goutte est pendante, donc il existe une autre force qui contrebalance celle de la tension superficielle, soit :  $m g = 2\pi \gamma r$ . Pour un volume  $V$  d'une solution, nous avons :

$$M = V \times \rho_l = N_l \times m$$

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

$$2 \pi r \gamma_l = m g = \frac{V_l \rho_l}{N_l} \times g \implies V_l = \frac{N_l \times 2 \pi r \gamma_l}{g \rho_l}$$

Il en ressort que pour un même tube capillaire, un même volume du liquide et en prenant un liquide de tension superficielle connue, l'eau par exemple ( $\gamma_e = 72,8$  dynes=cm), on peut écrire de façon analogue :

$$V_e = \frac{N_e \times 2 \pi r \gamma_e}{g \rho_e}$$

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

On peut donc remonter à la tension superficielle inconnue  $\gamma_l$ , selon :

$$\gamma_l = \frac{\rho_l}{\rho_e} \times \frac{N_e}{N_l} \times \gamma_e$$

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

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

La tension superficielle ( $\gamma_{lv}$ ) est obtenue aussi par la relation :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\rho_e}{2\pi r} \varphi$$

$\varphi$  : facteur de correction

Le tableau suivant donne les valeurs du facteur de correction

**Tableau I.4** : facteur de correction  $\varphi$  en fonction du rapport  $R/V^{1/3}$

| $R/V^{1/3}$ | $\varphi$ | $R/V^{1/3}$ | $\varphi$ | $R/V^{1/3}$ | $\varphi$ |
|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| 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    |

**Exemple 1:** La tension superficielle d'un liquide est mesurée à l'aide d'un stalagmomètre. Lorsque l'on utilise de l'eau à 20°C ( $\rho_0 = 0.9982 \text{ g/mL}$  et  $\gamma_0 = 72,4 \text{ mN/m}$ ), on laisse tomber 40 gouttes et la masse d'eau est de 2 g. Avec de l'éthanol, on obtient 100 gouttes pour une masse d'éthanol de 1.588 g. Déterminer la tension superficielle et la masse volumique de l'éthanol à 20°C.

Pour l'eau :  $m_{\text{eau}} = m_e = N_e m_g$  d'où la masse d'une goutte d'eau

$$m_{eg} = m_e / N_e = 2 \cdot 10^{-3} / 40 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Kg}$$

Pour l'éthanol :  $m_{al} = N_{al} m_{gal}$  d'où la masse d'une goutte de l'éthanol  $m_{gal} = m_{al} / N_{al} = 1.588 \cdot 10^{-3} / 100 = 1.588 \cdot 10^{-5} \text{ Kg}$

$$2\pi r \gamma_e = m_{ge} g \text{ et } 2\pi r \gamma_{al} = m_{gal} g$$

On a :  $2\pi r \gamma_e / 2\pi r \gamma_{al} = m_{ge} g / m_{gal} g$  donc :  $\gamma_{al} = m_{gal} \gamma_e / m_{ge}$

$$\gamma_{al} = 1.588 \cdot 10^{-5} \cdot 72,4 / 5 \cdot 10^{-5} = 22,99 \approx 30 \text{ dyne/Cm}$$

### I.8.3. Méthode de l'anneau de du 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  $\gamma$  du liquide étudié :

$$F = P + 4\pi R \gamma$$

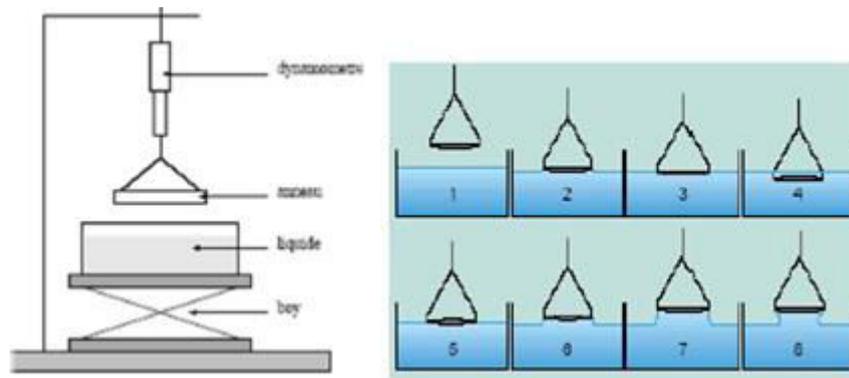


Figure I.12: dispositif de l'anneau de Noüy

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  $\rho$  est la masse volumique du liquide. Avec les valeurs de  $f^*$  tabulées, on peut écrire :

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

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

**Exemple :**

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

En utilisant la relation :

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

$\gamma_{\text{eau}} = f\beta/4\pi r = 8.13\beta/4 \times 3.14 \times 0.8 \times 10^{-2} = 80.9 \beta$  sachant que  $\gamma_{\text{eau}} = 72.75$  on alors :

$80.9\beta = 72.75$  donc :  $\beta = 0.899$

On calcule maintenant  $\gamma_{\text{sol}}$  :  $\gamma_{\text{sol}} = f\beta/4\pi r = 7.5 \times 0.899/4 \times 3.14 \times 0.8 \times 10^{-2} = 67.1 \text{ mN/m}$ .



---

**Université M'HAMED BOUGUARA DE BOUMERDES -**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

---

## Série de TD N°1

**Exercice 1 :** Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle  $A$  et de masse volumique  $\rho$ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par  $h$  la dénivellation du liquide dans le tube. Avec l'eau, on trouve  $h_0 = 92,3$  mm ( $\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\sigma_0 = 71,93$  N/m), pour le benzène, on trouve  $h = 42,4$  mm. En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique  $\rho$  a pour valeur  $0,884 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>.

**Exercice 2 :** Dans un tube capillaire de rayon  $0,01294$  cm, l'acétate d'éthyle s'élève jusqu'à une hauteur de  $4,13$  cm à la température de  $20^\circ\text{C}$  ;

- 1- calculer la tension superficielle de l'acétate d'éthyle, sachant que la substance mouille parfaitement les parois du tube. On donne  $\rho = 0,9005$  g/cm<sup>3</sup>.
- 2- Calculer les rapports des hauteurs ( $H_{\text{acétate}}/H_{\text{H}_2\text{O}}$ ) atteintes dans un tube capillaire par l'eau et l'acétate d'éthyle sachant que  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982$  g/cm<sup>3</sup> et  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75$  dynes/cm.

**Exercice 3 :** Soit un tube en U renversé dans une solution de tension superficielle inconnue. Les rayons respectifs des 2 extrémités sont de  $r_1 = 5$  mm et de  $r_2 = 1$  mm. L'ascension capillaire du liquide dans le tube donne une variation de hauteur de  $\Delta H = 2$  cm. Sachant que  $\rho$  du liquide est de  $0,8$  g/cm<sup>3</sup>. Calculer la valeur de la tension superficielle du liquide.

**Exercice 4 :** La tension de vapeur d'eau est de  $23,76$  mmHg à  $25^\circ\text{C}$ . Calculer la tension des gouttes de  $10^{-5}$  cm de rayon. On donne  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72$  dyne/cm et  $R = 8,314 \cdot 10^7$  ergs/mol. °K.

**Exercice 5 :** Du liquide glycérique de masse volumique  $\rho = 1100$  kg/m<sup>3</sup> s'élève à une hauteur moyenne  $h = 1,5$  cm le long d'un tube de verre vertical de rayon intérieur  $R = 0,4$  mm.

1- Calculer le coefficient de tension superficielle  $\sigma$  de ce liquide en supposant qu'il mouille parfaitement le verre.

2- On emploie ce liquide pour souffler une bulle de rayon  $r = 1$  cm. Quelle est la surpression  $\Delta P$  de la bulle.

- Quel travail total faut-il fournir pour amener la bulle à cette dimension :

- a/ en utilisant le travail des forces de pression

- b/ En utilisant l'énergie de surface

- Déterminer le travail si on veut tripler le volume de la bulle ( $P_{\text{ext}} = 1$  atm)

**Exercice 6 :** A l'aide d'un stalagmomètre, on recueille 20 gouttes d'eau de poids égal à 30 g. avec le même stalagmomètre on recueille 30 gouttes de 15 g d'éthanol. Calculer la tension superficielle de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

**Exercice 7 :** On souhaite mesurer le coefficient de tension superficielle d'un liquide donné. Pour cela, on se sert d'un dispositif expérimental spécial (**voir le cours**) qui est constitué d'un anneau métallique de rayon  $R$  suspendu à un dynamomètre et plongé dans le liquide. On tire alors doucement et délicatement sur l'ensemble pour le remonter petit à petit. L'anneau ressort du liquide et entraîne avec lui un film cylindrique de liquide. Juste avant que le film ne se rompe, la lecture du dynamomètre indique la force totale exercée.

- 1- Exprimer la force exercée par le film de liquide sur l'anneau
- 2- Avec un anneau de diamètre  $d=6$  Cm et de masse  $m=6.5$  g. on utilise successivement de l'eau et de l'éthanol : on mesure des force totales à l'arrachement de 89 mN et 73mN. Calculer les coefficients de tension superficielle pour ces deux liquides ( $g= 10$  m/s<sup>2</sup>).
- 3- Comparer aux valeurs obtenues par d'autres méthodes en utilisant des produits ultra-purs. On donne  $\gamma_{\text{eau}}= 0.072$  N/m et  $\gamma_{\text{éthanol}}= 0.023$  N/m.

**Exercice 8 :** On plonge dans l'eau un tube capillaire de diamètre  $d= 0.1$  mm, le tube dépassant d'une longueur  $l= 0.5$  m de la surface libre du liquide dans la cuve. On suppose que l'eau mouille parfaitement le verre. Le coefficient de tension superficielle eau-air est  $\gamma= 0.075$  N. m-1.

- 1- Déterminer la hauteur  $h$  à laquelle l'eau monte dans le tube à partir de la loi de Laplace.
- 2- Retrouver ce résultat en faisant le bilan des forces

**Exercice 9 :** On donne l'expression thermodynamique suivante pour un liquide (L) :  $(\delta H/\delta s) = \gamma_L - T (\delta \gamma_L/\delta T)_s$ ; ( ou  $s$  est la surface libre du L).

- 1- Expliciter les différents termes de cette expression et montrez que la variation de l'enthalpie sera positive si la surface  $s$  croit.
- 2- Montrer que  $(\delta H/\delta s)$  est indépendante de  $T$  si on considère que  $\gamma_L$  varie linéairement avec cette dernière grandeur.
- 3- Démontrer la formule suivante :  $H_s = \gamma - T(\delta \gamma/\delta T)_s$ .
- 4- Montrer que la capacité calorifique du surface est donnée par la formule suivante :  $(\delta C_p/\delta s)_s = - T (\delta^2 \gamma/\delta T^2)_s$

**Exercice 10 :** Les équivalents de parachor de C, H et O ont respectivement 4,8 ; 17,1 et 20.

- 1- Prévoir le parachor pour le méthanol et l'éthanol sachant que  $\gamma_{\text{Me-Et}}= 22$  mN/m ;  $\rho_{\text{Me}}= 0,7914$  g/cm<sup>3</sup> ;  $\rho_{\text{Et}}=0.7893$  g/Cm<sup>3</sup>.
- 2- Le défaut de parachor dans ces substances est lié à la proportion de liaisons hydrogène entre les molécules. Dans lequel de ces composés, cet effet est-il le plus notable ?
- 3- Calculer la tension superficielle de l'acide isobutyrique de concentration 0.912 M à 60°C sachant que le parachor est de 208,3. On donne  $M= 88, 107$  g/mol.

**Exercice 11 :** Un liquide a une constante de tension superficielle  $\gamma= 25$  mN/m. Avec ce liquide, on souffle une bulle de savon de rayon  $r= 3$  cm. Calculer la surpression à l'intérieur de cette bulle. La pression extérieure étant égale à 105 Pa, calculer le travail total dépensé pour souffler la bulle.




---

**Université M'HAMED BOUGUARA DE BOUMERDES -2018/2019-**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

---

**Série de TD N°2**

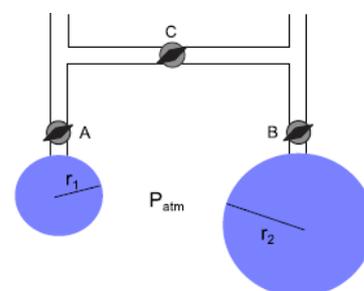
### Exercice 1

La fréquence de vibration d'une goutte d'eau dépend de plusieurs paramètres. On supposera que la tension superficielle est le facteur prédominant qui assure la cohésion de la goutte, par conséquent, les paramètres identifiés comme intervenant dans l'expression de la fréquence de vibration  $f$  sont les suivants :  $r$ , le rayon de la goutte ;  $\rho$ , la masse volumique de l'eau,  $k$ , la constante intervenant dans l'expression de la force due à la tension superficielle. Donner la définition de la tension superficielle puis justifier le choix de ces paramètres.

### Exercice 2

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

- Expliquer pourquoi la petite bulle se vide dans la grosse bulle, puis décrire à l'aide d'un schéma le phénomène observé.
- Que se passera-t-il si  $r_1 = r_2$  ?
- Calculer le travail dépensé pour former la bulle de rayon  $r_1 = 0,7$  cm. Avec  $\gamma = 2,53 \cdot 10^{-2}$  (N/m) et  $P_{atm} = 1$  atm.



### Exercice 3

A/Considérant un système d'une seule phase de molécules A d'un liquide homogène pur en équilibre avec sa vapeur. L'énergie d'interaction entre deux molécules A-A est supposée  $W_{A-A}$ .  $Z_{Ai}$ ,  $Z_{AS}$  sont les nombres des molécules proches et voisines de A situées de part et d'autre de la surface libre du liquide et son intérieur respectivement.

- 1- Comparer  $Z_{Ai}$  et  $Z_{AS}$  puis  $E_i$  et  $E_s$ . Conclure.
- 2- Exprimer les énergies d'interaction totale à l'intérieur ( $E_i$ ) et la surface ( $E_s$ ) de ce liquide
- 3- Etablir la relation d'énergie dépensée lors d'un déplacement d'une molécule A de l'intérieur du liquide considéré vers sa surface libre en fonction de l'aire  $a_0$  ( $a_0$  est l'aire occupée par la molécule A à la surface). Conclure.
- 4- Exprimer la tension superficielle en fonction de l'énergie dépensée.
- 5- Estimer la tension superficielle de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$  supposons que la une molécule de  $CCl_4$  occupera une surface cubique (On donne :  $\Delta H_{vap} = 29,7$  KJ/mole,  $\rho = 1,6 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $Z_{Ai} = 6$  et  $Z_{AS} = 5$ ).

B/Considère une interface entre deux phases condensées  $\alpha$  (phase supérieure) et  $\beta$  (phase inférieure) contenant respectivement des molécules de type A et B.

- 1- Exprimer l'énergie d'interaction ( $E_{\alpha,\beta}$ ) en fonction  $Z_{A\beta}$ ,  $Z_{A\alpha\beta}$ ,  $N_{\alpha\beta}$  (le nombre des molécules A et B à l'interface),  $W_{AA}$ ,  $W_{BB}$  et  $W_{AB}$  en supposant que les molécules A et B sont de même taille.
- 2- Etablir la relation de l'énergie  $E_{\alpha\beta}$  si on considère que le travail d'interaction moléculaire effectif est :  $W = Z\alpha\beta(W_{AB} - \frac{W_{AA}}{2} - \frac{W_{BB}}{2})$  et que le travail d'interaction molaire est :  $w = W \cdot N$  (  $N$  est le nombre d'Avogadro).
- 3- Dédurre la relation de la tension interfaciale  $\gamma_{\alpha\beta}$ .

4- Estimer la valeur de la tension interfaciale  $\gamma_{\alpha\beta}$  si  $W_{AA} \approx W_{BB} \approx W_{AB}$ . Conclure.

#### Exercice 4

On étudie l'équilibre d'une petite goutte de liquide avec sa vapeur, celle-ci étant maintenue à température et pression constante  $T_0$  et  $P_0$ . On désire trouver la condition d'équilibre thermodynamique du système (goutte+ vapeur).

- Trouver l'équation de la contribution de la goutte liquide en calculant le potentiel thermodynamique du système global.
- On suppose que la contribution de l'interface s'écrit :  $\mu_{\text{surf}} = 4\pi r^2 \gamma(T_0)$ . Calculer la fonction  $\mu(T_0, P_0, r)$  du système complet en fonction de  $m$ , masse totale du système,  $r$ ,  $\rho_{\text{liq}}$ ,  $G_{\text{liq}}$  et  $G_{\text{vap}}$ .
- Quelle est la condition d'équilibre thermodynamique du système ? Examiner et interpréter le cas où  $r$  est grand.

On suppose que l'on est en présence d'une vapeur « sous refroidie » qui devrait donc normalement être dans l'état liquide aux températures et pression  $T_0$  et  $P_0$ . On désire alors étudier la possibilité qu'une goutte de liquide se développe et croisse jusqu'à provoquer la liquéfaction complète du gaz.

-Quelle conditions d'équilibre doivent être-elles vérifier ?

- On suppose qu'une goutte de rayon  $r$  est apparue au sein de la vapeur. Représenter les variations de  $\Delta G(r) = G(T_0, P_0 : r) - G(T_0, P_0 : 0)$  en fonction de  $r$ .

-Comment se fait-il que l'état sous refroidi puisse exister ? Comment est-il possible d'en sortir ?

#### Exercice 5

On immerge un tube capillaire dans l'eau. La hauteur est de 8,31 cm. Avec le même capillaire, un échantillon de mercure s'est abaissé de 3,67 cm. Sachant que  $\rho_{\text{mercure}} = 13595 \text{ Kg/m}^3$ , Calculer  $\gamma_{\text{mercure}}$ ? Quel est le diamètre du capillaire utilisé ? on donne :  $\gamma_{\text{eau}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ . -Expliquer en bref les raisons de la remontée de l'eau et de la descente du mercure dans un tube capillaire plongé verticalement sur le liquide.

#### Exercice 6

On donne les valeurs de la tension superficielle de l'eau pure en fonction de la température :

|                               |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T( °C)                        | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    | 50    |
| $\sigma$ (mJ/m <sup>2</sup> ) | 74,22 | 73,49 | 72,75 | 71,97 | 71,18 | 69,56 | 67,91 |

On admettra que :  $\sigma = a + b \cdot T^n$ . Déterminer : 1-La valeur de chaque constante, que représente (- a/b)?

2-Les valeurs de la tension superficielle de l'eau à 0 et 273 °K et la température critique de l'eau.

## *Chapitre II : Etude de la tensioactivité*

---

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) 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. De la 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 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-pluies. Quand deux liquides non miscibles sont mis en contact, la surface qui les sépare jouit de propriétés analogues à celle de la surface libre des liquides, elle tend elle aussi à se contracter spontanément et l'on définit ici encore de la même manière une tension de surface qu'on désigne sous le nom de tension interfaciale. On cherche à établir une relation entre la tension interfaciale  $\gamma_{AB}$  et de deux liquides A et B et les tensions superficielles  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  de chacun des deux liquides pris séparément en présence de sa vapeur. C'est un fait général que la tension interfaciale est toujours inférieure à la tension superficielle du liquide qui a la tension la plus forte. ANTONOW a proposé 1907 cette règle que la tension interfaciale est égale à la différence entre les tensions superficielles :

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A$$

On remarque que, plus la solubilité des liquides l'un dans l'autre est grande, plus grande aussi la variation de la tension superficielle de chacune des deux phases liquides.

## II.1 Etude de la tension-activité

### II.1.1 Travail d'adhésion

Soit deux liquides A et B en contact dans une colonne liquide de  $1 \text{ cm}^2$  de section. On appelle le travail d'adhésion le travail nécessaire pour séparer les deux surfaces liquides en contact. Il est aisé de relier ce travail aux valeurs des tensions superficielles et interfaciales. On effectue, on supprime  $1 \text{ cm}^2$  d'interface liquide-liquide et l'on crée deux surfaces libres de  $1 \text{ cm}^2$ . La création de ces deux surfaces libres nécessite un travail égal à  $\gamma_A + \gamma_B$  tandis que la suppression de l'interface produit un travail égal  $\gamma_{AB}$ , est donné par la relation de Dupré (1869) :

$$W_{AB} = \gamma_B + \gamma_A - \gamma_{AB}$$

C'est la relation de DUPRE (1869).

Le travail d'adhésion ne peut être déterminé directement, on le calcule au moyen de la relation de DUPRE. Le tableau suivant présente quelques chiffres de travail d'adhésion sur l'eau de certains composés organiques :

**Tableau II.1** : Travail d'adhésion de quelques composés

| Composé organique             | W adhésion à l'eau (ergs/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|--|
| <i>Carbures paraffiniques</i> | 36 - 48                                    |
| <i>Carbures aromatiques</i>   | 63 - 67                                    |
| <i>Dérivés halogénés</i>      | 66 - 84                                    |

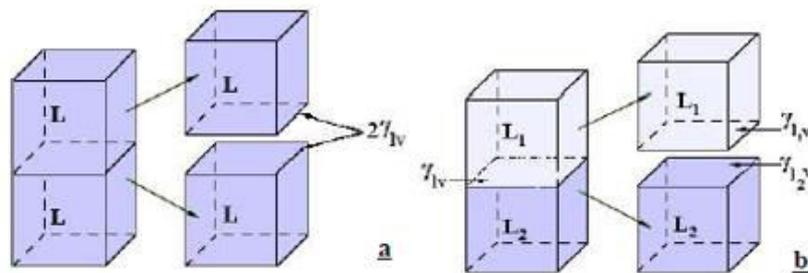
|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| <i>Alcools primaires</i> | <i>92 - 97</i>    |
| <i>Acides gras</i>       | <i>90 - 100</i>   |
| <i>Nitriles</i>          | <i>90 environ</i> |
| <i>Esters</i>            | <i>75 environ</i> |

HADRY a remarqué en 1913 que le travail d'adhésion à l'eau de bien des liquides organiques est à peu près uniquement déterminé par la nature du groupement fonctionnel qu'ils renferment. C'est ainsi que le travail d'adhésion à l'eau, beaucoup plus grand pour les alcools que pour les carbures, est à peu près le même pour tous les alcools supérieurs, quelle que soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Etant donné que le travail d'adhésion (Figure I.1 (b)) d'une interface solide-liquide :  $W_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$

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

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

Dans le cas des solides, on parle plutôt du travail du clivage :  $W_{div} = 2\gamma_s$ . Pour l'immersion d'un solide dans un liquide pur, on définira également le travail d'immersion dont la relation est donnée par :  $W_{imm} = \gamma_{sl} - \gamma_s$ .



**Figure. II.1:** (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,  $w_{adh}=\gamma_{LV}+\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2}$ , qui représente le travail nécessaire pour séparer une unité de surface de l'interface entre les deux phases pour former deux interfaces liquide-vapeur.

- Quelles sont les liaisons qui interviennent ?

On qualifie ainsi l'ensemble des forces qui s'établissent entre l'adhésif et la surface du solide.

Plusieurs explications existent, sans que l'on puisse généraliser l'une ou l'autre de celles-ci.

- ❖ **Théorie mécanique** : L'adhésion a longtemps été considérée comme étant un simple problème mécanique, la solidité du joint résultant de la pénétration de l'adhésif dans les aspérités de la surface solide. Explique une partie de l'adhésion.
- ❖ **Théorie électrique** : L'adhésion serait due à l'établissement d'une couche électrique aux interfaces, les forces étant de nature électrostatique. Très controversée.
- ❖ **Théorie chimique** : Elle interprète la liaison par la formation de liaisons covalentes entre deux corps en présence. N'a lieu que dans certains cas.
- ❖ **Théorie de la diffusion** : Il y a inter-diffusion entre les deux surfaces en présence. Elle suppose la solubilité mutuelle des matériaux. Collage du PVC par exemple.
- ❖ **Théorie thermodynamique** : Elle indique l'établissement de liaisons faibles (forces de Van Der Waals) entre les surfaces. Ces forces s'exercent sur de faibles distances et existent dans tous les cas de figure. Explique une bonne partie de l'adhésion. Les forces de Van Der Waals résultent de la dissymétrie de répartition des charges positives et négatives entraînant la formation de dipôles aussi bien dans le polymère que dans le substrat et s'unissant tête-bêche. Ces différentes hypothèses montrent que les phénomènes d'adhésion ne sont pas encore bien élucidés. Il semble cependant que l'établissement de liaisons faibles mais très nombreuses soit une des raisons principales de l'adhésion dans beaucoup de cas.

### II.1.2 Etalement d'un liquide sur un autre (Mouillage)

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). 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 ;
- 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.
- En présence d'un tensioactif, il y a formation d'une monocouche et l'excès d'huile forme une lentille.

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 antitache ou antiadhésif, 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.1.2.1 Par le coefficient d'étalement à l'équilibre

La tension de interfaciale  $\gamma_{AB}$ , d'une interface entre une phase A et une phase B 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  $\gamma_{sv}$ , la tension superficielle  $\gamma_{lv}$  et la tension interfaciale  $\gamma_{sl}$ . 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  $\kappa$  :

$$\kappa = W_{ad} - W_{coh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} - 2\gamma_A = \gamma_B - (\gamma_{AB} + \gamma_A)$$

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. 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 :  $W_{ad} - W_{coh} > 0$

Donc on aura :

$$\vec{\gamma}_A + \vec{\gamma}_B + \vec{\gamma}_{AB} = \vec{0}$$

C'est la relation du triangle de NEUMANN. Cette relation ne peut pas être satisfaite que si on a :  $\gamma_B \leq \gamma_A + \gamma_{AB}$

- Dans le cas où l'une des tensions superficielles est trop grande  $\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}$ , (ou  $\gamma_A \leq \gamma_B - \gamma_{AB}$ ) cela signifie que l'énergie de l'interface A/B est plus grande que celle d'une interface A/AB suivie d'une interface AB/B. à l'équilibre, on n'a donc pas de ligne de contact triphasique, mais on a systématiquement une couche de la phase AB entre les phases A et B. on dit que la phase AB mouille l'interface A/B : il y a mouillage parfait.
- Si l'on tient compte de l'équation du travail d'adhésion :  $W_{AB} \geq 2\gamma_A$ .  $2\gamma_A$  est le travail de cohésion du liquide A. La condition d'étalement du liquide A sur le liquide B est donc que le travail d'adhésion du liquide A au liquide B soit au moins égale au travail de cohésion du liquide A.

Les conditions d'étalement qui précèdent ont été formulées par DUPRE, puis par HARDY. HARKINS a appelé coefficient d'étalement la différence entre le travail d'adhésion et le travail de cohésion, soit :  $W_{AB} - 2\gamma_A = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$ . Il ya étalement d'un liquide sur un autre quand le coefficient d'étalement est positif ou nul ; le liquide ne s'étale pas si son coefficient d'étalement est négatif. Les coefficients d'étalement sont variables avec la température, soit qu'ils diminuent, soit qu'ils augmentent. Il peut arriver que le coefficient d'étalement de négatif devienne positif quand la température d'élève. Les propriétés de mouillage de l'interface dépendent de la nature du liquide, mais surtout de la nature de la surface solide :

- Les surfaces de haute énergie (métaux, céramiques, oxydes, verres), avec leurs importantes énergies de cohésion, sont en général mouillées par les liquides lorsqu'elles sont propres ;
- Les surfaces de basses énergies (solides organiques), ayant de moindres énergies de cohésion (dues aux forces de Van der Waals), sont facilement mouillées : par exemple,  $\theta > \pi/2$  sur l'interface eau/Téflon ;
- Les surfaces fonctionnalisées spécialement dans ce but peuvent être très difficiles à mouiller : ainsi, sur du verre silanisé (sur lequel on a déposé des silanes, par exemple R-SiH<sub>3</sub> ou R-SiH<sub>2</sub>OH), l'angle  $\theta$  de l'interface eau/verre peut dépasser 120°.

Lorsque l'on dépose du liquide sur une surface solide, son comportement dépend du type de mouillage.

- Si on a mouillage total, avec  $\theta = 0$  partiel ( $\theta < \pi/2$ ), le liquide maximise sa surface de contact avec le solide, qui est plus favorable que l'interface solide /gaz. Il s'étale donc, formant des flaques. Cependant, il ne peut s'étaler indéfiniment, car sa surface de contact avec l'air deviendrait trop grande. C'est pourquoi la hauteur de la flaque ne peut descendre en-de ça d'un minimum, de l'ordre de la longueur capillaire (sauf quand on a mouillage total, l'étalement maximal devenant favorable).
- Si le liquide est non mouillant sur la surface solide, c'est que le contact entre solide et gaz est plus favorable que le contact solide/liquide. Le liquide a alors comportement très différent : sous forme de gouttes ou de flaques, il roule quasiment sur la surface. Restant toujours d'un bloc, il ne laisse pas de traces.

### Exemple :

-On calcule le coefficient d'étalement du benzène ( $\gamma = 28.9$  dyne/Cm) sur l'eau ( $\gamma = 72.8$  dyne/Cm) pour une tension interfaciale eau-benzène  $\gamma_{B-E} = 35$  dyne/Cm est:  $\kappa = 72.8 - (28.9 + 35) = 8.9$  dyne/Cm

-Si on suppose qu'une quantité un peu de benzène est dissout dans l'eau à l'équilibre et que la tension superficielle de l'eau sera réduite de 72.8 à 62.4 dyne /Cm. Dans ces conditions le coefficient d'étalement  $\kappa$  devient négatif :  $\kappa = 62.4 - (28.9 + 35.0) = -1.4$  dyne/Cm.

- ❖ **Mouillage par immersion** : Le solide est complètement immergé dans le liquide et l'interface liquide - air reste inchangée, on définit ainsi le travail d'immersion :

$$w_i = \gamma_{LV}$$

$$w_i = \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

En partant de la formule de Young :

$$w_i = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

Si  $\gamma_{SV} > \gamma_{LS} \Rightarrow \theta < 90^\circ$  (mouillage instantané)

- ❖ **Mouillage par adhésion** :

$$\text{D'après } w_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

$$\text{Et } \gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

$$\text{On aura } w_{adh} = \gamma_{LV} + \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LS}$$

$$\text{D'où } w_{adh} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

$\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow w_a = 2\gamma_{LV} = W_C = W_{o\max}$  (travail maximum), dans ce cas les

forces d'attractions solide - liquide sont comparable aux forces d'attraction liquide - liquide

$$w_a = 0 \Rightarrow \cos \theta = -1 \Rightarrow \theta = 180^\circ$$

$$\gamma_{LV} \rightarrow \infty \text{ cas irréal car } \theta_{\max} = 154^\circ$$

- ❖ **mouillage par étalement** : Le mouillage est influencé par l'addition d'une substance tensio-active, le but est alors d'augmenter l'efficacité du mouillage en diminuant on mieux en annulant l'angle de contact.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \text{ Si le mouillage est parfait } \theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \text{ on définit le coefficient d'étalement par la quantité } S$$

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \gamma_{LV}$$

$$\text{Soit : } w_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LS} \text{ et } w_C = 2 \gamma_{LV}$$

$$\text{Alors : } S = w_{adh} - w_C$$

L'étalement est donc facilité par l'adhésion liquide - solide et sera gêné par la cohésion liquide - liquide.

**Exemple** : le coefficient d'étalement de l'eau sur la paraffine est  $S = -99$  dyne/cm (mauvais étalement). Le coefficient est très sensible à la température. La substance peut au départ s'étaler ( $S > 0$ ) mais ensuite reculé car : la cohésion l'emporte sur l'adhésion. Quand  $S < 0$  : la substance ne s'étale pas i.e. : que la cohésion est plus forte, et même si elle s'étaler au départ elle se replie. Des dispositifs lumineux permettent de mesurer l'angle de contact.

### II.1.2.2 Par l'angle de contact : équation de Young

Lorsqu'une goutte de liquide, ayant un diamètre assez petit pour négliger la force de gravité, est déposée sur une surface solide, plane et horizontale, la forme géométrique du liquide peut prendre au moins trois configurations, soit :

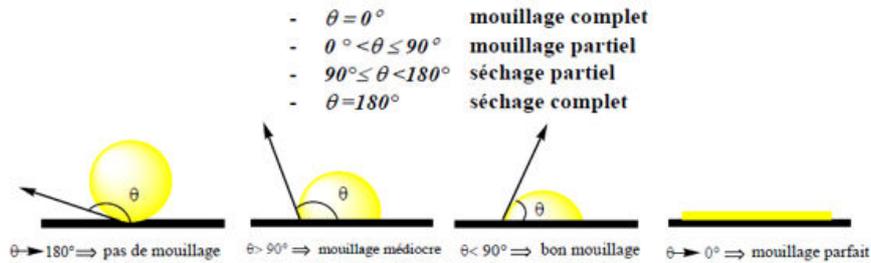


Figure.II.2 : différentes classes du mouillage.

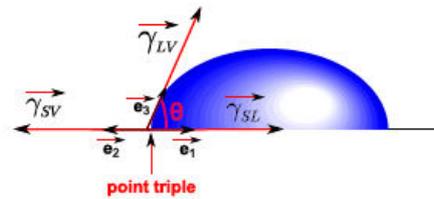
On peut caractériser le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact  $\theta$ , encore appelé angle de raccordement ou angle de mouillage. Cet angle est construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide. Le mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion. Quand  $0 < \theta < \pi/2$ , le liquide mouille la surface du solide mais on parle de mouillabilité imparfaite. Le mouillage est parfait pour  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , dans ce cas le liquide s'étale sur toute la surface du solide. Lorsque  $\theta > \pi/2$ , le liquide ne mouille pas la surface du solide.

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

Tableau II.2 : Angles de mouillage de quelques surfaces

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

Considérons une goutte d'un liquide A déposée sur une surface d'un autre B (B peut être solide) non miscible. Il peut arriver que le liquide A demeure à l'état de goutte à la surface ou au contraire qu'il s'étale pour donner un film, dans ce dernier cas on dit que le liquide A mouille le liquide B. Pour établir la condition d'équilibre d'un tel système, on assimile les tensions superficielles à des vecteurs forces dirigées tangentiellement aux surfaces. Soit donc une coupe verticale de la goutte passant par son axe de symétrie et M le point de rencontre des trois phases, liquide A, liquide B et air,  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ ,  $\gamma_{AB}$  les vecteurs forces correspondants aux tensions superficielles appliquées en ce point. Soit  $\theta_A$  l'angle entre les forces  $\gamma_A$  et  $\gamma_{AB}$ ,  $\theta_B$  l'angle entre les forces  $\gamma_B$  et  $\gamma_{AB}$ .



**Figure II.3:** Point ne triple

L'angle de contact s'obtient en équilibrant les forces capillaires agissant sur le point de contact où règnent les trois phases : S (solide), L (liquide) et V (vapeur). À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant au niveau du point triple s'annule. En projection sur le plan de la surface du solide, on peut donc écrire :

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

On obtient ainsi la fameuse relation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

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.2 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  $\theta = 0$ , 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 peut s'exprimer simplement en fonction de l'angle de contact :  $\kappa = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$ . 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 :

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

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

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

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

toutes les autres forces non-dipolaires, les interactions acido-basiques. En effet, pour une phase condensée j non métallique, on écrira :

$$\gamma_j = \gamma_j^p + \gamma_j^d$$

Selon l'approximation de Van Oss-Chaudhury-Good :

$$\gamma_j^p = 2 \sqrt{\gamma_j^A \gamma_j^B}$$

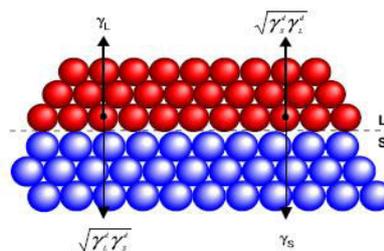
Avec,  $\gamma_j^A$  et  $\gamma_j^B$  sont les composantes acide et basique. Un solide ou un liquide est dit hydrophobe, si ses interactions avec l'eau ne font intervenir que les composantes dispersives :  $\gamma_j^A = \gamma_j^B = 0$ . Un solide ou un liquide est dit hydrophile, si l'une des composantes acide ou basique est non nulle.

D'autre part, en supposant que les seules forces qui agissent mutuellement à l'interface solide-liquide sont des forces de dispersion, nous pouvons estimer que la tension dans le liquide sera égale à l'énergie de surface du liquide, diminuée d'une certaine valeur due à l'interaction entre les molécules du liquide et celles du solide. Ce même raisonnement est appliqué pour le solide, il vient :

- Tension subit par le liquide, à l'interface, en interaction avec le solide :  $\gamma_L - \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}$

- Tension subit par le solide, à l'interface, en interaction avec le liquide :  $\gamma_S - \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$

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



**Figure II.4:** Forces mises en jeu à l'interface solide-liquide

De façon plus générale, le modèle de Owens-Wendt à deux composantes tient en compte des deux contributions, dispersive et polaire.

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

**Exemple :** On désire calculer les composantes dispersives et polaires de deux solides (Aluminium et l'Acier) pour différents liquides.

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

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

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

Afin de calculer les composantes dispersives et polaires des deux solides, on transforme l'équation du modèle de Owens-Wendt en une droite affine (en divisant les deux termes de l'équation :

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

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

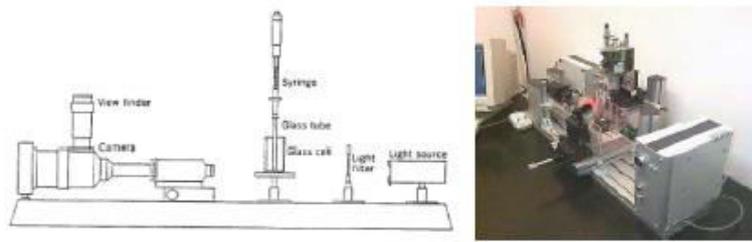
Puis on trace le graphe :  $y=f(X)$ .

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

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

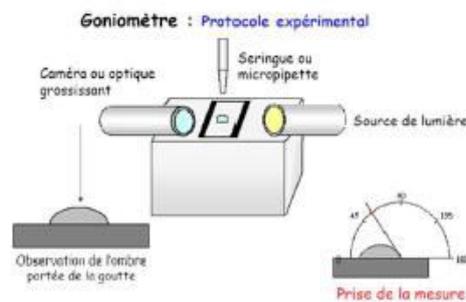
### II.1.3 Mesure d'angle de contact

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



**Figure.II.5** : principe et photo d'un goniomètre

Ou encore la mesure de la tension superficielle peut se faire à l'aide d'une caméra pilotée par un PC.



**Figure II.6** : La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra.

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.



**Université M'HAMED BOUGUARA DE BOUMERDES -2018/2019-**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**Série de TD N°3**

**Interface, phénomène de mouillage et détergence**

**Exercice 1**

Une huile de silicone possède une tension de surface d'environ  $20 \text{ mJ/m}^2$ . 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  $110^\circ$ . Quelle est la tension interfaciale entre l'eau et l'huile ?

On verse une goutte d'huile à la surface de l'eau, comment s'orientent les molécules d'huile ?

- Faire un schéma représentatif.
- Déposons une goutte d'huile d'olive sur de l'eau. Sachant que "eau-air =  $73 \text{ N.m}^{-1}$ ", "huile-air =  $32 \text{ N.m}^{-1}$ " et "huile-eau =  $18 \text{ N.m}^{-1}$ ", dire s'il y a étalement ou non ?
- L'huile s'étale alors à l'interface afin de former une monocouche dont l'épaisseur est égale à la longueur d'une seule molécule. Si le diamètre de la goutte déposée vaut  $0,6 \text{ mm}$ . Calculer la longueur d'une molécule d'huile en supposant que la tache d'huile forme un volume cylindrique.

## Exercice 2

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

| Interface              | $\gamma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ |
|------------------------|----------------------------------|
| Air-eau                | 72                               |
| Air-alcool (octyl)     | 28                               |
| Air-hexane             | 18                               |
| Air-mercure            | 476                              |
| Mercure-eau            | 375                              |
| Mercure-alcool (octyl) | 348                              |
| Mercure-hexane         | 378                              |
| Eau-alcool (octyl)     | 9                                |
| Eau-hexane             | 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
- Deux gouttes de mercure ( $\sigma = 490.10^{-3} \text{ N/m}$  et  $d = 13,6$ ) de rayon  $r = 2,5 \text{ mm}$  fusionnent en une seule. Quelle est la variation de l'énergie libre au cours de cette transformation ? Commentez.

b/La valeur de l'angle de contact  $\theta_{SL}$  du mercure (Hg) avec différents matériaux solides (S) à  $25^\circ \text{C}$  est donnée par le tableau suivant :

| Matériaux (S)          | Chromate de baryum | Oxyde d'antimoine | Carbone | Silice |
|------------------------|--------------------|-------------------|---------|--------|
| $\theta_{SL} (^\circ)$ | 140                | 147               | 155     | 163    |

1- Classer ces matériaux par ordre croissant d'énergie d'adhésion à partir de :

- l'angle de contact  $\theta_{SL}$ .
- l'expression du travail d'adhésion ( $W_{adh}$ ).

2- En utilisant l'expression du coefficient d'étalement (E), trouver le matériau sur lequel le mercure s'étale le plus. Nous supposons que :  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV} \approx 0$ ,  $\gamma_{Hg} = 480 \text{ mJ/m}^2$ .

## Exercice 3

Les composantes dispersives et polaires de la tension superficielle de quelques liquides, au contact de l'Aluminium et de Fer, sont portées dans le tableau ci-dessous, ainsi que Les angles de contact mesurés pour les deux surfaces solides:

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

| Liquides            | Fer | Aluminium |
|---------------------|-----|-----------|
| Hexadécane          | 1°  | 1°        |
| Bromonaphthalène    | 6°  | 6°        |
| Ethylèneglycol      | 10° | 1°        |
| Iodure de méthylène | 18° | 32°       |
| Formamide           | 6°  | 1°        |
| Glycérine           | 15° | 4°        |
| Eau                 | 15° | 2°        |

1. l'aide d'un schéma, illustrer toutes les forces mises en jeu.
2. Calculer, en utilisant le modèle d'Owens-Wendt, les composantes dispersives ( $\gamma^d_s$ ) et polaires ( $\gamma^p_s$ ) pour le Fer et l'Aluminium.

#### Exercice 4

Les tensions interfaciales de système eau-éther diéthylique à 20 °C, ( $\gamma_d=17$  dyne /cm.  $\gamma_{e-d}= 10,7$  dyne /cm).

1. Déterminer la relation de Yong relative à ce système (une goutte d'eau entre en contact avec de l'éther diéthylique) et représenter le schéma correspondant à cette relation.
2. calculez :
  - a) l'énergie de cohésion de l'eau ;
  - b) l'énergie de séparation des deux liquides ; et le coefficient d'étalement de l'éther sur l'eau. Est-ce que l'éther s'étend sur l'eau ? On donne :  $\gamma_{H_2O}= 72.75$  dyne/cm.
  - c) Déterminer s'il y a mouillage quand une goutte d'eau entre en contact avec de l'éther diéthylique.

Le coefficient d'étalement du  $CH_3-(CH_2)_6-CH_2OH$  sur l'eau est égal à  $36,70$  mJ/m<sup>2</sup> et le travail d'adhésion du même système eau-alcool vaut  $94,50$  mJ/m<sup>2</sup> à 20 °C. Calculer la valeur de la tension interfaciale  $\gamma_{eau=alcool}$ , puis Calculer le travail de cohésion de l'alcool.

#### Exercice 5

Une étude expérimentale portant sur l'étalement de H<sub>2</sub>O à 20 °C ( $\gamma_{eau} = 72,8$  dyne /Cm) sur trois liquides différents a généré les résultats suivants :

| Liquide (L)          | $\gamma_L$ (dyne/Cm) | $\gamma_{eau/L}$ (dyne/Cm) |
|----------------------|----------------------|----------------------------|
| <b>n-octane</b>      | <b>21,9</b>          | <b>50,9</b>                |
| <b>n-octanol</b>     | <b>27,5</b>          | <b>8,5</b>                 |
| <b>n- -hexadiène</b> | <b>30</b>            | <b>52,1</b>                |

1. Calculer le coefficient d'étalement de H<sub>2</sub>O sur chaque liquide
2. Commenter les résultats obtenus.
3. Comment expliquez-vous la grande différence entre les deux valeurs des travaux d'adhésion ?
4. L'angle de contact de l'eau sur une paraffine vaut 106° °C à la même température que précédemment. – Rappeler les définitions des travaux d'adhésion et de cohésion
5. Calculer le travail d'adhésion du système eau/paraffine.
6. Calculer le coefficient d'étalement correspondant.

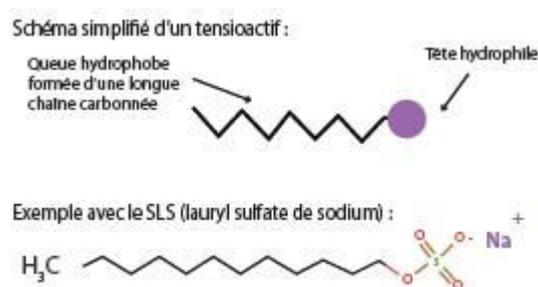
#### Exercice 6

- Quelle est la nature des interactions entre l'eau et un tensioactif ?
- Comment peut-on éliminer une tache huileuse ? Schématisez

## Chapitre III : La détergence par des agents tensioactifs

### Introduction

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée non-polaire) et d'une partie hydrophile (fonction chimique ayant un moment dipolaire), comme montré sur la figure ci-dessous. Conséquence de cette dualité chimique, ces substances développent une forte activité aux interfaces air-eau ou huile-eau où ils ont tendance à s'adsorber. Les tensioactifs portent aussi le nom : agents de surface, surfactants ou encore détergents.



**Figure III.1:** Formule topologique du Sodium Lauryl Sulfate de sodium ou SLS

Dans de l'eau pure, ces tensioactifs adoptent une configuration de manière à ce que leur queue hydrophobe fuit la surface de l'eau et abaissent ainsi la tension superficielle. Si l'eau contient des impuretés grasses, les tensioactifs vont venir se placer aux interfaces et les stabiliser. L'ambivalence de la structure et la diversité des propriétés d'usage des tensioactifs font partie depuis 1950 de notre quotidien : tantôt comme matières actives pour notre hygiène corporelle, pour le nettoyage de nos vêtements et notre vaisselle, tantôt comme auxiliaire de formulation dans la fabrication du textile et des fibres, des peintures et plastiques, dans l'industrie du papier, des pesticides et dans d'autres secteurs variés, entre autres du cuir, de la métallurgie et pour la formulation des engrais.

Les anglosaxons utilisent le mot "SURFACTANT" (*surface-active-agent*) pour désigner une substance qui possède une activité superficielle ou interfaciale. Il faut noter que tous les amphiphiles ne possèdent pas une telle activité ; pour cela il faut que la molécule ait des propriétés relativement équilibrées.

- **Matières premières pour surfactants :** Le marché des surfactifs présente aujourd'hui des produits de structure chimique et de coût extrêmement variés. Les matières premières utilisées dans leur fabrication ont des origines diverses, et la transformation de cette matière première peut-être très légère ou très profonde suivant les cas. On peut classer les matières premières utilisées dans la fabrication des surfactants suivant leur origine

(naturelle, ou synthétique à partir d'une coupe pétrolière). Cette classification correspond aussi à l'ordre chronologique.

- **Huiles et graisses naturelles : triglycérides :** La grande majorité des huiles et des graisses naturelles animales et végétales sont des **triglycérides**, c'est-à-dire des triesters de glycérol (glycérine ou propane-triol) et d'acides gras. La grande majorité des triglycérides naturels contiennent les cinq acides gras les plus courants en proportion diverses : C16 et les quatre acides en C18. Certaines essences comme le pin et autres conifères contiennent des esters de glycérol (ou d'autres alcools) et d'acides carboxyliques. On leur donne souvent le nom d'acides d'huile de pin ou de résine, lignine et dérivées ainsi que l'huile extraite de bois peuvent être utilisées dans la fabrication des tensionactifs.
- **Matières premières d'origine pétrolière :** Pour former un groupe lipophile adéquat, on a besoin d'une chaîne hydrocarbonée possédant entre 12 et 18 atomes de carbone. On trouve ce type de substance dans les coupes légères de distillation atmosphérique et de craking catalytique, ou on peut le produire par tri ou tétramérisation d'oléfines en C3 ou C4. Parmi les composés utilisés dans la production des tensioactifs on cite : les alkylats pour benzène, paraffines, oléfines et alkylats linéaires, aromatiques (BTX), phénols, et des substances intermédiaires tels que : l'oxyde d'éthylène, alcools éthoxylés.

### III.1 Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes Familles : les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, les cationiques chargés positivement, les amphotères possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non-ioniques.

Le tableau suivant présente les différentes classes des tensioactifs selon la nature de la tête

**Tableau III.1 :** Classe des surfactants

|                 | <b>Exemples de tensioactifs</b>  | <b>Principales propriétés et applications</b>                             |
|-----------------|--|---|
| Anioniques      | savons (RCOO <sup>-</sup> )<br>carboxylates (RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )<br>sulfonates (RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )          | agents nettoyants (détergents) et agents moussants                        |
| Non ioniques    | Ethoxylates<br>polyols<br>alkylpolyglucosides (APG)  | Emulsifiants<br>mouillants<br>non irritants (produits de soin de la peau) |
| Cationiques     | amines (R <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )<br>ammoniums quaternaires (R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> )<br>esters d'ammonium quaternaire | adoucissants textiles<br>émulsionnants, bactéricides<br>shampoings        |
| Zwitterioniques | Bétaïnes<br>phospholipides   | Moussants<br>détergents<br>peu irritants (hygiène corporelle)             |

### III.2 Mécanisme de la déterision

Du point de vue physicochimique, ce sont des composés tensioactifs. Grâce à leur structure spécifique, ils développent aux interphases (surface de contact air-eau par exemple) des actions particulières telles que l'abaissement de la tension superficielle des liquides. La déterision ou détergence est définie comme : le nettoyage de la surface d'un objet solide, par le biais d'un bain contenant un détergent. Ce processus implique une action physico-chimique autre que la simple dissolution. Le pouvoir de détergence prend origine notamment de la formation des micelles. La figure III.2, illustre parfaitement ce pouvoir qu'ont les molécules tensioactives. Ce mécanisme est décrit par les étapes suivantes : (A) formation de la structure micellaire. (B) attaque de la graisse (salissure grasseuse) par la partie hydrophobe des tensioactifs. (C) la graisse est évacuée avec l'eau de lavage.

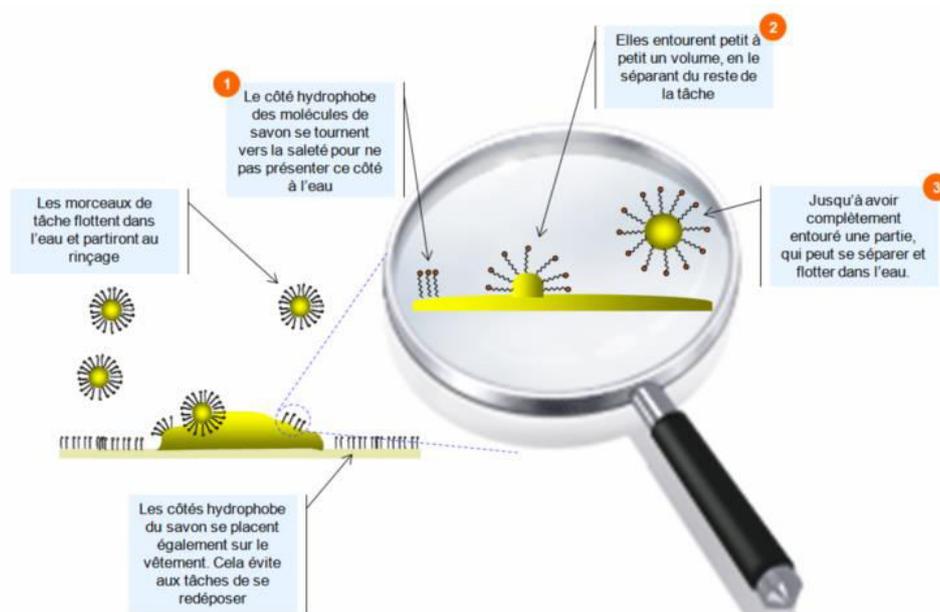
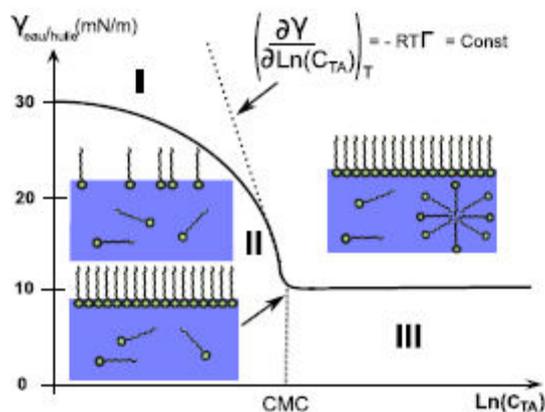


Figure III.2: Illustration du mécanisme de la déterision

Il faut par ailleurs, noter que pour former des micelles il faut d'abords que la concentration du tensioactif dans la solution atteigne un certain seuil appelé concentration micellaire critique.

#### III.2.1 Concentration micellaire critique CMC

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelle en solution aqueuse. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampoings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution. 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



**Figure III.3:** Configurations des molécules de tensioactifs

À partir de cette courbe et pour la région I, on observe une chute rapide de tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration du tensioactif. Le nombre de molécules tensioactives augmente à l'interface. Cette situation est due au fait qu'à l'interface eau-air, la chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) se trouve dans un environnement plus favorable comparativement à l'intérieure de la phase aqueuse où elle est entourée de molécules d'eau, hydrophiles. Dans la région II et à partir d'une concentration seuil, concentration micellaire critique, l'interface est complètement saturée par les tensioactifs et la tension interfaciale diminue de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse. Dans la région III, la phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs, afin de minimiser les interactions hydrophobe-hydrophile, forment des agrégats comme les micelles. Par ailleurs, dans cette région on remarque que la tension superficielle ne varie plus avec la concentration des tensioactifs. Il y'a lieu d'indiquer également que la valeur de la CMC d'un tensioactif donné, est intimement liée au groupe fonctionnel (taille, contre-ion ...) et aux caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée (longueur, ramification ...).

Plusieurs relations empiriques ont été proposées afin de calculer la CMC qui dépend de la nature du tensioactif :

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

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

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

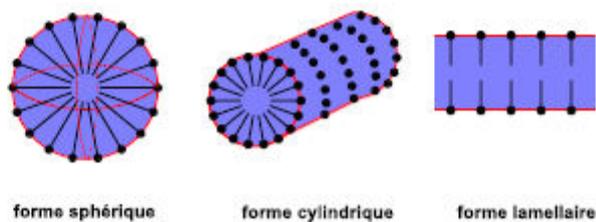
**-CMC en fonction de groupe fonctionnel :** Pour l'influence du groupe fonctionnel sur la valeur de la CMC, nous avons aussi le même type de relation empirique :

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

-**CMC en fonction de la forme géométrique de la micelle** : Notons aussi que la forme géométrique d'une micelle peut être prédite empiriquement par le paramètre d'empilement, que nous donnons sans démonstration, soit :  $\phi = v/a l$ .

Avec  $a$  est l'aire occupée par la partie polaire,  $l$  étant la longueur maximale de la chaîne hydrocarbonée et  $v$  représente le volume occupé par toute la molécule tensioactive.

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



**Figure III.4:** Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement

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

**Remarque :**

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de  $10^{-5}$  M) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de  $10^{-3}$  M).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs éthoxy).
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels, et la CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, **la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs isolé.**

### III.2.2 Température de Krafft

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

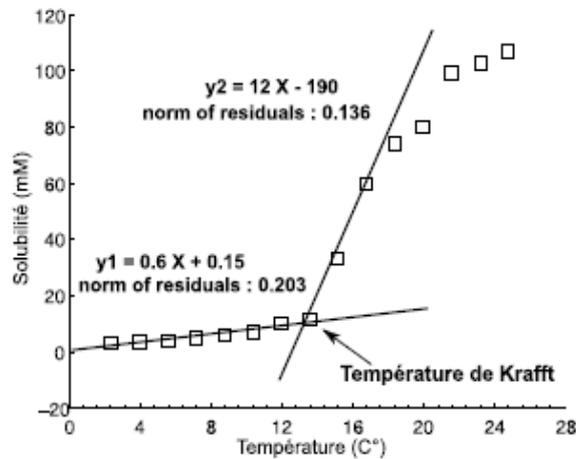


Figure III.5: Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium

De plus, cette température augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée de la molécule. La nature du contre-ion intervient également. La température de Krafft est déterminée à partir de l'étude de la variation de la solubilité du tensioactif, en solution aqueuse, en fonction de l'augmentation de la température. Un exemple de cette variation est donné pour le Dodécylsulfate de Sodium ou simplement, le SDS. Compte tenu de cette évolution, on observe que la solubilité augmente lentement au début, voir la première pente sur la courbe. Puis on remarque un changement brusque de la pente qui augmente, cela signifie un accroissement de la solubilité du tensioactif, voir la deuxième pente. C'est à la température de Krafft que se produit cette transition entre une faible et forte solubilité du tensioactif. Ceci s'explique par le changement de mode de solubilisation qui passe d'une solubilisation monomoléculaire (avant la température de Krafft) à une solubilisation micellaire (après la température de Krafft). On comprend donc que cette température correspond au point où la solubilité du tensioactif atteint sa CMC.

### III. 3 Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- ❖ **Solubilité** : La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures (couramment appelés huile) varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile. En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés.
- ✓ La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et, dans la plupart des

applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation.

- ✓ La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif polyéthoxylé démixte est appelée point de trouble. La valeur du point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxy. En règle générale les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble.
- ❖ **Stabilisation des émulsions et des microémulsions** : les tensioactifs par leur caractère amphiphile prennent un positionnement préférentiel aux interfaces eau/air, et également eau/huile. Cette propriété permet de les employer pour stabiliser des dispersions des solvants non-miscibles (les émulsions), comme eau dans l'huile ou huile dans l'eau.
  - ✓ **Les émulsions** : pour la dispersion eau/huile, deux types d'émulsions sont à distinguer : les émulsions directes (huile dans l'eau) et les émulsions indirectes (eau dans l'huile). Le terme émulsion est caractéristique d'une dispersion stabilisée par la présence d'un agent amphiphile se plaçant à l'interface eau-huile. Les émulsions directes et indirectes se distinguent par le rapport des phases eau-huile ou la phase continue étant majoritaire.

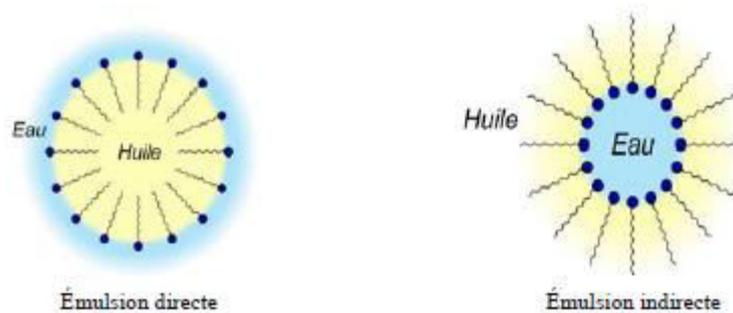
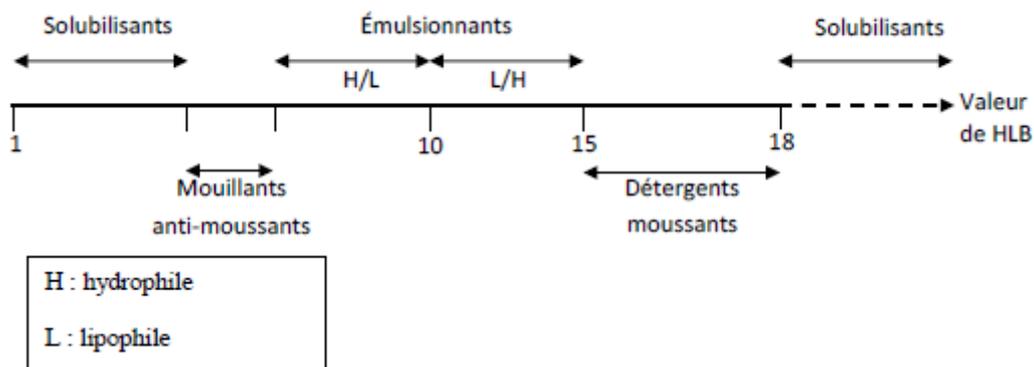


Figure III.6 : représentation schématique des émulsions

Les émulsions ne sont pas des systèmes thermodynamiquement stables, et leur formation nécessitent un apport d'énergie, généralement par le biais d'une action mécanique de cisaillement. Il en résulte un état métastable, qui va tendre inéluctablement vers la démixtion du système.

- ✓ **Les microémulsions** : sont des mélanges quaternaires d'eau, d'huile, de tensioactif, et de cotensioactif et se forment, contrairement aux émulsions, sans apport extérieur d'énergie. Les microémulsions sont stables dans le temps mais leur stabilité thermodynamique est contestée et sont transparentes en raison de la faible taille des gouttelettes dans les microémulsions (5-10 nm).
- ❖ **Rapport hydrophile- Lipophile (HLB)** :

Selon Griffin, le HLB compris entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs. Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile. Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que le HLB est déterminée à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.



**Figure III.7** : classification des tensioactifs selon HLB

D'autres critères de choix plus facilement accessibles peuvent être utilisés. En règle générale, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans eau (H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement une émulsion de type eau dans l'huile (E/H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile. La viscosité de l'émulsion résultante constitue également un critère de choix puisque la stabilité des émulsions est en général améliorée par un accroissement de la viscosité (diminution de la vitesse de sédimentation).

### III. 4 Critères de choix des tensioactifs

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs pour une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base concernant les propriétés des composés tensioactifs. Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- ✓ l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;
- ✓ l'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification .

Le choix du système tensioactif doit tenir compte du HLB, l'usage de tensioactif et des phénomènes physico-chimiques (mouvements browniens, diffusion moléculaire, attraction de Van der Waals) responsables de la déstabilisation des émulsions (floculation, coalescence). Les systèmes tensioactifs les plus couramment utilisés pour prévenir la déstabilisation sont :

- ✓ des mélanges de tensioactifs non ioniques : mélange de polysorbate et d'ester de sorbitane, mélange de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés de hlb complémentaires ;
- ✓ des tensioactifs macromoléculaires : tensioactifs polyéthoxypolypropoxy ;
- ✓ des tensioactifs ioniques seuls ou en mélange avec des tensioactifs non ioniques.

Les principales possibilités ou impossibilités d'association des différentes classes de tensioactifs sont fournies dans le tableau suivant :

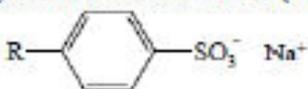
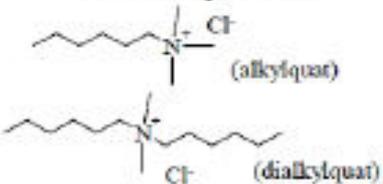
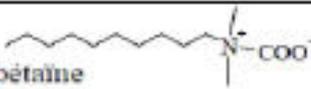
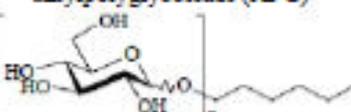
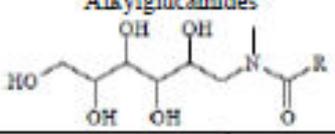
**Tableau III.2 : Critères de compatibilités des tensioactifs**

| Nature du tensioactif    | Compatibilité                                | Incompatibilité                        |
|--------------------------|--|--|
| <b>Anionique</b>         | Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques | Tensioactifs cationiques               |
| sulfonate                | Tout pH                                      |  |
| sulfate                  | 5 < pH < 9,5                                 | pH acide < 3,5 (hydrolyse)             |
| carboxylate (savon)      | pH basique                                   | pH acide Alcalino-terreux Eau dure     |
| <b>Cationique</b>        | Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques | Tensioactifs anioniques                |
| ammonium non quaternaire | pH acide                                     | pH basique                             |
| ammonium quaternaire     | Tout pH                                      | pH fortement basique à chaud           |
| <b>Non ionique</b>       | Tous les tensioactifs                        |  |
|                          | Tout pH                                      | Milieu oxydant                         |
|                          |  | pH fortement basique : pH > 13         |
| sauf :                   |  |  |
| ester d'acide gras       |  | } pH basique (hydrolyse) : pH $\geq$ 8 |
| ester de sorbitane       |  |  |
| polysorbate              |  |  |
| <b>Zwitterionique</b>    | Tous les tensioactifs                        |  |
|                          | Tout pH                                      |  |

### III.5 Domaine d'application des tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications

| Famille de tensioactifs  | Principaux caractères  | Utilisation   |
|--|--|---|
| <b>ANIONIQUE</b>   |  |   |
| savons $R-COO^- Na^+$<br>alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$  | - les plus courants<br>- peu onéreux<br>- n'irritent pas la peau<br>- bonne biodégradabilité   | Détergent   |
| alkylbenzène sulfonate linéaire(LAS)<br>                          |  | agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)                           |
|  |  | agent émulsifiant, dispersant et détergent  |
| <b>CATIONIQUE</b>  |  |   |
| ammonium quaternaire<br>  | C charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement   | agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux)                                      |
|  |  | bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)   |
| <b>ZWITTERIONIQUE</b>  |  |   |
| alkylbétaine<br>alkylsulfobétaine<br>dérivés d'acides aminés<br> | peu agressifs pour les tissus vivants<br><br>compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs  | adoucissant pour textile et cheveux<br><br>additif inhibiteur de corrosion                                    |
| <b>NON IONIQUE</b>   |  |   |
| alcools éthoxylés<br>$R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$<br>alkylphénols éthoxylés  | peu biodégradables<br><br>- très bas niveau de toxicité<br><br>- pas sensible au pH<br><br>- non irritant<br><br>- bonne synergie avec les autres tensioactifs | détergent (6 à 10 OE)<br>dispersant,<br>humectant et émulsifiant<br>(liquide vaisselle et linge)<br>(n>10 OE) |
| alkylpolyglycosides (APG)<br>                                   |  | C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie   |
| Alkylglucamides<br>   |  | formulation pour shampooing et gel douche   |
| esters de glycérol<br>esters d'hexitols  |  | agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique                                  |

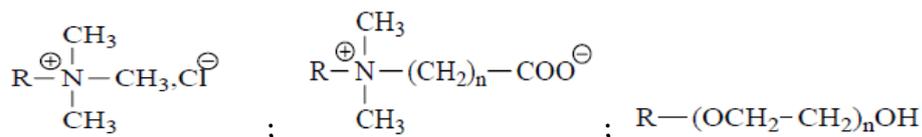
### Exercice d'application

- 1- Donner et commenter la structure générale d'une molécule de tensio-actif ionique.
- 2- Pour les savons : - Donner la formule topologique du glycérol et la formule générale d'un acide carboxylique saturé.
- 3- Donner la formule topologique de la trimyristine, triglycéride obtenu à partir du glycérol et de l'acide gras saturé à 14 atomes de carbone (acide tétradécanoïque).

4- La trimyristine peut être extraite de la poudre de noix de muscade. On extrait la trimyristine par l'éther diéthylique (éthoxyéthane) de formule brute  $C_4H_{10}O$ . Pour réaliser cette extraction, on place 20,0 g de poudre de noix de muscade et 30 mL d'éther diéthylique dans un ballon de 100 mL. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. On laisse refroidir puis on filtre sous vide le solide résiduel que l'on lave 2 fois avec 20 mL d'éther diéthylique. Le résidu solide récupéré après l'opération de filtration est recristallisé dans l'éthanol à 95%. La trimyristine obtenue est utilisée pour préparer un savon.

- Ecrire l'équation associée à la réaction de saponification de la trimyristine par une solution de soude.
- Quelle masse de soude solide faut-il utiliser pour saponifier  $m = 10$  g de trimyristine sachant que  $M(\text{trimyristine}) = 722 \text{ g.mol}^{-1}$  ?
- Comment obtenir l'acide myristique à partir du savon obtenu
- Ecrire l'équation associée à la réaction qui a lieu.

5- Attribuer à chacun des tensioactifs ci-dessous la classe à laquelle il appartient :  $R-SO_3^-Na^+$  ;

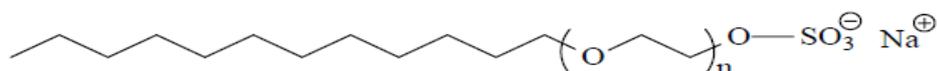


6- Le laurylsulfate de sodium est un tensioactif très utilisé dans de nombreux produits commerciaux. Il est obtenu par traitement successif du dodécane-1-ol par l'acide sulfurique puis la soude.

- Ecrire les équations associées à ces deux réactions.
- A quelle classe d'agents tensioactifs appartient-il ?
- Proposer une méthode pour obtenir du laurylsulfate d'ammonium.
- Qu'appelle-t-on concentration micellaire critique d'un tensioactif ? On pourra raisonner sur le laurylsulfate de sodium.

7- Représenter la structure d'une micelle.

8- Dans un bain moussant, on rajoute des lauryléthersulfates de sodium (représentés ci-dessous) afin de diminuer l'action irritante pour la peau du laurylsulfate de sodium :



- Quel est l'intérêt de l'introduction des  $n$  fonctions éther du point de vue hydrophile et lipophile ?

9- A l'aide de schémas, mettre en évidence le rôle d'un tensioactif dans

- La stabilisation d'une émulsion d'eau dans l'huile (E/H)
- La stabilisation d'une émulsion d'huile dans l'eau (H/E)

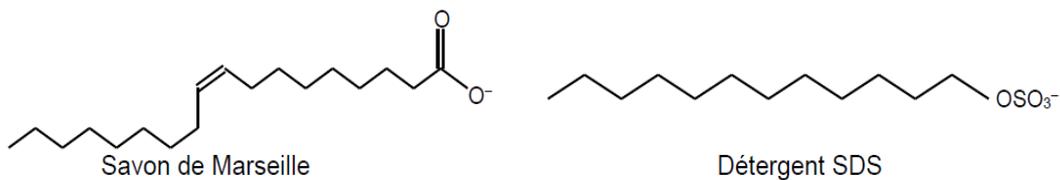
10- La conférencière de la société VENUS vous a présenté la préparation d'un gel coiffant et d'une crème dépilatoire. Préciser pour chacun de ces produits s'il s'agit d'une émulsion d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau.

11- Comment appelle-t-on le phénomène de destruction (ou rupture) d'une émulsion ?

12- Un tensioactif a une valeur de HLB égale à 13. Sera-t-il utilisable comme émulsifiant de l'huile dans l'eau ou de l'eau dans l'huile ? Justifier.

13- Un tensioactif a une valeur de HLB égale à 4. Sera-t-il utilisable comme émulsifiant de l'huile dans l'eau ou de l'eau dans l'huile ? Justifier.

14- Le savon de Marseille est souvent adapté au lavage du linge des nouveau-nés en raison de ses propriétés hypoallergéniques mais, pour des usages courants, des détergents, comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), sont aussi utilisés. En solution aqueuse, savons et détergents libèrent respectivement les ions suivants :



- D'après les données, le savon de Marseille forme un précipité avec les ions calcium et magnésium. Discuter de l'efficacité de ce savon en tant que tensioactif dans une eau dure.

## Chapitre IV : Les émulsions

Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre, les deux liquides étant non miscibles entre eux, le plus souvent de l'eau et de l'huile. La dispersion d'une phase dans une autre nécessite la création d'interfaces coûteuses en énergie. Pour que l'état dispersé demeure dans le temps, il faut ajouter au système un émulsifiant qui va s'adsorber à l'interface eau - huile, abaisser la tension interfaciale et permettre ainsi de limiter cinétiquement la séparation de phase. Une émulsion est définie comme un système où un liquide est dispersé en fines gouttelettes dans un autre liquide. Ces deux liquides doivent être non miscibles (Figure IV.1). Le liquide se trouvant dispersé sous la forme de fines gouttelettes est appelé phase dispersée (ou discontinue), tandis que l'autre liquide dans laquelle les gouttelettes diffusent est appelé phase continue (ou dispersante). Les émulsions sont donc des systèmes dispersés.

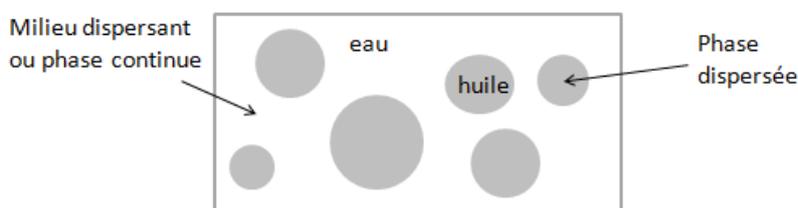


Figure IV.1 : Schéma explicatif des phases

Le terme « émulsion » peut désigner différents systèmes, en fonction de leur stabilité thermodynamique et la taille des gouttes de la phase dispersée :

- Les macro-émulsions, simplement appelées émulsions, sont des systèmes pour lesquels la taille moyenne des gouttes est supérieure au micromètre. Elles sont donc généralement soumises au crémage ou à la sédimentation sous l'effet de la gravité. Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables et leur préparation demande un apport énergétique extérieur.
- Les nano-émulsions désignent des systèmes pour lesquels la taille des gouttes de la phase dispersée est comprise entre 20 et 200 nm. Elles sont donc moins affectées que les macro-émulsions par la sédimentation et le crémage. Cependant, ces systèmes sont eux-aussi thermodynamiquement instables et leur préparation nécessite l'utilisation de méthodes hautement énergétiques ou alors assez complexes, comme l'inversion de phase.
- Enfin, les microémulsions sont des systèmes pour lesquels un émulsifiant rend possible le mélange à l'échelle nanométrique des deux phases, le plus souvent sous la forme de micelles gonflées ou de phases bi-continues. Ce sont des systèmes thermodynamiquement stables, leur formation se fait sans apport extérieur d'énergie.

Les émulsions sont rencontrées dans de nombreux domaines tels que l'alimentaire, la cosmétique, la pharmacie, le pétrole...Ceci peut s'expliquer par les différents types d'émulsions que l'on peut trouver :

- Les émulsions dites « naturelles » tel que le lait, la vinaigrette ;
- les émulsions se formant temporairement au cours de certaines étapes de procédés industriels (extraction liquide-liquide, polymérisation en émulsion) ;

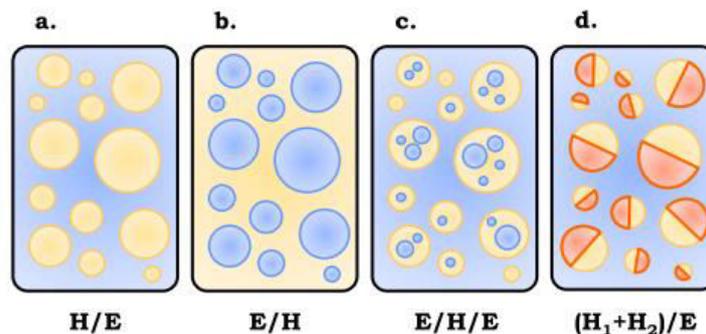
- les émulsions indésirables se formant lors de certains procédés que l'on va chercher à casser, se formant par exemple lors d'exploitation de gisements pétrolier. Ce phénomène est également rencontré dans des procédés d'usinage, de dégraissage, de déshuilage d'eaux de rejets avant évacuation ;
- les émulsions formulées qui sont les plus couramment rencontrées

Leur gamme d'utilisation est très variée du fait de leur facilité de formation mais également de par leurs nombreuses textures : fluide, crémeuse, gélifiée... expliquant notamment leur grand intérêt dans la cosmétique (hygiène-beauté) ou l'agroalimentaire.

## IV.1 Types d'émulsions

En fonction de la nature de la phase dispersée, nous distinguons plusieurs types d'émulsion (Figure IV. 2) :

- Les émulsions directes « huile - dans - eau » (H/E) (IV.2. a),
- Les émulsions inverses « eau - dans - huile » (E/H) (IV.2. b),
- Les émulsions multiples (E/H/E) ou (H/E/H), qui sont des émulsions dont la phase dispersée est elle-même une émulsion (IV.2. c)
- Les émulsions Janus ((H<sub>1</sub> + H<sub>2</sub>) /E), qui sont des émulsions formées à partir d'au moins trois phases. Le plus souvent, elles sont composées de deux huiles immiscibles dispersées dans l'eau sous la forme d'une émulsion directe pour laquelle chaque goutte contient les deux types d'huile (IV.2.d).



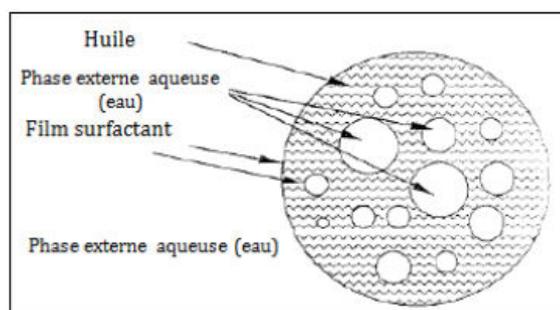
**Figure IV.2** : les différents types d'émulsions. A. Emulsion directe, b. Emulsion inverse, c. Emulsion multiple a phase eau continue et d. Emulsion Janus.

Une émulsion est dans la plupart du temps composée de deux phases : une phase hydrophile appelée eau |E| et une phase lipophile, appelée huile |H|.

- La phase hydrophile |E|, appelée également phase aqueuse, contient de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.
- La phase lipophile |H|, aussi appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, à température ambiante se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées.

❖ **Les émulsions simples** : Selon la pharmacopée, il existe 2 formes d'émulsions simples :

- **Les émulsions directes** : émulsions huile dans eau H/E dans lesquelles les gouttelettes d'huile sont dispersées dans de l'eau.
  - **Les émulsions inverses** : émulsions eau dans huile, E/H.
- ❖ **Les émulsions doubles** : Les émulsions doubles sont des émulsions comportant simultanément des émulsions H/E et E/H conduisant soit à des émulsions eau dans huile dans eau (E/H/E) soit à des émulsions huile dans eau dans huile (H/E/H). Chaque globule dispersé dans l'émulsion double forme une structure vésiculaire contenant des compartiments aqueux simples ou multiples séparés de la seconde phase aqueuse par une phase huileuse.



**Figure IV. 3** : Schéma d'une émulsion double E/H/E

Tout comme les émulsions simples, il existe 2 types d'émulsions doubles :

- Les émulsions eau dans huile dans eau (E/H/E), dans lesquelles une émulsion E/H est dispersée sous forme de gouttelettes dans une phase aqueuse. Les gouttelettes d'huile sont ainsi entourées d'une phase aqueuse, et à leur tour entourent une ou plusieurs gouttelettes d'eau. Leur fabrication nécessite deux agents tensio-actifs : un hydrophobe destiné à stabiliser l'interface de l'émulsion interne E/H et un hydrophile pour stabiliser l'interface externe des globules d'huile.
- Les émulsions huile dans eau dans huile (H/E/H), dans lesquelles une émulsion H/E est dispersée dans une phase huileuse. Dans ce système d'émulsion, la phase aqueuse (hydrophile) sépare la phase huileuse interne et externe.

Les émulsions eau dans huile dans eau (E/H/E) sont les plus couramment utilisées car elles comportent des domaines d'applications plus larges.

#### IV.1.1 Tension superficielle et Tensioactifs

Une émulsion étant formée de 2 phases immiscibles, les molécules à l'interface des liquides n'étant pas entourées de molécules de même nature, elles ne sont pas en équilibre. Il se développe donc une force à l'interface qui va avoir pour effet de contracter la surface de contact afin de stabiliser cette interface. Cette force s'appelle la tension interfaciale. Elle existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (deux solides, deux liquides, ou entre un liquide et un solide). Plus elle est élevée, plus l'énergie nécessaire pour fabriquer de la surface sera importante et donc plus il sera difficile de générer une goutte. Ils ont trois propriétés importantes en termes de fabrication et de stabilité des émulsions :

- Ils diminuent la tension superficielle ce qui facilite la formation des gouttelettes et empêche la recombinaison immédiate de la goutte.
- Ils diminuent le gradient de pression au niveau de l'interface ce qui a pour effet de stabiliser les gouttelettes par effet de répulsion entre elles.
- Ils stabilisent les gouttes en les empêchant d'interagir entre elles.

#### IV.1.2 Description des émulsions

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- la concentration de l'émulsion ;
- le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

Le tableau IV.1 donne l'aspect des différents types de dispersions liquide-liquide, systèmes non biphasiques compris. L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nano-émulsions, une partie de la lumière est transmise. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente. Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration, par exemple en saccharose.

**Tableau IV.1 :** Aspect des émulsions

|                  |                 |   |                              |
|------------------|-----------------|---|------------------------------|
| DIAMÈTRE (µm)    | 10 <sup>2</sup> | Émulsions grossières<br>(macro-émulsions) | Gouttes visibles             |
|                  | 10              |   | Blanc laiteux                |
|                  | 1               | Émulsions fines<br>(mini-émulsions)       | Opalescent<br>(blanc bleuté) |
| 10 <sup>-1</sup> | Micro-émulsions | Translucide                               |                              |
| 10 <sup>-2</sup> |                 |   |                              |

**Tableau IV.2 :** Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions

| Propriétés :                      | Macro-émulsion :                   | Nano-émulsion :  | Micro-émulsion :                               |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Apparence                         | Opaque                             | Transparent ou légèrement turbide                      | Transparent ou légèrement turbide              |
| Stabilité                         | Thermodynamiquement instable       | Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable | Thermodynamiquement stable                     |
| Durée de vie                      | Courte                             | Courte   | Longue   |
| Taille gouttelettes               | Supérieur à 1 µm                   | Entre 20 et 500 nm                                     | Entre 10 et 100 nm                             |
| Energie nécessaire à la formation | Méthodes à forte ou faible énergie | Méthodes à forte ou faible énergie                     | Méthode à faible énergie (formation spontanée) |
| Coût pour la formation            | Peu important                      | Important  | Peu important                                  |
| Pourcentage de tensioactif        | Inférieur à 5%                     | Entre 5 et 10%   | Supérieur à 10%                                |

- ❖ **Concentration** : La concentration de l'émulsion, ou concentration de la phase dispersée, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée  $\Phi$  ou taux de rétention :

$$\Phi = \frac{V_D}{V_D + V_C}$$

|       |                              |
|-------|------------------------------|
| $V_D$ | Volume de la phase dispersée |
| $V_C$ | Volume de la phase continue  |

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Les valeurs seuils communément admises sont :

| $\Phi$              | Type d'émulsion          |
|---------------------|--------------------------|
| $< 0,02$            | Émulsion diluée          |
| $0,3 < \Phi < 0,74$ | Émulsion concentrée      |
| $> 0,74$            | Émulsion très concentrée |

La distinction entre émulsions diluées et concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée : les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée. Généralement une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil. Les émulsions concentrées ont des propriétés rhéologiques particulières et les globules de phase dispersée ne sont plus sphériques mais facettés. Les raisonnements et calculs considérant des gouttelettes sphériques ne peuvent donc se tenir que pour  $\Phi < 0,3$ . En théorie la valeur maximale de  $\Phi$  est de 0,74 correspondant à l'empilement maximal de gouttes (chaque goutte est alors entourée de 12 gouttes). En pratique, la fraction volumique peut atteindre des valeurs supérieures (par exemple pour la mayonnaise) du fait de la déformabilité des gouttelettes (la phase dispersée étant fluide) et de l'hétérogénéité (les gouttes n'ont pas toutes la même taille) permettant

d'optimiser l'occupation de l'espace. Cependant le seuil de 0,74 reste pertinent puisque, pour des valeurs supérieures, des changements de comportement sont observés, notamment au cours de l'émulsification.

Inversement, dans les émulsions diluées, définies pour un taux de rétention très faible ( $\Phi < 0,02$ ), les interactions répulsives ou attractives entre gouttelettes sont nulles.

- ❖ **Granulométrie :** La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen. Si la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales. Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodisperse, sinon d'émulsion hétérogène ou polydisperse. La taille des gouttelettes d'une émulsion se distribue de façon continue des plus petites aux plus grosses. Généralement les données brutes concernant la taille, données sous forme de diamètres, sont réparties en catégories discrètes ou classes granulométriques avec mention du nombre de gouttelettes ( $n_i$ ) pour chaque catégorie. Le tableau 12 donne un exemple de distribution granulométrique. À partir de ces données la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique peut être représentée par la fréquence en nombre ( $f_i$ ) des gouttelettes dans chaque catégorie de taille :

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$

|       |                                       |
|-------|---------------------------------------|
| $n_i$ | Nombre de gouttelettes de la classe i |
| N     | Nombre total de gouttelettes          |

**Tableau IV.2 :** Distribution granulométrique d'une émulsion

| dmin ( $\mu\text{m}$ ) | dmax ( $\mu\text{m}$ ) | $d_i$ ( $\mu\text{m}$ ) | $n_i$ |
|------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| 0,041                  | 0,054                  | 0,048                   | 0     |
| 0,054                  | 0,071                  | 0,063                   | 2     |
| 0,071                  | 0,094                  | 0,083                   | 20    |
| 0,094                  | 0,123                  | 0,109                   | 38    |
| 0,123                  | 0,161                  | 0,142                   | 89    |
| 0,161                  | 0,211                  | 0,186                   | 166   |
| 0,211                  | 0,277                  | 0,244                   | 243   |
| 0,277                  | 0,364                  | 0,321                   | 360   |
| 0,364                  | 0,477                  | 0,421                   | 420   |
| 0,477                  | 0,626                  | 0,552                   | 361   |
| 0,626                  | 0,821                  | 0,724                   | 256   |
| 0,821                  | 1,077                  | 0,949                   | 145   |
| 1,077                  | 1,414                  | 1,246                   | 78    |
| 1,414                  | 1,855                  | 1,635                   | 23    |
| 1,855                  | 2,433                  | 2,144                   | 6     |
| 2,813                  | 3,192                  | 3,002                   | 1     |
| 3,191                  | 3,620                  | 3,406                   | 0     |
| 3,62                   | 4,107                  | 3,864                   | 0     |

dmin et dmax représentent la borne inférieure et supérieure de chaque catégorie de taille,  $d_i$  le diamètre médian des gouttelettes d'une catégorie de taille. Par exemple, pour la catégorie des gouttelettes de 0,041 à 0,054  $\mu\text{m}$ ,  $d_i = (0,041 + 0,054)/2 = 0,048 \mu\text{m}$ .

D'autres paramètres sont utilisés pour représenter la granulométrie d'une émulsion : le pourcentage en surface ou le pourcentage en volume. Un raisonnement sur deux gouttelettes de taille différente, l'une de 1  $\mu\text{m}$ , l'autre de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre, illustre la

signification d'un pourcentage en volume ou en surface suivant le paramètre retenu pour la description, les deux populations n'apparaissent pas de la même façon. Des calculs de pourcentages en surface et en volume peuvent être effectués sur toute une population. Dans une distribution en surface (ou aire), on calcule pour chaque classe granulométrique le pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe considérée par rapport à l'aire de l'ensemble des gouttelettes de toutes les classes :

$$A_i = \frac{a_i}{A_N}$$

|       |   |
|-------|---|
| $A_i$ | Pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe i |
| $a_i$ | Surface des gouttelettes de la classe i                   |
| $A_N$ | Surface de l'ensemble des gouttelettes analysées          |

La surface ( $a_i$ ) de l'ensemble des gouttelettes de cette classe est obtenue en multipliant la surface d'une goutte ( $4\pi r_i^2 = 4\pi (d_i / 2)^2$ ) par le nombre de gouttes de la classe considérée ( $n_i$ ) :

$$a_i = n_i \times 4 \times \pi \times r_i^2 = n_i \times 4 \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^2$$

De même, pour une distribution volumique, le volume ( $v_i$ ) de l'ensemble des gouttes d'une classe i s'exprime par :

$$v_i = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_i^3 = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^3$$

Le pourcentage en volume ( $V_i$ ) des gouttes de la classe i correspond au rapport :

$$V_i = \frac{v_i}{V_N}$$

|       |  |
|-------|--|
| $v_i$ | Volume des gouttelettes dans la classe granulométrique i |
| $V_N$ | Volume total de toutes les gouttelettes.                 |

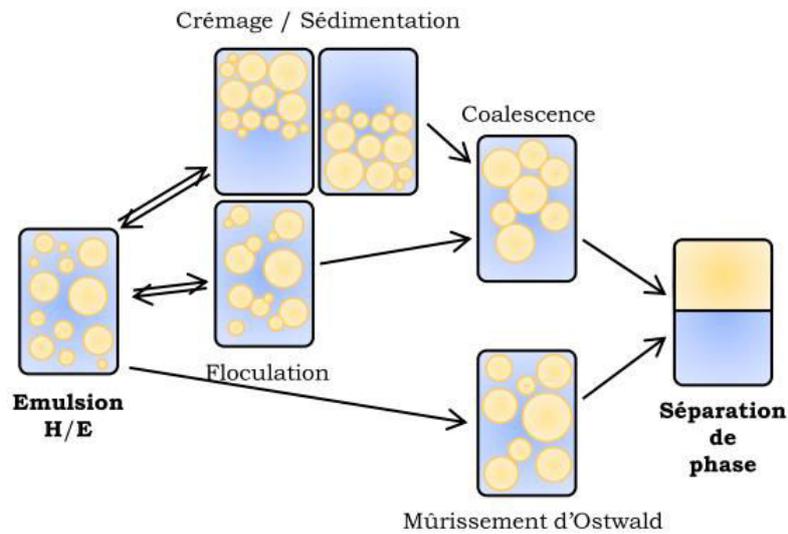
## IV.2 Stabilité des émulsions

Par définition, une émulsion n'est pas un système à l'équilibre thermodynamique (égalité des potentiels chimiques entre les deux phases). Les principaux phénomènes responsables de l'instabilité des émulsions sont :

- Murissement d'Ostwald : Solubilité de la phase dispersée dans la phase dispersante
- Crémage et sédimentation : Différence de densité entre les 2 phases
- Flocculation : Répulsions insuffisantes entre les gouttelettes
- Coalescence : Rapprochement des gouttelettes et rupture du fil interfacial

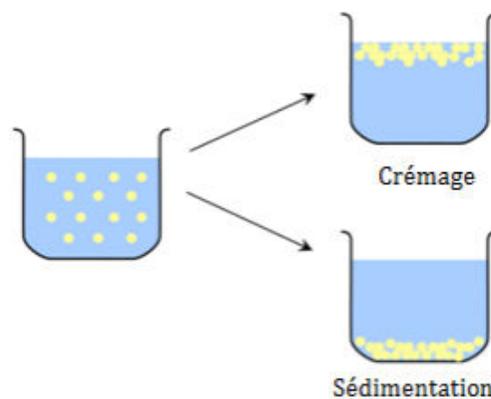
Une des propriétés des émulsions est qu'elles ne sont pas naturellement stables. Il est donc nécessaire d'appliquer un traitement (mécanique ou chimique) pour garantir sa stabilité dans le temps.

Les émulsions étant des systèmes hors équilibre, plusieurs mécanismes peuvent entraîner leur déstabilisation et mener à une modification de leur morphologie ou à une séparation de phase macroscopique (Figure IV.4).



**Figure IV.4 :** Les différents mécanismes de déstabilisation des émulsions simples.

Le crémage, la sédimentation et la floculation sont des mécanismes réversibles de vieillissement qui ne conduisent pas à une déstabilisation macroscopique de l'émulsion. Ils n'affectent pas la distribution de taille des gouttes de la phase dispersée mais peuvent contribuer à rendre l'émulsion inhomogène. Le crémage ou la sédimentation résultent de la différence de densité entre la phase aqueuse et la phase huileuse. La phase émulsifiée se concentre alors soit au-dessus, dans le cas du crémage, soit en dessous de la phase continue, dans le cas de la sédimentation. Ce processus intervient lorsque les forces de gravité dominent l'agitation thermique. Dans le phénomène de crémage les gouttelettes vont migrer de la phase dispersée vers le haut (émulsion H/E) tandis que dans le phénomène de sédimentation elles vont migrer vers le bas (émulsion E/H). La taille, la différence de densité entre les deux phases et la pesanteur vont être des paramètres influant sur la migration des gouttelettes. En effet, le crémage a lieu si la densité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase dispersante et dans le cas inverse, il y a sédimentation (Figure IV.4).

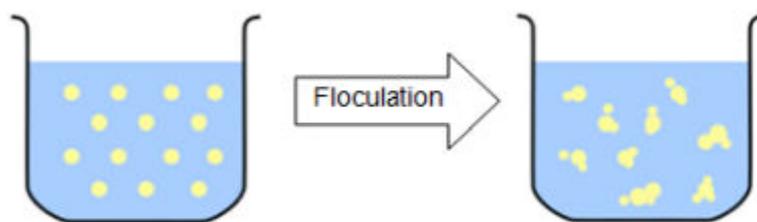


**Figure IV.4 :** Phénomènes de crémage et sédimentation

Ces deux phénomènes peuvent être contrôlés en augmentant la viscosité de la phase dispersante ou en utilisant un agent de texture. Ils sont également réversibles : si l'on ré-agite l'émulsion celle-ci retrouve son aspect initial. Sur le long terme, ces phénomènes concentrent localement les gouttes et accélèrent les instabilités telles que la coalescence.

La floculation est induite par les interactions attractives entre les gouttes, telles que le phénomène de déplétion, le pontage des gouttes par l'émulsifiant, et / ou les interactions de Van der Waals. Elle intervient lorsque ces forces attractives sont plus importantes que les forces répulsives que sont les interactions électrostatiques ou stériques. La floculation commence dans les émulsions dès que l'agitation est arrêtée. Les agrégats commencent à se former très rapidement : en effet leur temps de formation est compris entre quelques fractions de secondes et plusieurs secondes, en fonction de la concentration de la phase aqueuse interne. Cependant, leur structure dans les émulsions E / H et la vitesse de leur formation dépendent de la concentration de la phase dispersée. Pour des gouttes aqueuses ayant une taille comprise entre 100 et 300 nm, le mouvement brownien est la principale raison de la floculation. En effet, si des particules entrent en collision cela conduit à la formation d'agrégats contenant des centaines de gouttelettes. Ces agrégats peuvent avoir une forme sphérique compacte. Dans ce cas, une augmentation de la taille des agrégats conduit à leur sédimentation et à la séparation de la phase organique de l'émulsion. De plus, ces agrégats peuvent être des structures ramifiées qui occupent presque la totalité du volume des émulsions H/E ou E/H. Cependant, la floculation peut être maîtrisée :

- En augmentant la viscosité de la phase dispersante car si elle est plus épaisse cela diminue la vitesse de collision entre les gouttelettes ;
- En ajoutant des tensioactifs C'est également un phénomène réversible : l'agitation permet de remettre les gouttes en suspension.

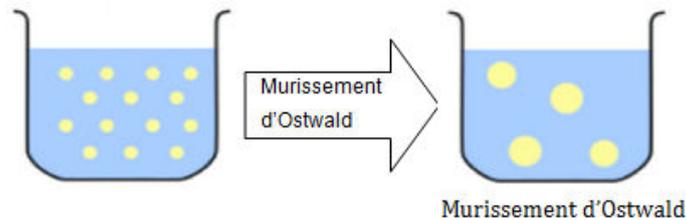


**Figure IV.5** : Phénomène de floculation

Enfin, il existe deux mécanismes irréversibles qui conduisent à la séparation de phase de l'émulsion : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald correspond au transfert des gouttes les plus petites vers les plus grosses. Ce phénomène est causé par la différence de pression de Laplace n'existant entre gouttes de différentes tailles, la pression étant plus importante dans les petites gouttes qui se vident au profit des plus grosses. Pour des gouttelettes allant de 50 à 200 nm, le mûrissement d'Ostwald se révèle être le principal mécanisme de déstabilisation. Lorsqu'il commence à se produire, il est presque quasi

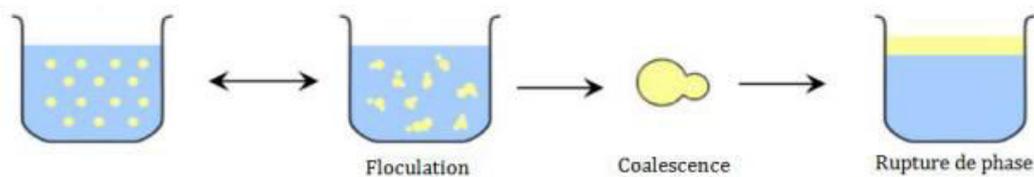
impossible à arrêter car il tend à diminuer l'énergie en réduisant au minimum la surface interfaciale. Ce phénomène peut être maîtrisé grâce à :

- Une homogénéisation de la taille des gouttelettes ;
- Il peut être retardé ou interrompu par l'addition de composants qui sont pauvres ou insolubles dans la phase continue.



**Figure IV.6 :** Murissement d'Ostwald

La coalescence consiste en la fusion de deux gouttes par rupture du film interfacial. Elle est d'autant plus importante que les gouttes de la phase dispersée sont proches les unes des autres, comme c'est le cas après crémage, sédimentation ou floculation de l'émulsion. La coalescence se produit lorsqu'il y a une rupture du film protecteur de la phase continue. Ceci est dû à un rapprochement des gouttes qui va tendre à réduire le film mince sous l'effet de la pression exercée sur les gouttes. Les gouttelettes vont alors fusionner pour donner des gouttelettes de taille supérieure. A terme, on peut voir apparaître une rupture de l'émulsion ou un déphasage (Figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Phénomène de coalescence ou rupture de phase

Afin de limiter ce phénomène, il est donc préférable d'utiliser un tensioactif qui va renforcer le film protecteur en augmentant l'élasticité interfaciale.

#### IV.2.1 Les différents types d'émulsifiants

Il existe plusieurs familles d'émulsifiants : les tensioactifs, les particules, les polymères et les protéines. Les tensioactifs sont les émulsifiants les plus utilisés et les mieux décrits dans la littérature. Ce sont des molécules amphiphiles de faible masse molaire constituées d'une chaîne carbonée hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile neutre ou chargée. Leur petite taille leur confère une adsorption rapide et réversible à l'interface eau-huile, mais ne permet qu'une stabilisation stérique limitée. Pour les tensioactifs ioniques, une stabilisation électrostatique s'ajoute à la stabilisation stérique. Les émulsions stabilisées par des particules sont appelées émulsions de Pickering. Les particules peuvent être de nature inorganique, à base de silice par exemple ou organique, comme les latex et les microgels. Leur structure peut être

homogène, cœur-écorce ou bien Janus. Les particules stabilisent les émulsions sur des temps très longs grâce à leur adsorption quasi irréversible à l'interface, dès que leur taille dépasse 0,5 nm 17 et permettent l'obtention d'émulsions dont les gouttes sont de taille bien contrôlée et faiblement polydisperses grâce au phénomène de coalescence limitée.

Les polymères sont également des émulsifiants efficaces. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, leur structure pouvant être très variée aussi bien chimiquement qu'architecturalement. Nous distinguons les homopolymères, formés à partir d'un seul type de monomère, des copolymères composés d'au moins deux monomères différents. Contrairement aux tensioactifs classiques, les polymères créent une répulsion stérique importante entre les gouttes, ce qui permet de stabiliser des émulsions sur des temps longs avec des concentrations faibles en émulsifiant. De plus, grâce à leur masse molaire élevée, ils sont généralement considérés comme moins toxiques que les tensioactifs. Enfin, les protéines peuvent aussi être utilisées comme émulsifiants. Les protéines sont des macromolécules biologiques formées d'une ou plusieurs chaînes polypeptidiques. Ces macromolécules sont donc constituées d'un enchaînement d'acides aminés et présentent une organisation spatiale complexe. Ainsi, elles possèdent souvent des propriétés tensioactives. Les protéines permettent donc de stabiliser efficacement des émulsions mais aussi de leur conférer des propriétés physico-chimiques originales. Les émulsions stabilisées par des protéines sont souvent très stables dans le temps grâce à la bonne répulsion stérique et électrostatique garantie par ces macromolécules. Par exemple, la  $\beta$ -caséine est une protéine que l'on trouve en outre dans le lait et qui est très utilisée pour stabiliser des émulsions dans l'industrie agroalimentaire. Les protéines permettent notamment la stabilisation efficace d'émulsions multiples en deux étapes d'émulsification.

#### IV.2.2 Techniques de formulation

Une émulsion est formée grâce à l'homogénéisation de deux phases liquides. La technique la plus utilisée est le rotor stator. Il existe plusieurs types de rotor stator : à hélice ou à cage colloïde. Il permet un fort cisaillement, par conséquent les gouttelettes d'un liquide se dispersent dans l'autre liquide. Cela lui est permis grâce à une agitation de type axial.

- ❖ **Le phénomène de cisaillement** : Le cisaillement est un phénomène qui consiste à réduire la taille des gouttelettes d'un liquide. Ce phénomène est constitué de deux étapes :
  - La dispersion : c'est le mélange entre les deux phases afin de former des gouttes d'une taille d'environ 100  $\mu\text{m}$ .
  - L'homogénéisation : c'est la rupture des gouttes en gouttelettes de 10  $\mu\text{m}$ .
- ❖ **La nanotechnologie** : Plus particulièrement en agroalimentaire, pharmaceutique ou bien cosmétique, la technique la plus étudiée est la nanotechnologie. Elle consiste à former des gouttelettes de la taille du nanomètre. En effet, cette technique peut montrer un aspect positif sur l'efficacité des nano-émulsions, plus les gouttelettes sont de petites tailles plus elles auront une meilleure capacité de diffusion notamment au niveau du principe actif. Cette méthode se caractérise également par le fait qu'elle ne demande que peu d'énergie. Ce processus induit le passage d'une émulsion d'une solution A dans B à une émulsion B dans A. Il existe aussi la technique d'émulsification membranaire.

Le liquide passe par une membrane composée de pores de dimension donnée permettant d'obtenir des gouttelettes ayant la taille désirée, comme pour former des gouttelettes de taille du nanomètre.

### **IV.3 Procédés discontinus et continus de préparation des émulsions**

La fabrication des émulsions nécessite un apport d'énergie extérieur qui est le plus souvent mécanique mais peut également être sonique, électrique ou autre. Les procédés d'émulsification sont le plus souvent classés selon le mécanisme qu'ils mettent en jeu. On distingue deux grandes catégories :

- Ceux générant un cisaillement : ils regroupent principalement les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbines et hélices), les dispositifs à rotor stator et les broyeurs colloïdaux ;
- les procédés faisant appel à un phénomène de cavitation tels que les techniques ultrasonores et homogénéisateurs haute pression.

#### **IV.3.1 Emulsification par agitation mécanique**

Les différentes étapes de fabrication d'une émulsion sont données sur la figure IV.8. On retrouve deux grandes étapes successives :

- Une étape de pré-émulsification : il s'agit de la mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (étape de dispersion-mélange). Le plus souvent, la phase à disperser est introduite progressivement dans la phase continue où l'on impose une agitation mécanique. Cela va donner des gouttes de taille d'environ 100  $\mu\text{m}$ ;
- Une étape d'homogénéisation : les gouttes générées à la première étape étant trop grosses, le but est ici de réduire leur taille afin de pouvoir stabiliser l'émulsion.

Le système de dispersion choisi doit provoquer un cisaillement suffisamment important afin d'assurer une bonne dispersion, une bonne circulation et un transport de liquide pour que l'ensemble du volume puisse traverser la zone de dispersion en un temps donné ou temps de passage.

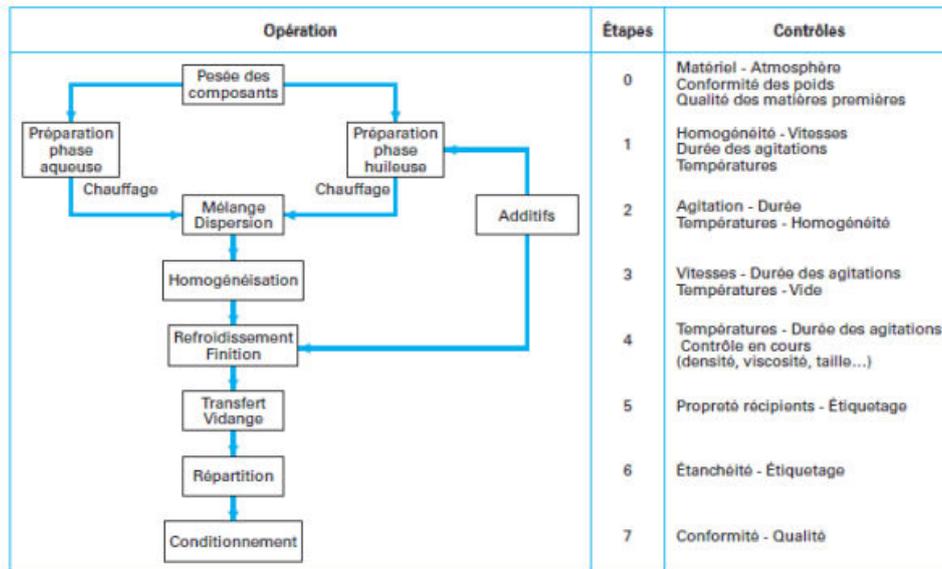


Figure IV.8 : Etapes de fabrication d'une émulsion

- ❖ **Disperseurs** : L'objectif principal des disperseurs est d'assurer un bon cisaillement afin de favoriser la rupture des gouttes. La circulation est aussi un paramètre important à prendre en compte car celle-ci influe sur la distribution de taille. En effet, lorsque les gouttes s'éloignent de l'agitateur et donc de la zone de cisaillement, elles vont avoir tendance à coalescer. On choisira préférentiellement des mobiles tels que la turbine de type Rushton ou la turbine à pales inclinées générant un fort cisaillement. Les gouttes fabriquées auront une taille comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .
- ❖ **Homogénéiseurs** : Les homogénéiseurs permettent d'obtenir la granulométrie souhaitée ainsi qu'une bonne stabilité. Pour cela, les mobiles utilisés auront un fort taux de cisaillement. Celui le plus utilisé est le système rotor-stator où le liquide est aspiré dans la tête de travail, traverse les lames du rotor et du stator où il va subir un fort cisaillement avant d'être expulsé et ressortir. Les gouttes produites sont relativement petites, de l'ordre du micromètre. C'est pourquoi ces systèmes sont utilisés directement ou après une étape de pré-émulsification.

### IV.3.2 Mélangeur statique

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube. Chaque élément présente une structure géométrique rigide particulière divisant le flux et le recombinaison. Généralement, les fluides sont mis en contact grâce au mouvement radial ayant lieu dans les mélangeurs, et ils circulent à l'aide d'une pompe. Ce système possède un cisaillement et une répartition granulométrique homogènes donnant ainsi des émulsions relativement fines (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre).

### IV.3.3 Inversion de phase

Il s'agit de la transformation d'une émulsion H/E en émulsion E/H ou inversement. Différents mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène :

- Une variation de température ;
- Une variation de la composition : par exemple, si l'on ajoute à une phase huileuse contenant un tensioactif lipophile une phase aqueuse contenant un tensioactif hydrophile, ou encore par un apport d'un volume important de la phase initialement dispersée.

#### **IV.3.4 Emulsification membranaire**

Il s'agit d'une méthode relativement récente qui s'est énormément développée au cours de ces quinze dernières années. C'est une technique très intéressante compte tenu de sa faible consommation d'énergie, d'un excellent contrôle de la taille et de la distribution de taille des gouttelettes. Nous avons vu que les émulsions simples peuvent être préparées dans des conditions de cisaillement élevée afin d'obtenir de petites gouttelettes (par exemple, par agitation mécanique). En revanche, les émulsions doubles sont réalisées avec un cisaillement moindre afin d'éviter la rupture des gouttelettes internes. En effet, un cisaillement élevé provoquerait une diffusion interne dans les gouttelettes, ce qui augmenterait la fréquence des collisions, et donc, la coalescence des gouttelettes internes avec la phase aqueuse externe. Les contraintes de cisaillement étant douces lors de l'émulsification membranaire, il s'agit donc d'un procédé intéressant pour leur fabrication. Les émulsions doubles y sont préparées par émulsification des émulsions simples, avec un excès de phase aqueuse ou huileuse selon qu'elles soient E/H/E ou H/E/H, respectivement. Deux modes de fonctionnement sont utilisés : l'émulsification membranaire à flux croisé et le pré-mélange membranaire. Il existe d'autres techniques : émulsification membranaire à flux croisé avec des membranes SPG et émulsification par microcanaux.

#### **IV.4 Domaines d'application des émulsions**

Les émulsions sont utilisées dans des domaines d'application très variés. En effet, elles sont formées à partir de deux liquides immiscibles et leur structure compartimentée en fait une classe de matériaux intéressante pour encapsuler des actifs, modifier la texture.

##### **IV.4.1 les émulsions dans l'agroalimentaire**

Les émulsions sont très étudiées pour le domaine agroalimentaire. Des émulsions directes sont utilisées pour l'encapsulation de composés lipophiles, tels que les acides gras insaturés pour éviter leur oxydation, ou les actifs comme le lycopène ou la lutéine pour augmenter leur stabilité et faciliter leur transport et utilisation dans des produits. Les émulsions multiples E/H/E ont aussi de nombreuses potentialités d'application pour encapsuler et protéger des composés hydrophiles, comme des parfums volatils, des vitamines, des minéraux, ou des acides aminés, pour améliorer la sensorialité de certains aliments, ainsi que pour masquer le goût désagréable de certaines molécules. Elles peuvent aussi être utilisées pour l'élaboration de produits allégés en matières grasses, l'eau interne permettant de réduire la quantité d'huile utilisée tout en préservant la texture. Les protéines permettent de stabiliser des émulsions de ce type sur des temps longs.

##### **IV.4.2 les émulsions dans le domaine des cosmétiques**

Les émulsions sont utilisées pour formuler des produits cosmétiques depuis l'antiquité. Elles permettent en effet d'obtenir une large gamme de textures et d'améliorer la sensorialité des produits. Pour les crèmes par exemple, les émulsions multiples E/H/E évitent la sensation de gras sur la peau tout en conservant les propriétés hydratantes des émulsions inverses. De plus, elles peuvent être utilisées pour encapsuler et libérer de façon contrôlée des principes actifs pour des applications topiques. Par ailleurs, de nombreuses études portent sur l'encapsulation d'actifs cosmétiques dans des nano-émulsions, des émulsions Janus ou des émulsions multiples.

#### **IV.4.3 les émulsions dans le domaine pharmaceutique**

Les émulsions sont particulièrement utiles dans l'industrie pharmaceutique pour transporter et protéger des principes actifs. Les actifs pharmaceutiques encapsulés dans ces émulsions peuvent être délivrés par voie orale, topique, mais aussi parentérale, en tant qu'adjuvant dans des vaccins par exemple.

#### **IV.4.4 Autres domaines d'application des émulsions**

Dans le domaine pétrolier, les émulsions stimulables sont très étudiées pour la récupération assistée du pétrole. En effet, l'injection sous haute pression d'une solution aqueuse contenant un émulsifiant permet de récupérer l'huile bloquée dans les porosités de la roche sous forme d'une émulsion directe. L'utilisation d'émulsifiants stimulables permet ensuite de casser cette émulsion afin de récupérer le pétrole. Dans le secteur du bâtiment et des revêtements routiers, les émulsions sont utilisées pour manipuler plus facilement des fluides très visqueux comme le bitume. En agriculture, les émulsions sont utilisées pour formuler des substances actives telles que des pesticides ou des herbicides. Enfin, pour le traitement des eaux usées, les émulsions multiples peuvent être employées comme membranes liquides pour capter certains polluants.

#### **IV.5 Prédire le type d'émulsion**

Prédire le type d'émulsion que l'on va obtenir pour un système eau - huile - émulsifiant donné est crucial dans la plupart des domaines d'application. Cette partie a pour objectif de décrire les principales méthodes de prédiction existantes, tout d'abord pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs, puis pour les émulsions stabilisées par des particules ou des polymères.

##### **IV.5.1 La règle empirique de Bancroft**

Très tôt, il a été observé que le type d'émulsion formé dépendait de la nature du tensioactif utilisé. Il y a un siècle, Bancroft établissait une « théorie de l'émulsification » reliant la solubilité préférentielle du tensioactif vis-à-vis d'une des phases de l'émulsion au type d'émulsion. Ainsi, la règle de Bancroft énonce que la phase continue d'une émulsion est généralement celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Cette règle empirique et qualitative n'a encore jamais été contredite dans le cas d'émulsions stabilisées par un tensioactif en concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (cmc).

##### **IV.5.2 La balance hydrophile - lipophile ou HLB**

Afin de quantifier la règle de Bancroft et de faciliter le choix du tensioactif pour former un type d'émulsion donné, Griffin a développé en 1949 la notion de balance hydrophile - lipophile

(HLB). Cette méthode, basée sur la classification des tensioactifs selon leur affinité pour l'eau, permet l'utilisation de règles de calcul simples pour prédire le comportement de tensioactifs ou mélanges de tensioactifs. Par exemple, pour les alkyles éthoxylés (CiEj), la HLB se calcule en fonction de la fraction massique en groupement éthoxyle  $W_{Ej}$  et de celle en groupement alkyle  $W_{Ci}$  selon l'équation :

$$HLB = 20 \frac{W_{Ej}}{W_{Ci} + W_{Ej}}$$

Les tensioactifs possédant une HLB élevée stabiliseront préférentiellement les émulsions directes et inversement. De façon plus générale, Davies a attribué à chaque groupement chimique un nombre HLB d'autant plus élevé que le groupement est hydrophile. La HLB du tensioactif est alors calculée à l'aide de l'équation :

$$HLB = 7 + \sum HLB \text{ hydrophile} + \sum HLB \text{ lipophile}$$

L'échelle de HLB de Davies est utilisable quelle que soit la nature du tensioactif à la condition que les valeurs de HLB de chacun des groupements chimiques le constituant soient connues. Cette échelle est toujours largement utilisée dans l'industrie en tant qu'outil comparatif pour une série de tensioactifs de même type. Cependant, elle présente certaines limitations. En effet, elle ne tient compte que de l'asymétrie de la molécule de tensioactif, et ne considère pas son environnement (température, pH, nature de l'huile, ...) qui influence pourtant lui aussi le type d'émulsion formé.

#### IV.5. 3 Le rapport r de Winsor

En 1948, Winsor établit une classification des microémulsions pouvant être obtenues lors de la mise en équilibre d'une phase aqueuse, d'une phase huileuse et d'un tensioactif. Le type de microémulsion dépend de la nature du surfactant ainsi que de son environnement. Winsor définit le rapport R entre les interactions des molécules de tensioactif situées à l'interface avec les molécules voisines d'huile et d'eau. Suivant si le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à un, on obtient respectivement des microémulsions de type Winsor I (microémulsion h/e), II (microémulsion e/h) ou III (microémulsion bi-continue). Il remarque de plus qu'il existe une forte corrélation entre le type de microémulsion et le type d'émulsion obtenu après émulsification de la microémulsion. Ainsi, lorsque qu'un système forme une microémulsion h/e, une émulsion directe sera préférentiellement stabilisée. Cependant, tout comme le critère de Bancroft, cette dernière règle reste empirique.

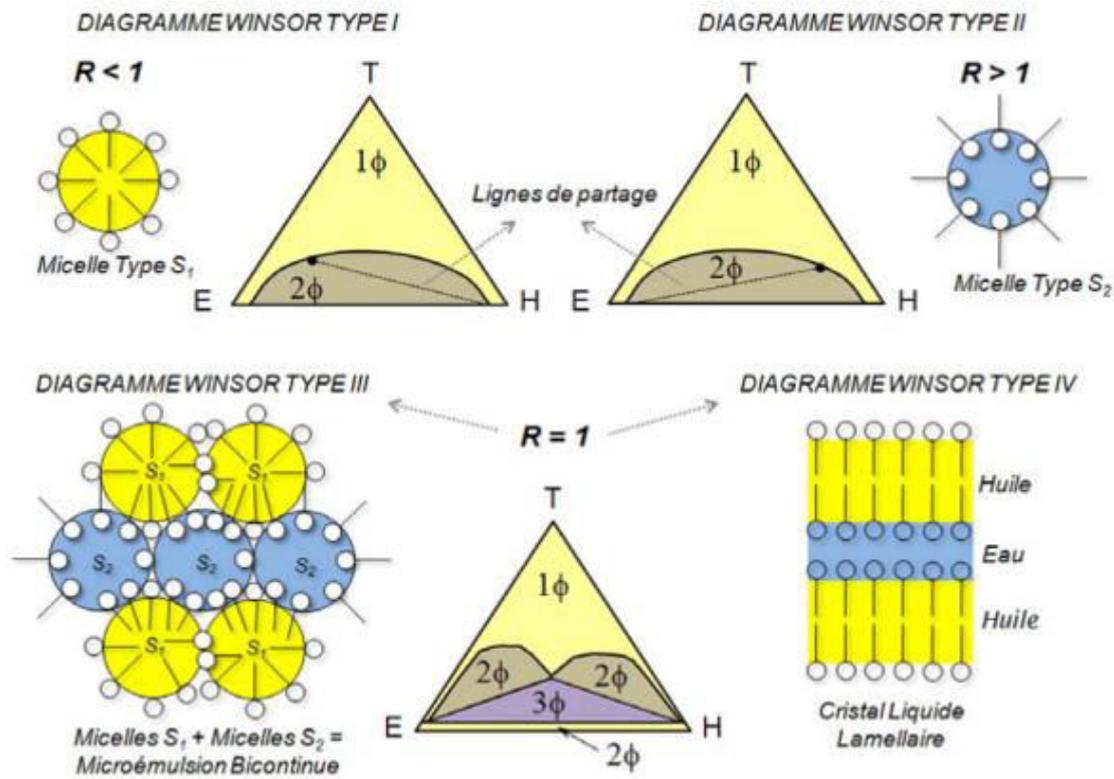
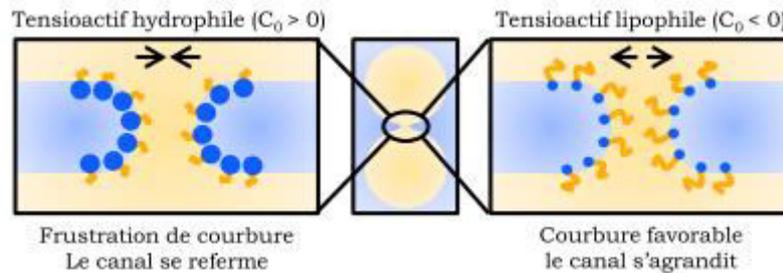


Figure IV. 9 : Diagramme de phases de Winsor en fonction du rapport  $R$

#### IV.5.4 La courbure spontanée a l'interface eau - huile

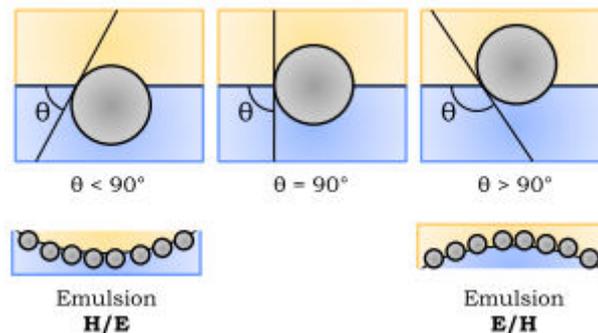
C'est seulement lorsqu'a été développée la notion de courbure spontanée du tensioactif à l'interface ( $C_0$ ) que la prédiction du type d'émulsion a pris une tournure plus physique. Le paramètre d'empilement  $p$  d'un tensioactif, dont la valeur peut être reliée à  $C_0$ , dépend de sa structure et peut être décrit à l'aide des paramètres suivants : la longueur de la chaîne hydrophobe étirée, l'aire occupée par la tête polaire hydrophile et le volume total de la molécule. A travers ces paramètres géométriques, sont pris en compte des paramètres physico-chimiques représentatifs de l'environnement du tensioactif, tels que la température, le pH et la force ionique. En effet, pour un tensioactif ionique par exemple, le volume de la tête polaire dépend du pH de la solution aqueuse. Harkins et Langmuir ont été parmi les premiers à relier le type d'émulsion obtenu à la notion de courbure spontanée du tensioactif. Un tensioactif de courbure moyenne positive, c'est-à-dire dont la tête polaire est dominante par rapport à la chaîne hydrophobe, favorisera la formation d'une émulsion directe et inversement. Cependant, même si cette théorie permet de prédire correctement le type d'émulsion formé, il n'est pas correct de relier directement la courbure de l'interface des gouttes de l'émulsion et la courbure spontanée du tensioactif. En effet, la taille des gouttes étant très grande devant celle d'une molécule de tensioactif, la frustration de courbure de celui-ci est pratiquement là même à l'interface, quelle que soit sa courbure spontanée. Kabalnov et Wennertrom vont revisiter cette théorie en s'intéressant aux films interfaciaux, et en reliant leur stabilité à la stabilisation des émulsions directes et inverses (Figure IV.10). Ils montrent que l'émulsion obtenue est celle pour laquelle le film formé lors de la coalescence entre deux gouttes est le plus stable. Il est alors possible de relier le signe de la courbure spontanée du tensioactif avec le type d'émulsion

formé. En effet, lorsque deux gouttes coalescent, le bord du canal de coalescence qui se crée est une zone très fortement courbée. Pour qu'une émulsion soit stable, il faut que la courbure du bord du canal soit opposée à la courbure spontanée du tensioactif, afin que ce dernier soit frustré et que le canal ait tendance à se refermer, limitant ainsi la coalescence.



**Figure IV.11:** Influence de la courbure spontanée  $c_0$  du tensioactif sur la stabilité du canal de Coalescence d'une émulsion directe.

- ❖ **Cas des émulsions stabilisées par des particules :** Pour un système de type Pickering, le type d'émulsion dépend de la mouillabilité préférentielle des particules dans l'une ou l'autre des deux phases. La mouillabilité d'une particule à l'interface eau - huile est quantifiée par l'angle de contact  $\theta$  mesuré du côté de la phase aqueuse (Figure IV.12). Lorsque l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , la particule est préférentiellement mouillée par l'eau. Elle est alors dite hydrophile. A l'inverse, les particules formant un angle de contact supérieur à  $90^\circ$  sont dites hydrophobes.

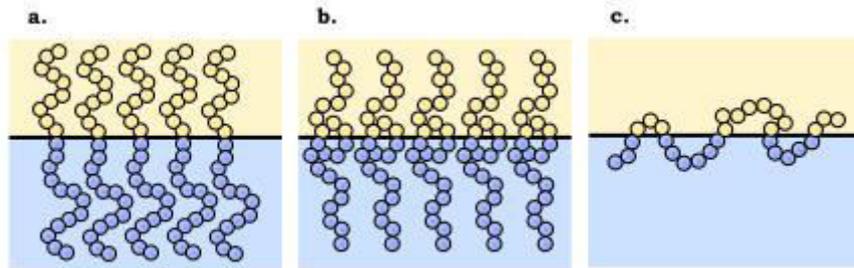


**Figure IV.12:** influence de la courbure spontanée  $C_0$  du tensioactif sur la stabilité du canal de coalescence d'une émulsion directe.

La prédiction du type d'émulsion est basée sur les travaux de Finkle, qui fut le premier à corréliser le type d'émulsion de Pickering à la mouillabilité préférentielle des particules. Par exemple, une particule hydrophile stabilisera préférentiellement des émulsions directes alors qu'une particule hydrophobe stabilisera les émulsions inverses (Figure IV.12). En revanche, si nous essayons d'appliquer directement la règle de Bancroft aux émulsions de Pickering, la prédiction du type d'émulsion ne sera pas fiable. En effet, des études mettent en évidence l'existence de systèmes de Pickering dits « anti-Bancroft » pour lesquels les particules sont majoritairement solubilisées dans la phase dispersée de l'émulsion. Pour ces systèmes, le critère de courbure défini par Finkle reste cependant vérifié car bien que ces particules soient majoritairement solubilisées dans la

phase dispersée de l'émulsion, une fois adsorbées à l'interface, leur mouillage les dirige majoritairement dans la phase continue de l'émulsion.

- ❖ **Cas des émulsions stabilisées par des polymères :** Il n'existe actuellement aucune règle fiable permettant de prédire le type d'émulsion dans le cas d'émulsions stabilisées par des polymères. Comme pour les émulsions de Pickering, la règle de Bancroft ne s'applique pas toujours et il est compliqué d'établir un critère de courbure facilement applicable à ces macromolécules dont la conformation à l'interface eau - huile est souvent complexe et difficile à déterminer.



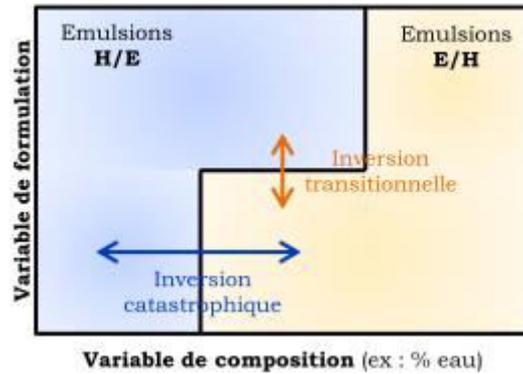
**Figure IV.13 :** schémas de la conformation d'un copolymère a l'interface eau - huile a. Pour un dibloc en conformation brosse, b. Pour un dibloc avec adsorption à l'interface et c. Pour un copolymère statistique.

Considérons par exemple un copolymère linéaire constitué d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe. Ceci implique que le copolymère se comporte comme une brosse à l'interface, c'est-à-dire que chacun des blocs reste uniquement présent dans la phase dans laquelle il est le plus soluble, sans s'adsorber à l'interface (Figure IV.13. a). Cependant, ce phénomène d'adsorption ne peut pas toujours être négligé, et dépend de l'affinité de chacun des blocs dans les deux phases de l'émulsion, des conditions de pH, température et force ionique, ... La conformation du copolymère à l'interface est donc souvent plus complexe que celle d'une simple brosse (Figure IV.13. b). De plus, l'architecture du copolymère n'est pas forcément de type dibloc et peut être par exemple statistique (Figure IV. 13..c) ce qui complexifie encore sa conformation à l'interface.

#### IV.6 Les émulsions stimulables

Une émulsion stimulable est définie ici comme une émulsion que l'on peut casser, ou dont on peut modifier le type, sous l'action d'un stimulus extérieur, comme par exemple la force ionique, la température, le pH, ou bien la lumière. Lorsque la phase continue d'une émulsion devient la phase dispersée, on parle d'inversion de phase de l'émulsion. Une inversion de phase d'émulsion peut se faire suite à la modification d'une variable de formulation (pH, température, force ionique, ...) ou d'une variable de composition (rapport eau / huile). L'inversion de phase est dite dynamique lorsqu'elle se fait par une modification progressive et continue d'une variable sur un même système. Au contraire, elle est dite standard lorsque le changement de la variable se fait sur des échantillons préparés séparément. L'inversion de phase d'une émulsion, qu'elle soit dynamique ou standard, peut être classée de deux façons. Une inversion catastrophique est en général provoquée par une modification du rapport eau - huile, jusqu'à ce que la proportion de phase dispersée soit si

grande qu'elle devienne la phase continue (Figure IV.14). Elle est appelée ainsi car elle peut être modélisée par la théorie des catastrophes. C'est un phénomène irréversible car une fois modifié, il est impossible de revenir exactement à l'état initial du système (rapport eau-huile, concentration en émulsifiant, ...).



**Figure IV.14:** carte bidimensionnelle des deux types d'inversion de phase selon le type de Variable modifiée.

Une inversion transitionnelle se produit quand l'affinité de l'émulsifiant est modifiée par le changement d'une variable de formulation (Figure IV.14). C'est un phénomène qui peut être réversible. La réversibilité « vraie » peut être obtenue en utilisant des variables telles que la température ou la lumière. Lorsque l'on utilise des stimuli comme le pH et la force ionique, la notion de réversibilité est à nuancer. En effet, l'enchaînement de plusieurs transitions modifie la composition du système, ce qui peut conduire à une atténuation de sa réponse avec le temps, jusqu'à ce que la transition n'ait plus lieu du tout. Par exemple, une légère modification du pH entraînera une modification de la force ionique. Lorsque la transition sera réalisée dans l'autre sens, le pH pourra être ramené à sa valeur initiale mais la valeur de la force ionique aura été modifiée. L'état final du système ne sera donc plus exactement le même que l'état initial.

#### IV.6.1 Emulsions stimulables stabilisées par des tensioactifs

Dans le cas des émulsions stabilisées par des tensioactifs non ioniques, la température est la variable la plus utilisée pour induire une inversion de phase transitionnelle entre des émulsions directes et inverses. C'est le cas par exemple des émulsions stabilisées par les CiEj qui présentent une LCST (Lower Critical Solution Temperature). Un procédé appelé méthode « PIT » (Phase Inversion Temperature) utilise l'inversion de phase de ces systèmes avec la température pour obtenir des émulsions directes avec des tailles de gouttes très fines, sans avoir besoin d'apporter beaucoup d'énergie mécanique au système. Par exemple, en refroidissant une émulsion inverse préparée à haute température, la courbure du tensioactif va progressivement diminuer jusqu'à une valeur nulle pour laquelle se produit l'inversion de phase. A ce point d'inversion de phase, la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est très faible, ce qui permet de créer plus d'interface et donc de former des gouttes de taille très petite qui resteront stables par la suite si la température et le rapport eau - huile restent en accord avec la formulation d'une telle émulsion. Pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs ioniques, le

pH et la force ionique sont souvent des variables efficaces pour induire une inversion de phase. En 1993, Binks réalise une inversion de phase en variant la force ionique pour des émulsions stabilisées par un tensioactif anionique, le di(éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium ou AOT. Les émulsions stabilisées par des tensioactifs peuvent aussi subir une inversion de phase de type catastrophique, via une modification du rapport eau-huile. Qu'elle soit transitionnelle ou catastrophique, l'inversion de phase pour les systèmes stabilisés par des tensioactifs permet le plus souvent de passer d'une émulsion directe à une émulsion inverse et réciproquement, moyennant un apport continu en énergie mécanique. Au point d'inversion de phase, des émulsions multiples E/H/E ou H/E/H peuvent être observées mais elles sont le plus souvent qualifiées d'anormales ou de transitoires du fait de leur instabilité. Le choix du tensioactif est primordial dans ce système : lorsqu'il est neutre, Le tensioactif peut stabiliser à la fois des émulsions directes et inverses, ce qui explique pour les auteurs sa capacité à stabiliser des émulsions multiples.

#### **IV.6.2 Emulsions stimulables stabilisées par des particules**

Tout comme les émulsions stabilisées par les tensioactifs, les émulsions de Pickering peuvent être stimulables. Dans plusieurs études, l'inversion de phase, de type catastrophique, est réalisée par augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée, par exemple pour des émulsions stabilisées par des particules de silice. Il existe aussi des systèmes pour lesquels l'inversion de phase est transitionnelle. Ainsi, Binks et al. ont étudié des émulsions stabilisées par deux types de particules de silice d'hydrophobicités différentes. En modifiant le rapport de quantité entre les deux types de particules, ils ont montré qu'il était possible de passer d'émulsions inverses à directes. Cependant, cette inversion de phase est de type standard, chaque émulsion étant préparée séparément, et il n'est pas possible de passer d'un type d'émulsion à l'autre à partir du même échantillon. Quelques années plus tard, Binks et al. ont développé des émulsions de Pickering dépendantes de la température. Ces émulsions sont stabilisées par des latex de polystyrène dont la surface est couverte de copolymères à blocs poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(méthacrylate de diméthylamino éthyle) (PMMA-b-PDMAEMA) dont la partie hydrophile possède une LCST. Ainsi, pour des températures inférieures à 52°C les émulsions préparées sont directes alors que celles préparées à des températures supérieures à 65°C sont inverses. Entre ces deux températures, les deux types d'émulsion sont stables et des émulsions multiples E/H/E ont été observées. Là encore, il s'agit d'une inversion de phase transitionnelle standard, chaque échantillon étant préparé séparément à une température donnée. En effet, une fois le système émulsifié, les particules sont adsorbées de façon quasi irréversible à l'interface eau - huile et une modification de la température ne permet plus de modifier la mouillabilité des particules. Des travaux similaires avec des particules de polystyrène fonctionnalisées avec des groupements acide carboxylique ont montré qu'il était aussi possible d'obtenir des systèmes stimulables par le pH ou la force ionique.

Plus récemment, des émulsions stabilisées par des particules Janus à base de styrène et d'acide acrylique ont été préparées. En jouant sur le pH de la phase aqueuse de l'émulsion ainsi que sur la fraction volumique de la phase huileuse, ils ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions directes, inverses ainsi que multiples à partir de leur système. A la différence des études discutées précédemment, l'inversion de phase transitionnelle avec le pH est ici

dynamique et il est possible par exemple de passer d'une émulsion E/H/E à une émulsion directe de façon continue par abaissement du pH de la phase aqueuse. Le mécanisme de stabilisation de ces émulsions multiples n'a pas encore été identifié et des études à l'échelle microscopique sont en cours pour permettre de comprendre la façon dont les particules Janus stabilisent ces émulsions en fonction du pH.

#### **IV.6.3 Emulsions stimulables stabilisées par des polymères**

Les polymères aussi peuvent être efficaces pour l'inversion de phase ou la déstabilisation contrôlée d'émulsions. Leur architecture et composition chimique peuvent être facilement variées, notamment grâce au développement des méthodes de polymérisation contrôlée, qui permettent de choisir parmi un catalogue important de monomères, afin d'obtenir des émulsifiants répondant à des stimuli très variés (pH, force ionique, température, ...). De plus, ces macromolécules étant constituées d'une répétition de motifs stimulables, la réponse de celles-ci à un stimulus est amplifiée par rapport aux tensioactifs. Il était possible de stabiliser/déstabiliser de manière réversible des émulsions à l'aide de copolymères greffés sensibles au pH. Ces polymères sont constitués de chaînes linéaires de poly(acide méthacrylique) (PMAA), greffées de chaînes courtes de poly(éthylène glycol) (PEG). A pH acide, les chaînes PEG se complexent avec les unités MAA non chargées, par formation de liaisons hydrogène. Ces complexes étant hydrophobes, les chaînes sont alors amphiphiles, constituées de segments hydrophobes là où les motifs MMA sont complexés, et de segments hydrophiles là où elles sont libres. Il est alors possible de stabiliser des émulsions directes, stables sur des temps longs. A pH basique, les unités MAA sont chargées négativement et les complexes ne se forment plus, les chaînes sont totalement hydrophiles et ne stabilisent plus les interfaces eau - huile. Peu de temps après, des études ont mis en évidence la possibilité de modifier le type d'émulsion, directe ou inverse, en jouant sur des paramètres physico-chimiques tels que le pH et la force ionique pour des émulsions stabilisées par des chaînes de polyacrylate de sodium modifiées hydrophobes par inversion de phase standard. Depuis, il a été montré que les polymères permettent aussi d'obtenir des systèmes stimulables réversibles en utilisant par exemple la lumière comme stimulus. En effet, il était possible de passer d'une émulsion directe à une émulsion inverse de façon réversible et continue pour des émulsions stabilisées par un tensioactif neutre de type C i E j auquel s'ajoute un polymère photo-stimulable, de type poly(acrylate de sodium) ou poly(acide acrylique), modifié avec des groupements azobenzène. L'inversion de phase catastrophique a aussi été utilisée pour les émulsions stabilisées par des macromolécules. Des émulsions eau-toluène avec des copolymères à blocs de type poly(styrène)-b-poly(éthylène glycol) (PS-b-PEG). En jouant sur la composition du polymère, ils sont parvenus à obtenir la séquence « émulsion directe- émulsion E/H/E - émulsion inverse » en augmentant la quantité d'huile. Pour les systèmes stabilisés par des polymères, comme pour ceux stabilisés par les particules, l'inversion de phase permet l'obtention d'émulsions multiples stables en une seule étape d'émulsification. Elle peut être catastrophique ou bien transitionnelle.

#### **IV.7 Les émulsions multiples**

Les émulsions multiples sont des systèmes complexes dont la phase dispersée est elle-même une émulsion. Les plus basiques, appelées émulsions doubles, sont des systèmes pour lesquels

la phase dispersée est une émulsion simple. Il existe deux types d'émulsions doubles : les émulsions E/H/E et les émulsions H/E/H (Figure IV.15).

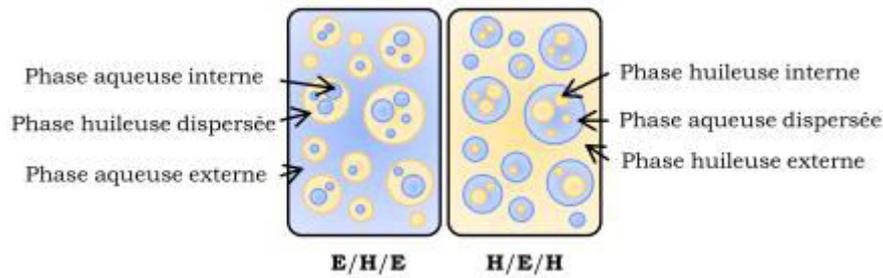


Figure IV.15 : Les deux types d'émulsion doubles.

Une émulsion multiple E/H/E est reportée pour la première fois en 1925 par Seifriz. Elle a été observée lors de l'inversion de phase d'une émulsion inverse stabilisée par une protéine alimentaire : la caséine. Cependant, c'est seulement au cours des cinquante dernières années qu'ont été considérées les nombreuses potentialités d'application des émulsions multiples. En 1965, Herbert a été l'un des premiers à utiliser les émulsions multiples pour la libération contrôlée de médicaments dans des produits pharmaceutiques.

#### IV.7.1 Préparation d'émulsions multiples

- ❖ **Par agitation mécanique :** La génération d'une émulsion multiple par agitation mécanique est le procédé le plus répandu de par sa facilité d'exécution, son faible coût et son rendement important. Les émulsions multiples formées par agitation mécanique le sont généralement grâce à un procédé en deux étapes, ou alors par un procédé en une étape couplée avec une inversion de phase. Pour le procédé en deux étapes, les émulsions sont stabilisées par au moins deux émulsifiants. Par exemple, pour obtenir une émulsion multiple E/H/E, la première étape consiste en l'obtention d'une émulsion inverse stabilisée par l'émulsifiant hydrophobe. Cette émulsion doit être obtenue sous cisaillement élevé afin d'obtenir des gouttelettes de taille assez fine (diamètre < 1 µm en général). L'émulsion est ensuite dispersée dans la phase aqueuse externe en présence de l'émulsifiant hydrophile afin d'obtenir l'émulsion multiple. Cette deuxième étape doit être réalisée dans des conditions d'agitation plus douces afin de ne pas endommager la structure de l'émulsion primaire que l'on souhaite disperser (Figure IV.16). Le processus inverse permet d'obtenir une émulsion multiple H/E/H.

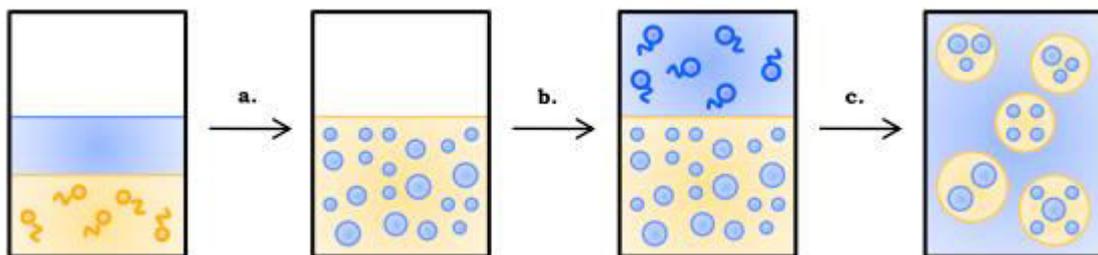
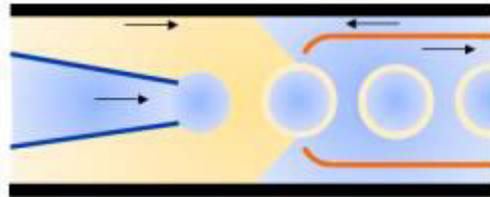


Figure IV.16 : procédé d'obtention d'une émulsion e/h/e en deux étapes, par agitation mécanique. a. préparation de l'émulsion primaire e/h, b. ajout de la phase aqueuse contenant l'émulsifiant hydrophile et c. formation de l'émulsion multiple e/h/e.

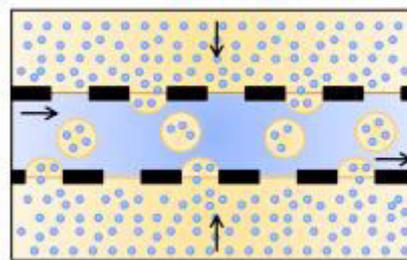
❖ **Par microfluidique**

Ces dernières années, le développement des techniques de microfluidique a permis la formation d'émulsions multiples monodisperses de taille, de structure et composition bien contrôlées, car les gouttes sont formées une par une. Même si ce procédé de fabrication a un débit de production limité, la possibilité d'installer plusieurs circuits en parallèle en fait une technique prometteuse. Les émulsions multiples préparées en microfluidique sont le plus souvent fabriquées en deux étapes, c'est-à-dire en utilisant des circuits composés de deux jonctions successives. Depuis peu, un autre dispositif a été développé, permettant de générer des émulsions doubles en une étape grâce à l'utilisation de capillaires coaxiaux. Le montage consiste en deux capillaires placés bout à bout, à l'intérieur d'un capillaire plus grand (Figure IV.17). Le fluide qui constituera les gouttes internes est injecté par le capillaire représenté en bleu, celui correspondant à la phase dispersée arrive dans le même sens dans le capillaire noir. En revanche, le fluide correspondant à la phase continue arrive dans le sens opposé, dans le capillaire noir. Les gouttes multiples sont alors directement formées dans le capillaire orange.



**Figure IV.17:** dispositif coaxial pour la fabrication d'émulsions e/h/e en une seule étape grâce à l'utilisation de capillaires coaxiaux

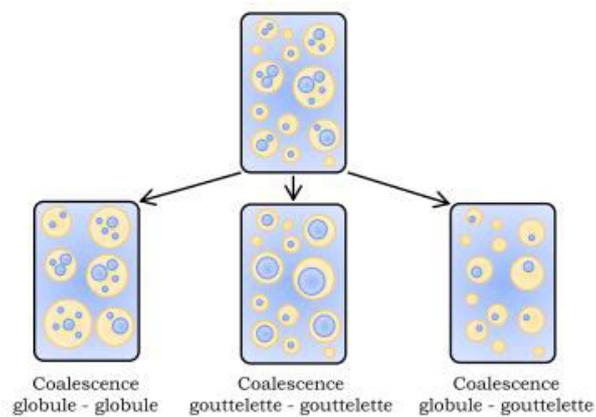
- ❖ **Par un procédé à membrane :** Ce procédé est très utilisé pour la production industrielle d'émulsions. C'est un procédé continu et simple à mettre en place qui demande peu d'énergie, produit un cisaillement faible, nécessite l'ajout de peu de surfactant et produit des gouttes relativement monodisperses. Il consiste à faire passer la phase dispersée à travers une membrane de filtration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane conduisant ainsi à la formation d'une émulsion. Cette méthode peut être utilisée pour fabriquer des émulsions multiples grâce à un procédé en deux étapes : la première étape consiste à former une émulsion simple avec des gouttes de taille très fine. Cette émulsion est ensuite dispersée dans la phase continue grâce à la membrane (Figure IV.18).



**Figure IV.18 :** fabrication d'émulsions e/h/e grâce à un procédé à membrane.

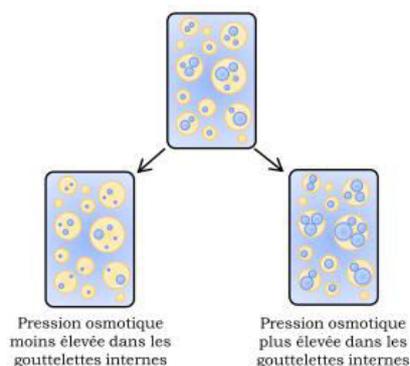
## IV.7.2 Déstabilisation des émulsions multiples

En plus des voies de déstabilisation décrites pour les émulsions simples au paragraphe précédentes, les émulsions multiples, compte tenu de leur structure complexe, sont sensibles à d'autres facteurs entraînant leur destruction. Les principales voies de déstabilisation affectant les émulsions multiples sont décrites dans les paragraphes suivants. Le mécanisme de coalescence pour les émulsions multiples peut avoir lieu à différentes échelles : entre deux globules, entre deux gouttelettes internes ou encore entre une gouttelette et un globule, on parle alors de coalescence multiple (Figure IV.19). Les coalescences globule - globule et gouttelette - gouttelette ont des mécanismes similaires à ceux décrits pour les émulsions simples. La coalescence entre un globule et une gouttelette interne est en revanche différente puisqu'elle conduit à un transfert des gouttelettes internes vers la phase continue et donc à la perte de la structure multiple. L'un des mécanismes identifiés se déroule en deux étapes de la façon suivante : la gouttelette interne s'adsorbe sur la paroi du globule puis il y a rupture du film interfacial entre la gouttelette et la phase continue externe.



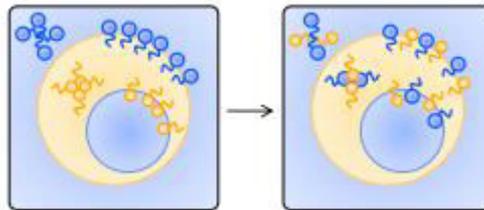
**Figure IV.19:** les différents niveaux de coalescence pour une émulsion multiples.

Un déséquilibre de pression osmotique entre la phase continue externe et les gouttelettes internes peut entraîner un gonflement ou un dégonflement des gouttelettes internes. Ce phénomène est dû à un échange diffusif de matière entre la phase continue et les gouttelettes via un film de phase dispersée. Il peut faciliter la coalescence dans le cas d'un gonflement des gouttes internes et alors conduire à la perte de la structure multiple (Figure IV.20).



**Figure IV.20:** Déséquilibre de pression osmotique.

Dans le cas des émulsions multiples stabilisées par plusieurs émulsifiants, l'échange de tensioactifs à l'interface est un facteur important de déstabilisation. En effet, pour ces émulsions, chaque émulsifiant stabilise initialement une interface donnée (E/H ou H/E en fonction de sa courbure). Or, ces émulsifiants ont tendance à migrer vers l'interface de courbure opposée conduisant à terme à deux interfaces de composition identique, favorisant ainsi la coalescence (Figure IV.21). L'échange des tensioactifs peut se faire soit par simple diffusion, soit par transport dans des micelles inverses.



**Figure IV.21** : Echange de tensioactifs aux interfaces d'une goutte multiples.

## *Chapitre V : Phénomènes d'adsorption*

---

Les molécules de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante. L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes qui suivent :

- ✓ **la dispersion** est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept

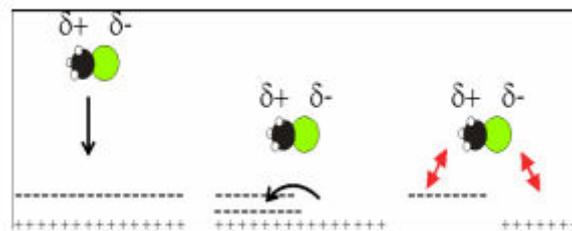
s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions), aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses) ;

- ✓ **le mouillage** est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

**L'isotherme d'adsorption et la valeur minimale de la tension interfaciale constituent donc des critères de choix fondamentaux du tensioactif à utiliser pour deux phases données.**

- ❖ **Interactions Solide-Molécule** : Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut s'y coller de deux manières :
  - soit par une liaison chimique forte, du même type que celle qui unit l'hydrogène à l'oxygène dans l'eau;
  - soit par une liaison physique plus faible qui ne modifie pas la nature chimique de la molécule. On parle de forces de Van der Waals.

**Exemple de force de Van der Waals**: quand une molécule polaire s'approche de la surface (a), les électrons du solide (-) viennent se placer aussi près que possible de l'extrémité + de la molécule (b). Les charges - et + de la molécule et du solide se font donc face et la molécule est attirée vers le solide (c).



- ❖ **Nature des forces d'attraction** : Les forces intervenant entre une molécule de gaz et la surface d'un solide.
- **Forces de Van der Waals et phénomènes de surface** : Si les phénomènes d'interface peuvent mettre en jeu tous les types de forces que l'on rencontre en physico-chimie, elles sont essentiellement de nature physique et sont désignées sous le vocable général de " forces de Van der Waals ". Il s'agit d'interactions d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles. Un gaz réel obéit à une équation de type de Van der Waals par ce que le comportement des molécules qui le composent n'est pas parfait :

$$\left( P + n \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

b : Corrige le volume moléculaire

a : Corrige l'attraction entre les molécules (appelées attraction de Van der Waals).

Cas des forces d'attraction entre les molécules aussi bien à l'état gazeux réel qu'à l'état liquide ou solide dérivent d'un potentiel :

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}} \phi_a$$

$\varphi$  : Potentiel d'attraction, les potentiels sont additifs et le potentiels total d'interaction est la somme d'un potentiel d'attraction et d'un potentiel de répulsion.

- Potentiel d'attraction : Il est de la forme

$$\varphi_a = -\frac{C}{r^6}$$

C : Constante de proportionnalité qui est en fait la somme de trois effets distincts

r : Distance entre les molécules, le signe moins dénote l'attraction.

Nous pouvons décliner les forces de Van der Waals en quatre forces plus particulières.

- **Forces de Keesom : effets d'orientation** : Si les molécules de la phase liquide possèdent un dipôle permanent (alcool, eau...), une interaction entre les dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  situés à une distance r s'établit. En l'absence de contrainte extérieure, les dipôles s'alignent pour minimiser l'énergie. Du point de vue de l'électrostatique, l'énergie potentielle s'écrit :

$$U_{12} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}$$

En réalité, sous l'influence de l'énergie d'agitation thermique, ils ont tendance à se désaligner en accord avec la statistique de Boltzmann.

$$U_E = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \frac{1}{kT}$$

- **Forces de Debye** : Debye eut l'idée d'ajouter aux forces de Keesom celles dues aux dipôles induits. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage. Ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent et ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires.

**A/ Interaction molécule polaire - molécule apolaire** : Si l'on appelle  $\mu$  le moment de la molécule polaire, l'énergie moyenne entre elle et la molécule polarisée est :

$$U_1 = -\alpha \frac{\mu^2}{r^6}$$

Où  $\alpha$  représente la polarisabilité de molécule apolaire. Ce coefficient se calcule à partir de l'équation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} n\alpha$$

Où  $\epsilon$  représente la constante diélectrique relative au vide et n le nombre de moles par cm

3

**B/ Interaction entre deux molécules polaires** : Cet effet se superpose alors aux attractions de type Keesom.. Si les moments dipolaires sont  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et si les polarisabilités sont  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , l'énergie potentielle de Debye à ajouter à celle de Keesom sera :

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)$$

Soit, entre deux molécules semblables

$$U_2 = -\frac{1}{r^6} 2\alpha \mu^2$$

- **Forces de London ou forces de dispersion** : London eut l'idée de penser que les molécules non polaires pouvaient présenter à chaque instant un moment dipolaire dû au mouvement relatif des électrons et des noyaux. Si la molécule peut avoir en moyenne un moment dipolaire nul, à chaque instant elle présente un moment électrique agissant sur les voisines. Elle y crée ainsi des dipôles induits et des forces d'attraction.
- **Forces de répulsion** : A ces forces d'attraction il faut ajouter des forces de répulsion qui prédominent à très courte distance dès que les orbitales moléculaires tendent à s'interpénétrer.
- ❖ **Forces chimiques entre les molécules en phase gazeuse et surface solide** : Si l'atome de gaz possède des électrons célibataires, il y a possibilité de liaison chimique entre le gaz et le solide. Considérons le cas, d'un solide métallique. Deux cas peuvent se présenter : **Premier cas** : le potentiel d'ionisation  $E$  du gaz est inférieur, au potentiel d'extraction des électrons du métal,  $E < \phi$  cela signifie que le niveau énergétique de l'électron dans l'adsorbat, à l'état neutre est plus élevé que le niveau du fermi du métal ; les électrons tendront à être transférés de l'atome, dans le métal, d'où une liaison fortement polarisée  $G^+M$ .  
**Deuxième cas** : l'affinité électronique de l'adsorbat est supérieure au travail de sortie des électrons,  $E > \phi$ , il existe un niveau énergétique des électrons dans  $G^-$  ionisé, plus bas que le niveau de fermi, et on obtient une liaison  $G^-M$ .  
 Dans les deux cas, la liaison sera d'autant plus polaire que la différence d'électronégativité, entre métal et gaz sera plus grande. Le seul cas, où il y aurait une liaison purement covalente, serait celui, où le niveau des électrons dans le gaz,  $\phi = E$ , il faut un gaz même nature que le métal.

#### IV.1 Tension superficielle des solutions aqueuses

Il y a des corps dissous qui élèvent la tension superficielle de l'eau et d'autres qui l'abaissent. Les composés minéraux élèvent en général la tension superficielle de l'eau ; c'est le cas de la plupart des sels, de la soude, de l'acide sulfurique, etc. (voir tableau IV.1 : solution de chlorure de sodium)

|                    |      |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|
| Concentration (%)  | 0    | 10,2 | 18,7 | 26,2 |
| $\gamma$ (dyne/Cm) | 74,1 | 77,3 | 80,3 | 84,3 |

Il existe cependant des composés minéraux qui abaissent la tension superficielle de l'eau ; la diminution est faible avec les acides nitrique ou chlorhydrique, plus importante avec l'ammoniaque, qui donne les résultats suivants :

|                   |   |   |    |    |    |    |
|-------------------|---|---|----|----|----|----|
| Concentration (%) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|-------------------|---|---|----|----|----|----|

|                    |      |      |      |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\gamma$ (dyne/Cm) | 73,8 | 66,5 | 63,6 | 61,3 | 59,3 | 57,7 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|

De même la plupart des composés organiques solubles dans l'eau abaissent sa tension superficielle. Les corps qui abaissent fortement la tension superficielle de l'eau sont dits capillairement actifs, les corps qui l'abaissent peu ou qui l'élèvent sont capillairement peu actifs. Parmi les corps très actifs citons : alcool isoamylique, alcool caprylique et les savons.

Les faibles variations de la tension superficielle par dissolution de petites quantités de corps étrangers apparaissent comme tout à fait normales. Il est logique que l'eau qui contient 1% d'une autre substance quelconque ait sa tension superficielle modifiée elle aussi dans des proportions avoisinantes par exemple 1%. L'explication est qu'en réalité la solution n'est pas homogène et que le corps dissous vient en grande partie se contracter dans la zone superficielle. La théorie de LAPLACE attribue la tension superficielle à l'attraction mutuelle des molécules du liquide. Supposons que l'attraction des molécules  $M_0$  du solvant soit moindre sur les molécules  $M_s$  du soluté que sur d'autres molécules  $M_0$  ; le liquide tendra alors à expulser les molécules  $M_s$  qui auront tendance à s'accumuler vers la surface ou elles formeront une couche de solution plus concentrée que dans la masse ; l'attraction des couches intérieures sur cette couche superficielle étant rendue plus faible par cette substitution de molécules  $M_s$  aux molécules  $M_0$ , il s'ensuit que la tension superficielle devra être plus petite que pour le solvant pur. Si au contraire, l'attraction des molécules  $M_0$  est plus grande sur les molécules  $M_s$  que sur les autres molécules  $M_0$ , le corps dissous sera attiré vers l'intérieur ; le liquide tendra à retenir dans sa masse les molécules  $M_s$  et la couche de solution superficielle sera plus diluée que sa masse. Le phénomène de concentration du soluté à la surface peut être très important et, à la limite, il doit finir par n'y avoir plus que des molécules  $M_s$  dans la couche superficielle et plus du tout de molécules  $M_0$ . Au contraire le phénomène de dilution du soluté dans la couche superficielle doit nécessairement être limité, car il se détruit de lui-même en écartant de la surface les molécules qui le provoquent. Les variations de la tension superficielle sont donc liées à l'attraction moléculaire. Au total, la couche superficielle d'une solution doit, de façon tout à fait générale, avoir une composition différente de la masse du reste de la solution, être plus concentrée en les corps qui abaissent la tension superficielle, plus diluée en les corps qui élèvent la tension superficielle. Ce phénomène, prévu par Gibbs par des considérations purement spéculatives, a reçu le nom d'adsorption, on parle d'adsorption positive, ou tout simplement d'adsorption quand la concentration de la couche superficielle est plus petite. La quantité de substance adsorbée est mesurée par l'excès de molécules de soluté dans la couche superficielle si l'adsorption est positive, par le déficit si l'adsorption est négative, de façon générale par l'écart entre le nombre qui devrait s'y trouver si la surface avait même composition que la masse.

## IV.2 L'isotherme de Gibbs

Considérons le cas général d'une phase liquide en contact avec une autre phase, évidemment non miscible, qui pourra être liquide ou gazeuse. Soit  $\alpha$  et  $\beta$  ces deux phases. Supposons qu'elles renferment des corps  $A_0$  (le solvant),  $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots$  répartis de façon quelconque entre ces deux phases. Le système est supposé en équilibre, c'est-à-dire que tous les constituants ont mêmes potentiels chimiques dans les deux phases. En fait, le système n'est plus constitué

seulement par deux phases homogènes et il y a lieu de considérer une nouvelle phase, qu'on appelle **phase de surface** et qui comprend la zone intermédiaire ou la composition n'est pas la même que dans aucune des deux masses. Nous pouvons exprimer le potentiel chimique en fonction de l'activité dans l'une quelconque des phases :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{Log } a_i \quad \text{d'où } d\mu = RT d \log a_i$$

Avec  $a_i$  : est l'activité de la substance et  $\mu^\circ$ , le potentiel chimique standard.

Considérons une substance organique, dissous dans une solution aqueuse, soit  $n_1$  le nombre de moles de solvant (eau), et  $n_2$  le nombre de moles de soluté, Si  $A$  est la surface de solution et  $\gamma$  la tension superficielle, l'énergie libre de la surface est donnée à pression et à température constante par :  $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + A\gamma$

$\mu$  étant le potentiel chimique ; une différentiation de cette équation donne :

$$dG = n_1d\mu_1 + \mu_1dn_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2dn_2 + Ad\gamma + \gamma dA$$

Quand le système aura atteint l'équilibre, le nombre de moles de soluté et de solvant qui s'adsorbent et se désorbent, devient constant, l'augmentation de surface devient, alors nulle, et l'énergie libre de surface tend vers zéro, on peut alors écrire :  $dG = 0, dn_1 = dn_2 = 0, dA = 0$  ;

$$d\gamma = - n_1/A d\mu_1 - n_2/A d\mu_2$$

Le terme  $n_1/A$  ou  $n_2/A$  représente un nombre de moles par unité de surface, il est appelé « concentration superficielle ou densité superficielle »  $\Gamma$  (gamma grecque), d'où :

$$d\gamma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

En supposant que l'adsorption fait que seul le soluté se concentre en surface, à l'exclusion du solvant, il vient que  $n_1 = 0$ , d'où :

$$d\gamma = - \Gamma_2 d\mu_2$$

En remplaçant l'équation (3.3) dans (3.8), on trouve :

$$d\gamma = - \Gamma_2 RT d \text{Log } a_2$$

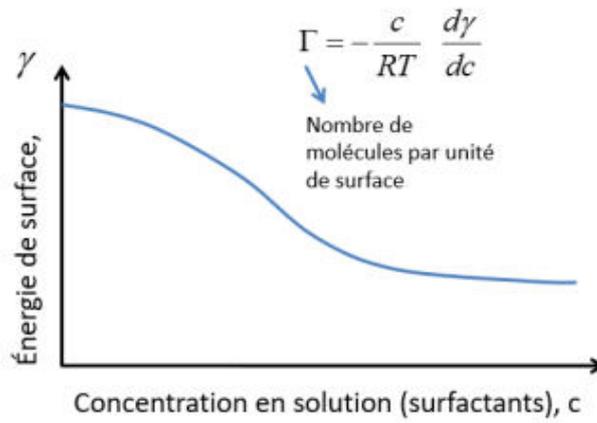
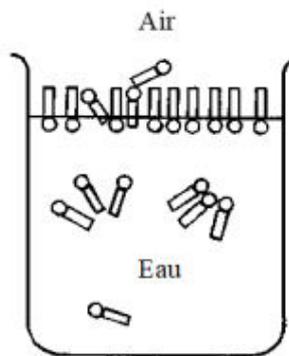
$$\Gamma_2 = - d\gamma / RT d \text{Log } a_2 \quad \text{en (mol/Cm}^2\text{)}$$

Cette Expression est celle de l'**isotherme de Gibbs - Duhem**, La concentration de l'espèce soluble dans la phase superficielle, rapportée à l'unité de surface du solide est égale à la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de l'activité du corps dissous dans la phase liquide. Pour une solution diluée, l'activité  $a_2$  tend vers la concentration  $C_2$ , l'équation (3.10) s'écrit alors :

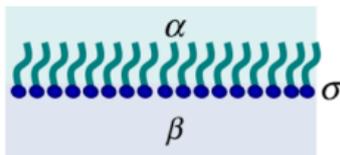
$$\Gamma_2 = - d\gamma / RT d \text{Log } a_2 = - d\gamma / RT d \text{Log } C_2$$

$$\Gamma_2 = - (C_2 / RT) (d\gamma / dC_2)$$

Récapitulatif :



$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$



$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma$$

$$G^\sigma = G - (G^\alpha + G^\beta)$$

Variation de l'enthalpie libre de surface:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

Développement thermodynamique (suite):

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

À T constante

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \iff dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma$$

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma = 0$$

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma$$

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Équation de Gibbs}$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} = \frac{\text{nombre moles}}{\text{surface}} \quad \text{Fraction de recouvrement}$$

Rappels pour comparaison:

**Gibbs-Duhem:**  $V dp - S dT = \sum_i n_i \cdot d\mu_i$

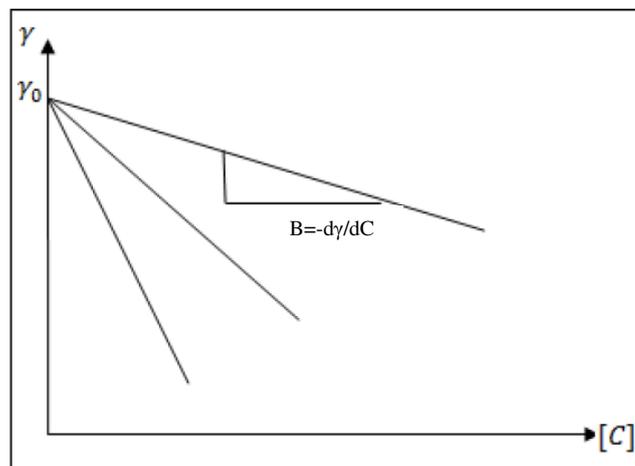
**À T et P ctes**  $dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

#### IV. 2.1 Mesure de l'aire moléculaire

Si on trace la courbe  $\gamma = f(C)$ , on remarque, expérimentalement que dans le cas des faibles concentrations, la pente est une droite, d'où l'abaissement est donc proportionnel à la concentration. TRAUBE a proposé la formule empirique suivante :  $B C = \gamma_0 - \gamma$  ;

On déduit :  $B = (\gamma_0 - \gamma)/C$

avec  $\gamma$  : Tension superficielle de l'eau et  $B$  : Constante, pente de la droite, caractéristique du soluté.



**Figure IV.1 :** Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées

Donc :  $\mathbf{B= - dy/dC}$

On la substituant dans l'équation de l'isotherme de Gibbs, il vient :

$$\mathbf{\Gamma= - (C/ RT) (dy/dC)= CB/RT}$$

Remplaçons l'équation (3.13) dans 3.15 on aura :

$$\mathbf{\Gamma= CB/RT= (\gamma_0 - \gamma)/RT}$$

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

$$\mathbf{\Gamma= (\gamma_0-\gamma)/RT \text{ ou } 1/A= (\gamma_0- \gamma)/RT \text{ donc : } A(\gamma_0 - \gamma)= RT}$$

Cette relation est du même type que celle des gaz parfaits, par analogie le terme  $\mathbf{\pi= (\gamma_0 - \gamma)}$  est appelé : pression superficielle  $\mathbf{\pi}$  en  $\text{erg/cm}^2$ , pour n moles l'équation s'écrit :

$$\mathbf{A (\gamma_0 - \gamma)= RT \text{ ou } \pi A= nRT}$$

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

On voit à partir de  $\mathbf{\Gamma = f(C)}$  que la lorsque la concentration de la solution augmente, la valeur de  $\mathbf{\Gamma}$  augmente pour atteindre un palier :  $\mathbf{\Gamma_{max}}$ .

**Par exemple :** pour les acide gras on trouve à la température ambiante  $\mathbf{\Gamma_{max} = 5.3.10^{-10} \text{ mole/cm}^2}$ . Si on admet qu'à  $\mathbf{\Gamma_{max}}$ , 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  $\mathbf{A = 1/ \Gamma_{max}}$  en  $\text{cm}^2$ , et par molécule :

$$\mathbf{am= 1/ N \Gamma_{max}.....3.19}$$

N étant le nombre d'AVOGADRO, si on exprime am en  $\text{Å}^2$  nous pouvons écrire :

$$\mathbf{am= 10^{16}/ 6.023 \cdot 10^{23} \Gamma_{max}.....3.20}$$

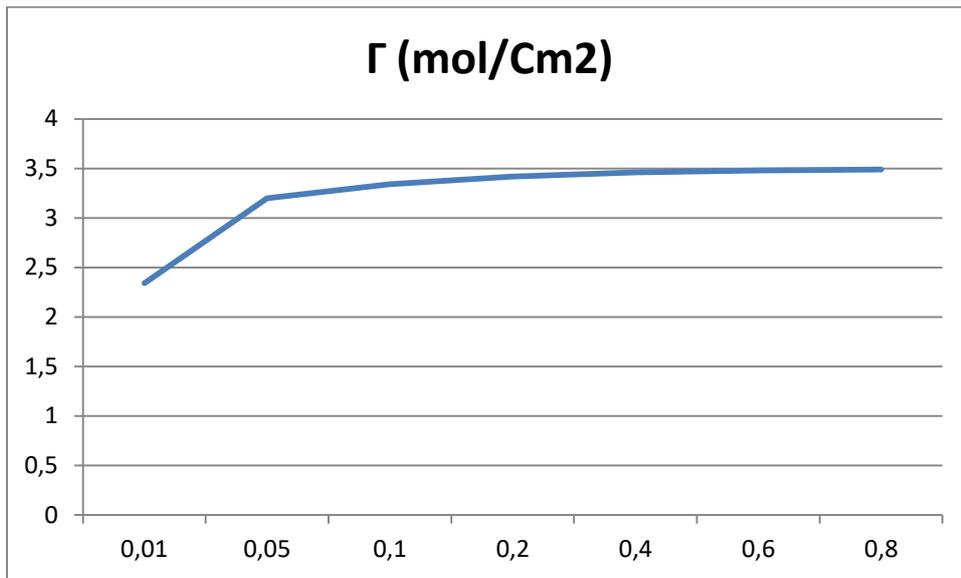
**Exemple :**

Le tableau suivant donne la concentration superficielle en valeur absolue  $\mathbf{\Gamma}$  en fonction de la concentration C de l'hexadécanol en solution aqueuse à 25 °C :

|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C (mol/l)   | 0,01 | 0,05 | 0,1  | 0,2  | 0,4  | 0,6  | 0,8  | 1    | 1,2  |
| $\mathbf{\Gamma \cdot 10^{10}(\text{mol}/\text{Cm}^2)}$ | 2,34 | 3,2  | 3,34 | 3,42 | 3,46 | 3,48 | 3,49 | 3,49 | 3,49 |

Tracer la courbe  $\mathbf{\Gamma= f(C)}$ . En déduire la valeur de la concentration superficielle maximale  $\mathbf{\Gamma_{max}}$  ; est il possible de la déterminer par la méthode non graphique ? Puis calculer l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de l'héxadécanol.

Le graphe :



**Figure IV.** : Variation de la concentration superficielle

-A partir de graphe, on peut constater que  $\Gamma_{\max} = 3.49 \cdot 10^{10} \text{ mol/Cm}^3$ .

-On peut déterminer  $\Gamma_{\max}$  à partir des valeurs déjà présentées dans le tableau (énoncés) :

Remarquons que  $\Gamma_{\max}$  est constante dans l'intervalle [0,8, 1,2] et sa valeur est de  $3.49 \cdot 10^{10} \text{ mol/Cm}^3$ .

-L'aire superficielle se calcule de l'équation :

$$a_m = n / \Gamma_{\max} = 1/6.023 \cdot 10^{23} \Gamma_{\max} = 1/6.023 \cdot 10^{23} \cdot 3.49 \cdot 10^{10} = 4.75 \cdot 10^{-15} \text{ Cm}^2 = 0.475 \text{ nm}^2$$

### IV.3 Adsorption par les surfaces solides des gaz et des corps dissous

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.

L'adsorption par les surfaces solides, aussi bien des gaz que des corps dissous, peut donc être considérable. Cependant, la masse de substance adsorbable par une quantité donnée de solide est limitée et il peut s'établir de véritables équilibres d'adsorption ; l'adsorption peut être considérée comme un phénomène réversible. Un trait caractéristique de l'adsorption par les surfaces solides est que, si l'on sépare le solide de la phase avec laquelle il était en contact, tout se passe comme si le solide emportait avec lui la substance adsorbée. Cette adhérence plus au moins profonde des corps adsorbés sur les surfaces solides tient à l'importance même des champs de force moléculaires à la surface des solides. Les champs de forces sont considérablement plus intenses à la surface des solides qu'à la surface des liquides. C'est la conséquence de la non-mobilité des particules solides qui, n'ayant pas la majeure partie de leurs affinités satisfaites, exercent de beaucoup plus grandes forces attractives. La nature de ces forces peut être variable avec la nature même des solides, selon qu'il s'agit de cristaux ioniques comme sels, de métaux qui sont des réseaux d'ions avec des électrons libres, de cristaux moléculaires comme l'azote ou l'oxygène solides et de façon générale les composés organiques, de cristaux dits de valence, tel que le graphite ou le carborundum, où les atomes sont unis par des liaisons de covalences. Les liaisons d'adsorption peuvent donc elles aussi être classées selon le type de force impliqué, liaison de covalence, liaisons d'électrovalence, liaisons dites de Van Der Waals.

Il faut d'abord de suite distinguer chimisorption et physisorption. Les deux phénomènes sont très différents, cependant comme dans toute classification. En fait, on distingue deux types fondamentaux d'adsorption par les solides :

- **L'adsorption dite physique** : où les liaisons sont du type dit Van Der Waals, analogue à celle qu'on rencontre en particulier dans les liquides. Ce type intervient, souvent dans l'adsorption des gaz et d'adsorption est alors en général réversible. Donc la physisorption entre dans le cadre des interactions qui font intervenir les forces de dispersion de London et éventuellement des forces liées aux polarités permanentes.
- **L'adsorption dite chimique** : En chimisorption, on peut rencontrer tous types de liaisons chimiques : ioniques, covalentes ou d'électrocovalence et par transfert de charge. Parfois les propriétés massiques du solide suffisent pour expliquer la liaison. Souvent au contraire, on ne doit tenir compte que des propriétés superficielles. L'adsorption peut en effet se faire par des forces électrostatiques dans des cristaux ioniques ou métalliques, cette adsorption d'électrovalence se rencontre en particulier dans les adsorptions d'ions présents dans les solutions. Les liaisons de covalence sont particulièrement importantes en catalyse ; on a pu en établir l'existence l'adsorption des gaz et l'adsorption peut alors n'être pas réversible.

#### IV.4 Chaleur d'adsorption

L'adsorption est généralement un phénomène spontané qui se produit avec diminution de  $\Delta G$  l'enthalpie libre du système. On peut expliciter :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Le terme  $\Delta S$  est très généralement négatif puisqu'on va dans le sens : désordre  $\rightarrow$  ordre. Si on veut que  $\Delta G$  soit négatif, il faut donc que  $\Delta H$ , l'enthalpie de la transformation : état gazeux  $\rightarrow$  état adsorbé soit négatif. Le processus d'adsorption est exothermique. Cependant, comme il n'y a pas d'ambiguïté, on utilise souvent le terme chaleur d'adsorption sans lui donner de signe.

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 :  $Q_{st} = Q_a + RT$

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque s'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. La chaleur d'adsorption, qui est un indicateur de type d'adsorption (chimique ou physique), est mesurée par calorimétrie, ou déterminées indirectement, au moyen d'isothermes mesurées à différentes températures. Pour calculer cette grandeur on a souvent recours à la chaleur isostérique d'adsorption, notée  $Q_{ist}$ .

$$\left[ \frac{d \ln(P)}{dT} \right]_n = \frac{Q_{ist}}{R} \times \frac{1}{T^2}$$
$$\ln(P) = \frac{Q_{ist}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$
$$\Rightarrow \ln(P) = + \frac{Q_{ist}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

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

**-Physisorption** : elle fait intervenir des forces analogues à celle qui provoquent la condensation des liquides. D'ailleurs, s'il existe une tension de vapeur saturante pour l'adsorbat à la

température d'adsorption, on ne peut faire croître indéfiniment la pression : quand P atteint cette pression saturante P<sub>0</sub>, la quantité adsorbée devient infinie. La couche d'adsorption est le liquide. La chaleur d'adsorption est alors la chaleur latente de condensation. A basse pression, la chaleur d'adsorption peut être bien plus grande, mais on doit toujours la comparer à la chaleur latente de condensation. Le passage de l'état adsorbé à l'état liquide montre que la physisorption est multicouche. Des molécules s'adsorbent sur la surface, mais de nouvelles molécules se fixent sur l'adsorbat. La valeur de la chaleur d'adsorption ne suffit pas à caractériser une physisorption, les chaleurs latentes ont en effet des valeurs très variables selon les composés.

**-Chimisorption** : correspond à l'établissement d'un lien direct entre la molécule adsorbée et la surface : l'adsorption est monocouche. Les chaleurs de chimisorption sont général élevées, elles varient selon le recouvrement de la surface.

| Propriétés               | Adsorption physique                                       | Adsorption chimique                   |
|--------------------------|---|---------------------------------------|
| Chaleur d'adsorption     | 5 à 25 kJ mol <sup>-1</sup>                               | Supérieure à 80 kJ mol <sup>-1</sup>  |
| Température du processus | Relativement basse  | Plus élevée                           |
| Liaison                  | Forces de Van Der Waals,                                  | Liaisons chimiques                    |
| Cinétique                | Rapide et pratiquement indépendante de la température     | Lente                                 |
| Energie d'activation     | Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu | Peut être mise en jeu dans le procédé |
| Formation de couche      | Formation des multicouches                                | Formation d'une monocouche            |
| Spécificité              | Processus non spécifique                                  | Processus spécifique                  |
| Désorption               | Facile  | Difficile                             |

#### IV. 4.1 Adsorption physique et adsorption chimique des gaz

L'adsorption physique peut être observée à des très basses températures, inférieures à la température critique du gaz. Il semble bien que, dans ce type d'adsorption, les molécules adsorbées ne subissent aucune dissociation. Cette adsorption d'un gaz peut éventuellement s'accompagner d'un phénomène de dissolution dans le solide, les molécules gazeuses pénètrent alors au sein de la masse. L'existence de l'adsorption chimique a été établie par Langmuir en 1916. Le gaz adsorbé est ici vraisemblablement dissocié en atomes et il doit se faire se faire des couches monoatomiques, ou les atomes sont liés au métal par des forces de liaison considérables. Contrairement à l'adsorption physique, l'adsorption chimique ne s'observe guère aux basses températures. Par contre les adsorbants, dont on veut utiliser les propriétés de surface comportent des pores. La classification des pores est assez arbitraires, elle est liée aux propriétés des pores et aux systèmes employés pour leur mesure. Nous prendrons trois catégories :

Micropores < 20 Å, 20 Å < mesopores < 200 Å et 200 Å < macropores.

Il est évident que dans le cas des micropores les deux parois étant très proches les effets attractifs de surface sont fortement amplifiés. Les micropores adsorbent déjà fortement aux basses pressions. Cependant les pores ayant des diamètres de l'ordre de grandeurs de la taille des molécules, les plus grosses ne pourront pas être adsorbées. L'état adsorbé dans les pores est très dense. La quantité de gaz adsorbée est en fonction de la nature des produits mis en présence, comme aussi de la surface du solide et de la pression du gaz. Les isothermes d'adsorption peuvent être tracées en portant en ordonnées le volume de gaz adsorbé par une masse donnée de solide et en abscisse la pression d'équilibre du gaz. Les études ont surtout été faites aux environs de la température ordinaire ou à de basses températures et, de ce fait, ont porté surtout sur des cas d'adsorption physique. On peut rencontrer les cinq types de courbes représentées sur les figures suivantes :

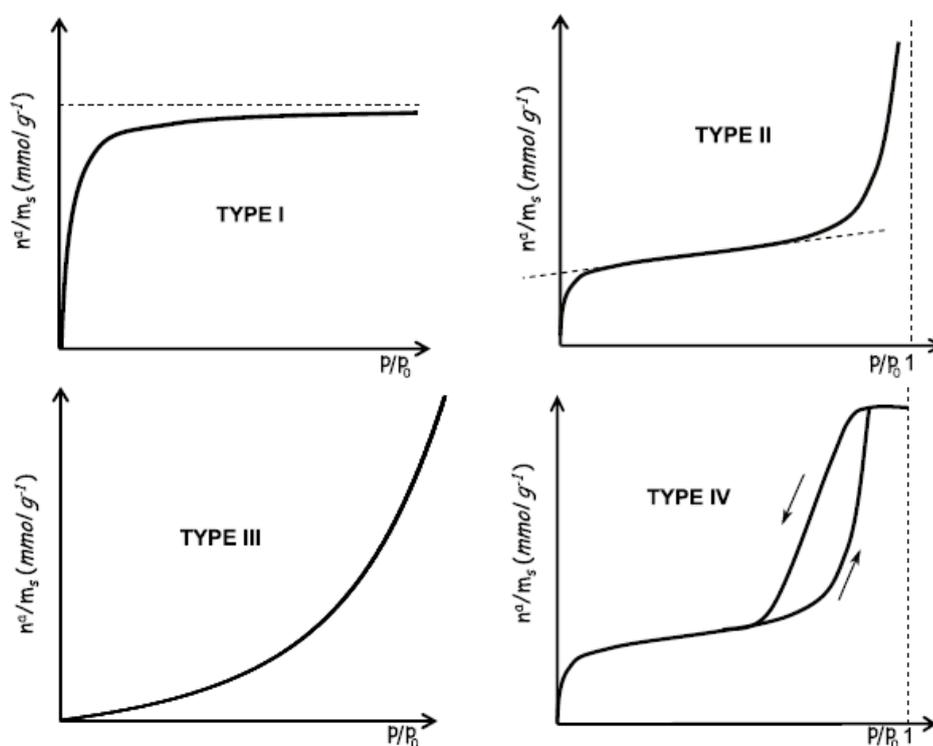


Figure IV.2: Différents types d'isothermes d'adsorption

- **Isotherme de type I :** Cette isotherme est caractéristique des solides 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). Le diamètre de ces pores est de même ordre de grandeur des dimensions d'une molécule de gaz : les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions.
- **Isotherme de type II :** Ce type d'isotherme intervient dans une adsorption en multicouche. Le point d'inflexion de la courbe nous indique que la première couche est totalement saturée et par conséquent la multicouche peut se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente. Elles 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. L'isotherme comporte des pores très gros.

- **Isotherme de type III** : le type III est rare et montre que la surface exerce une répulsion vis-à-vis de l'adsorbat. Cette isotherme indique la formation de multicouches avant même que la surface du solide ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement laisse penser que la surface du solide est hétérogène et que l'adsorption se produit préférentiellement avec des sites où les forces d'attraction sont les plus fortes. Pour ce 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.
- **Isotherme de type IV** : Elle s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables et sur des solides mésoporeux. On constate également l'apparition d'une condensation capillaire, d'où le phénomène d'hystérésis: le chemin de l'adsorption est différent de celui de la désorption. Elles 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 pores comprise entre 25 et 500 Å), elles ont des pores intermédiaires. 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 H<sub>2</sub>O sur MgO.

#### Remarque :

- 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.
- Dans le cas des courbes I, IV, V, l'adsorption semble tendre vers une limite quand la pression va toujours croissant. Au contraire, dans le cas des courbes II et III, le volume du gaz adsorbé croît indéfiniment au fur et à mesure que la pression se rapproche d'une certaine valeur  $P_0$ , qui est la pression de saturation du gaz à la température considérée. Dans le cas I, II, IV, l'adsorption est déjà importante pour de faibles pressions gazeuses. Dans les courbes III, et V, l'adsorption est très faible aux basses pressions. Les courbes IV et V s'observent pour l'adsorption par des solides poreux. Le type de courbe I se rencontre

surtout dans les cas d'adsorption chimique, les courbes II, III, IV ont été étudiées dans des cas d'adsorption physique, à des températures souvent très basses.

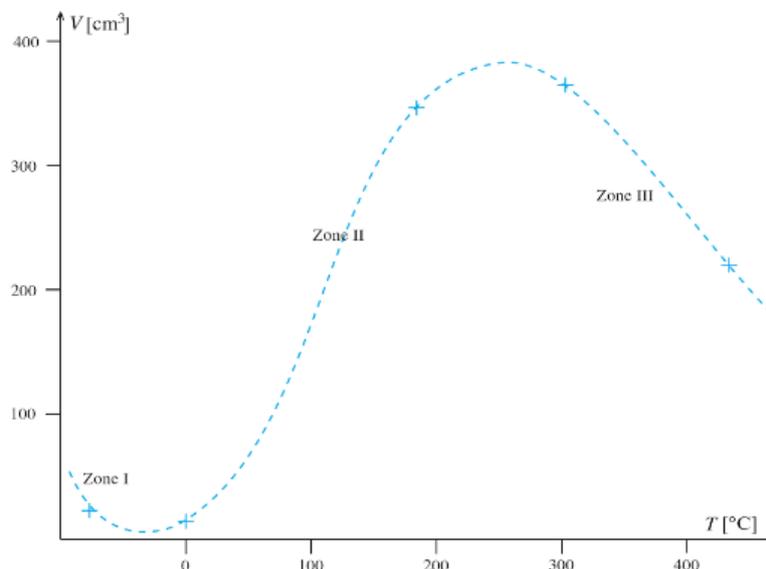
**Exemple :** Pour une pression constante (isobare) de 165 mmHg, le volume de dihydrogène adsorbé par 100g de catalyseur ( $MnO_2/Cr_2O_3$ ) à différentes températures est le suivant :

|                      |     |    |     |     |     |
|----------------------|-----|----|-----|-----|-----|
| T (°C)               | -78 | 0  | 184 | 305 | 444 |
| V (Cm <sup>3</sup> ) | 23  | 15 | 345 | 364 | 217 |

Interpréter ces résultats.

Pour interpréter ces résultats, on doit tout d'abord procéder à une solution graphique qui nous permet de visualiser les données clairement puis on se réfère à la théorie de l'adsorption d'un gaz sur un solide.

Traçons le graphe  $v=f(T)$ , l'allure obtenue est représentée sur la figure suivante :

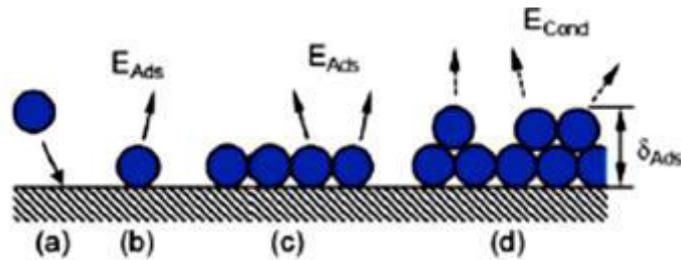


**Figure IV. 3:** Isobare d'adsorption

A partir de graphe, on déduit l'existence de trois zones I, II et III. La zone I (aux basses températures : -78 à 0°C) correspond à une adsorption physique qui n'exige pas un rapport thermique important. La zone III, est typique d'une adsorption chimique peu réversible. La zone II est la zone intermédiaire correspondant à la compétition entre adsorption physique et adsorption chimique.

#### IV.4.2 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 coeur (Figure IV.3). Cette considération basique limite la taille des échantillons pour un temps de diffusion donné. L'adsorption physique, ne fait intervenir que la pression relative  $P/P_0$  (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. 3:** 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  $E_{Ads}$ . Tant que la pression n'atteint pas une valeur critique, représentée par le point B sur les courbes II et IV (Figure IV.2), 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 (Figure IV. 3). Le modèle de Langmuir est alors applicable. Cet état permet uniquement de déterminer la surface interne spécifique Lorsque la pression se rapproche de la pression de vapeur saturante, le dépôt de gaz devient multicouche hétérogène (Figure IV. 3). 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  $\delta_{Ads}$ , 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.

#### IV.5 Surface uniforme (Modèle de Langmuir)

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 (soi  $\theta > 1$ ) 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.

La relation de Langmuir est la suivante :  $q = \frac{AP}{1 + BP}$

A et B sont deux constantes qui dépendent tout à la fois des natures de l'adsorbant et de l'adsorbat. Si le terme BP est négligeable à côté de 1, l'adsorption est pratiquement proportionnelle à la pression, tandis qu'aux pressions suffisamment élevées pour que 1 soit négligeable à côté du terme BP, l'adsorption est pratiquement constante. Langmuir, frappé par le fait que la quantité de gaz adsorbée semblait souvent tendre vers une limite quand on fait croître la pression du gaz, pensa que ce résultat était dû à ce qu'on ne pouvait fixer sur la surface plus d'une couche de molécules, le phénomène d'adsorption s'arrêtant quand toute la surface est recouverte d'une couche mono-moléculaire. Donc, le raisonnement de Langmuir est valable que dans les cas où l'adsorption ne se fait effectivement que par couches mono-moléculaires.

Autrement dit : 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  $\theta$  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  $(1-\theta) \cdot S$ ) et à la pression du gaz (plus celle-ci est élevée, plus la vitesse de collision des molécules gazeuses avec le métal est importante).

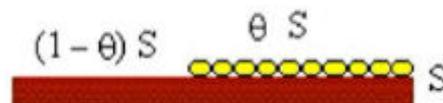


Figure. IV.4 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

$$V_{ads} = K_{ads} P S (1-\theta)$$

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

$$V_{des} = K_{des} P S \theta$$

Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :  $V_{ads} = V_{des}$  d'où  $K_{ads} P S (1-\theta) = K_{des} P S \theta$

$K_{ads}$  et  $K_{des}$  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 :

$$\theta + \frac{K_{ads} P}{K_{des}} = \frac{K_{ads} P}{K_{des}} + \frac{K_{ads} P}{K_{des}} \theta \Rightarrow \theta = \frac{(K_{ads}/K_{des}) P}{1 + (K_{ads}/K_{des}) P} = \frac{bP}{1 + bP}$$

Avec b le coefficient d'adsorption =  $K_{ads} / K_{des}$  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. La linéarisation de cette courbe est obtenue en représentant  $1/\theta$  en

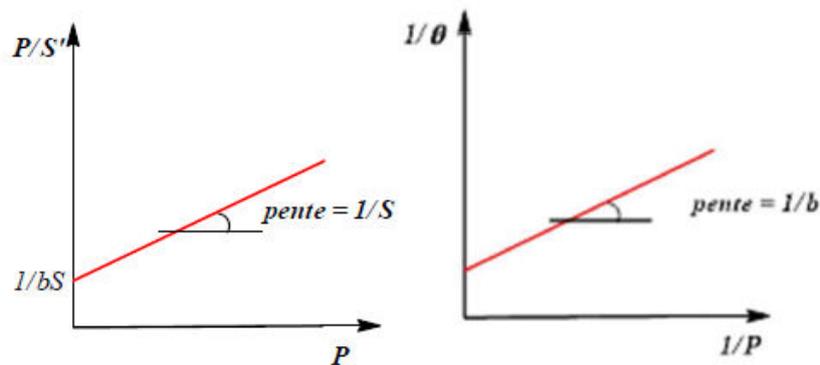
fonction de  $1/P$ , sachant que  $\theta$  qui n'est autre que la fraction de la surface occupée  $S'$  sur  $S$  la surface totale. On en déduit :

$$\frac{S'}{S} = \theta = \frac{bP}{1+bP}$$

D'où :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{S}{S'} = 1 + \frac{1}{bP}$$

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



**Figure. IV. 5 :** Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR

L'étude de  $\theta$  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 de  $\theta$  redevient :

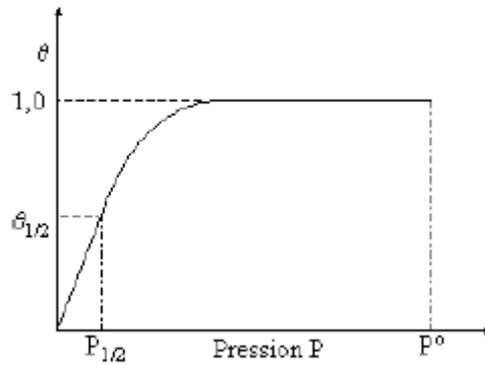
$$\theta = bP$$

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

- Si au contraire, Si  $bP \gg 0$  : L'équation de  $\theta$  devient :

$$\theta = \frac{bP}{bP} = 1$$

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.6:** Variation de la fraction de la surface occupée en fonction de la pression.

Revenons sur la signification de  $b$  été de  $K$  :  $K = \exp(-\Delta G_0/RT)$

Où :  $K$  : constante d'équilibre

$\Delta G_0$ : est la variation d'enthalpie libre standard d'adsorption, soit en explicitant le rôle de l'enthalpie standard d'adsorption :  $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$

On a alors :  $K = A \exp(-\Delta H_0/RT)$

Or, comme dans ce modèle tous les sites sont équivalents, on a :  $Q_{iso} = Cte = -\Delta H_0$

On peut donc obtenir  $Q_{iso}$  à partir des droites :  $\ln K = f(1/T)$  et  $\ln b = f(1/T)$ .

#### IV.5. Adsorption de mélanges

Nous distinguerons trois cas :

-*Mélange de deux dont l'un ne s'adsorbe pas* : c'est par exemple le cas du mélange azote-hélium. L'hélium ne s'adsorbe. Dans ces conditions, le gaz non adsorbable ne joue que le rôle de diluant. La quantité adsorbée de gaz adsorbable est la même que celle qui serait obtenue sous une pression totale de gaz pur, égale à sa pression partielle dans le mélange. Notons cependant que la présence d'inerte offre plus efficacement la chaleur d'adsorption.

-*Mélange de deux gaz s'adsorbant sur des sites différents* : la chimisorption mettant en œuvre des affinités spécifiques, toute la surface d'un solide n'attire pas un adsorbant donné. Lorsque nous avons défini  $\theta_{max}$  quantité maximale adsorbée, il ne s'agissait que de la fraction de surface qui a une affinité pour cet adsorbant. Si les gaz ont des affinités différentes, on peut déterminer de façon indépendante les valeurs de  $\theta_1$  et  $\theta_2$  :

$$\theta_1 = \theta_{1max} \frac{b_1 P_1}{1 + b_1 P_1} \text{ et } \theta_2 = \theta_{2max} \frac{b_2 P_2}{1 + b_2 P_2}$$

- *Adsorption concurrente de plusieurs adsorbants* : Soit  $I$  constituants adsorbables en présence d'un solide avec des pressions partielles respectives  $P_1, P_2, \dots, P_i$ . Si on appelle  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$  les fractions de surface couvertes par ces mêmes constituants et  $(1-\theta)$  la fraction de surface libre, on pourra écrire l'équilibre d'adsorption pour chaque constituant  $I$ . L'extension de l'équation

d'état de Langmuir peut aussi être faite pour un mélange de plusieurs gaz. Dans ce cas, la fraction de surface unitaire recouverte par n'importe lequel des gaz I,  $\theta_I$ , est donnée par :

$$\theta_I = \frac{b_I P_I}{1 + \sum_i b_i P_i}$$

- 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 :

$$\theta_I = \frac{b_I P_I}{\sum_i b_i P_i}$$

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,  $\theta_I$ , prend une très grande place dans la formulation cinétique du phénomène de catalyse.

- **Modèle de Langmuir avec dissociation** : Les liens entre la molécule adsorbée et la surface peuvent être si forts qu'ils provoquent la dissociation de la molécule. Il est bien connu que si l'on met en présence de certains catalyseurs des mélanges et de deutérium, on obtient la formation de deutérohydrogène H-D. Ou encore 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 :



La fraction de recouvrement :

$$\theta_A = \frac{(b_A P_A)^{1/2}}{1 + (b_A P_A)^{1/2}}$$

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

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

On trouve alors :

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

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 :

$$\theta = \frac{1}{(b_A P_A)^{1/2}}$$

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

-La Figure (IV.7) montre l'influence du coefficient d'adsorption  $b$  sur l'allure théorique de l'isotherme de Langmuir. Ainsi, plus la valeur de  $b$  est grande plus l'adsorption est favorisée. Ceci s'explique par le fait que pour  $E_d > E_a$  (barrière énergétique faible)  $\leftrightarrow b \uparrow$  meilleure est l'adsorption. Par définition on a  $\theta = n_a/n_s$ , cette équation peut donc se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{n_a} = \frac{P}{n_\infty} + \frac{1}{b n_\infty}$$

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

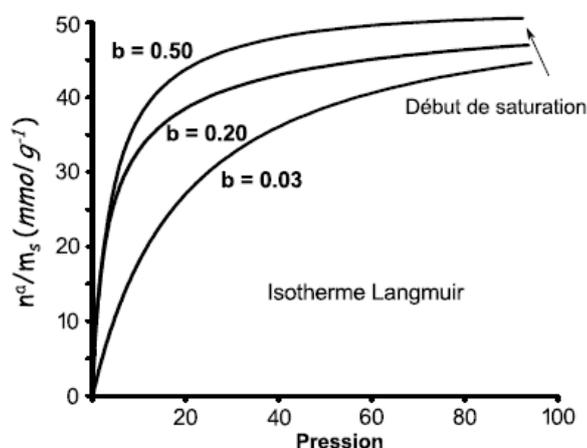


Figure IV.7: Influence de la constante  $b$

#### Exemple :

Le tableau suivant donne les volumes adsorbés de mono-oxyde de carbone (CO) à 273 °K sur le charbon actif en fonction de la pression  $P$  :

| P(mmHg) | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| V(mL/g) | 10.2 | 18.6 | 25.5 | 31.4 | 36.9 | 41.6 | 46.1 |

On veut montrer que ces valeurs vérifient la théorie de Langmuir et en déduire les constantes du modèle.

D'après le modèle de Langmuir :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{bV_{max}} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{max}}$$

Tout d'abord, on calcule  $(1/V)$  et  $(1/P)$  et on trace le graphe  $1/V = f(1/P)$

|     |       |       |        |        |       |        |        |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 1/P | 0.01  | 0.002 | 0.0033 | 0.0025 | 0.002 | 0.0017 | 0.0014 |
| 1/V | 0.098 | 0.054 | 0.039  | 0.032  | 0.027 | 0.024  | 0.0217 |

Le graphe est une droite  $y = \alpha x + \beta$  avec  $y = 1/V$  et  $x = 1/P$

$$\alpha = \tan\theta = \frac{1}{bV_{max}} = 8.8 \text{ et } \beta = 0.1$$

$$D'où : V_{max} = 1/B = 100 \text{ mL/g}$$

$$\beta = 1/8.8 V_{max} = 0.001 \text{ mmHg}^{-1}$$

Calculons la surface spécifique sachant que l'aire superficielle est de  $0.18 \text{ nm}^2$  :

$$A = nN\sigma/m = PV_{max} N\sigma/RTm = 101325 \cdot 100 \cdot 10^6 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 0.18 / 8.314 \cdot 273 = 483.98 \text{ m}^2/\text{g}$$

#### IV. 7. Surfaces non-uniformes

##### IV.7. 1. Modèle de Temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le taux de recouvrement. Adoptons, comme le veut la coutume, la notion :  $Q_e = -\Delta H_e$

$Q_e$  est la chaleur d'équilibre d'adsorption et  $\Delta H_e$ , l'enthalpie d'adsorption.

On a donc :  $Q_e = Q_{e0}(1 - \alpha\theta)$  Avec  $Q_{e0}$  = chaleur d'adsorption quand  $\theta = 0$

$$\text{Ainsi : } \theta/(1-\theta)P = \lambda = A \exp(Q_e/RT) = PA \exp(Q_{e0}(1-\alpha\theta)/RT)$$

et si l'on pose  $A \exp(Q_{e0}/RT) = A_0$

$$\text{on obtient } \ln P + \ln A_0 = (Q_{e0}\alpha\theta/RT) + \ln(\theta/1-\theta)$$

On peut comparer l'importance des deux termes du deuxième membre de cette égalité. Le terme  $\alpha Q_{e0}$  étant grand devant  $RT$  (chimisorption), si le recouvrement est moyen, on pourra négliger  $\ln \theta/(1-\theta)$ . On obtient alors :

$$\theta = (RT/Q_{e0}) \ln A_0 P = B \ln A_0 P$$

##### IV. 7.2 Modèle 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: Freundlich a proposé la relation suivante :  $q = k P^{(1/n)}$  ; Dans laquelle  $q$  est la quantité de gaz adsorbée par une masse donnée du solide,  $P$  la pression du gaz,  $k$  et  $n$  deux constantes dépendant tout à la fois de l'adsorbant et l'adsorbat. Cette formule a été vérifiée pour de nombreux solides, en particulier le charbon et la silice.  $n$  est un nombre positif toujours supérieur à 1, généralement de l'ordre de 2 à 3, pouvant atteindre 5 ou 6. Mais l'expérience a montré que, si l'on fait des mesures d'adsorption dans un domaine suffisamment étendu de pression la formule de Freundlich conduit à des écarts, très marqués pour les basses pressions, pas négligeables aux hautes pressions, de telle sorte qu'il faudrait considérer le coefficient  $n$  comme variable avec la pression, ce qui retirerait évidemment tout intérêt à la formule. 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  $\log K$ .

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

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  $\theta_e$  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.

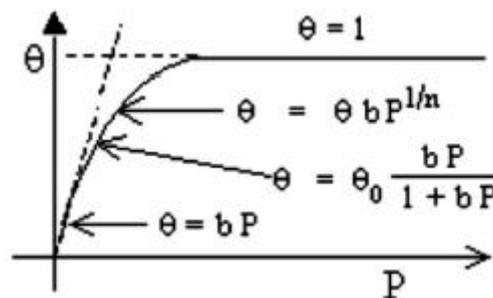


Figure. IV. 7: Représentations de LANGMUIR et de FREUNDLICH de l'adsorption.

**Exemple :**

L'adsorption de l'oxyde carbone sur 2,964 g de charbon activé a été étudiée à 0°C. On mesure le volume de gaz adsorbé, sous différentes pressions  $P$  et ramené aux conditions NTP. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

|                           |     |      |      |      |      |
|---------------------------|-----|------|------|------|------|
| <b>P (mmHg)</b>           | 73  | 180  | 309  | 540  | 882  |
| <b>V (cm<sup>3</sup>)</b> | 7,5 | 16,5 | 25,1 | 38,1 | 52,3 |

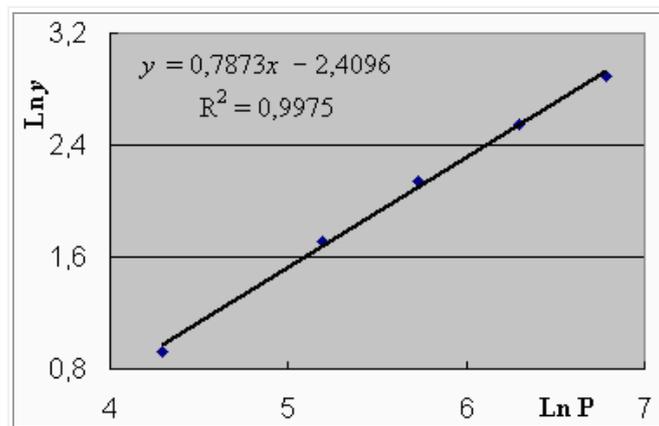
1. Montrez, graphiquement, que les résultats satisfont l'isotherme de FREUNDLICH. Calculez les constantes de cette équation.
2. Montrez aussi que ce système suit également l'isotherme de LANGMUIR et calculez les constantes de cette isotherme.
3. À partir de ces résultats, calculez le volume d'oxyde de carbone adsorbé par 1 g de charbon activé en équilibre avec une pression de 400 mmHg de CO, dans chaque cas.
4. Déterminer l'écart en %, obtenu pour  $v_{\max}$ , entre les deux méthodes.

**Solution :**

1- L'isotherme de FREUNDLICH est de la forme :

$$\ln y = \ln k + (1/n) \ln P$$

La variable  $y$  représente la quantité exprimée dans les conditions TPN de gaz adsorbé sur le charbon actif à la pression expérimentale  $P$ . Le traitement des données numériques par un outil comme Excel donne les résultats observables dans la figure qui suit (en n'oubliant pas de ramener les quantités adsorbées par gramme de sorbant) :



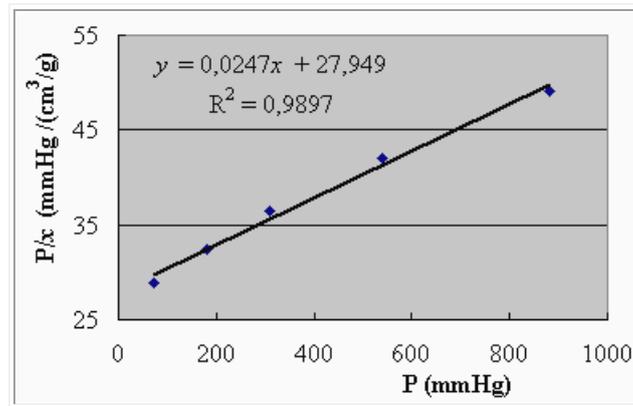
Le coefficient de corrélation de la droite  $\ln y = f(\ln P)$  est voisin de l'unité. Par conséquent ce système est bien représenté par l'isotherme de FREUNDLICH. De plus, la régression linéaire indique que l'ordonnée à l'origine est égale à  $-2,4096 = \ln k$  et la pente à la droite est égale à  $1/n = 0,7873$ . Par conséquent,

$$k = 0,0899 \quad \text{et} \quad n = 1,27.$$

2- L'isotherme de LANGMUIR s'écrit:

$$\frac{P}{x} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a}$$

À nouveau le traitement des données par Excel donne les résultats qui apparaissent sur la figure qui suit :



La relation  $P/x = f(P)$  est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de LANGMUIR. De l'ordonnée à l'origine on obtient la valeur de  $a$  :

$$1/a = 27,949 \text{ et } a = 3,58 \cdot 10^2 \text{ (cm}^3/\text{g)/mmHg}$$

et  $b/a = 0,0247$ ; Donc  $b = 0,0247/3,58 \cdot 10^2 \text{ (mmHg)}$

$$b = 0,884 \cdot 10^4 \text{ (mmHg)}^{11}$$

3- Pour connaître la quantité de CO adsorbé sous la pression de 400 mmHg, il suffit d'effectuer les applications numériques appropriées. Dans le cas de l'isotherme de FREUNDLICH, on obtient :

$$\ln y = 0,7873 \ln P + 2,4096 = 0,7873 \ln 400 + 2,4096 = 4,717 + 2,4096$$

$$\ln y = 2,307 \text{ et } y = 10,05 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Dans le cas de l'isotherme de LANGMUIR, le calcul donne :

$$400/x = 1/a + bP/a = 27,949 + 0,0247 \cdot 400 = 37,829$$

$$x = 400/37,829 = 10,57$$

$$x = 10,57 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Il est intéressant de voir que les deux méthodes ne donnent pas le même résultat. L'écart est cependant limité à quelque 5 %.

### VI.7.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Elle a été développée par Brunauer, Emmet et Teller. L'hypothèse mises en jeu sont du type Langmuir mais en supposant une adsorption multicouche. On admet qu'à l'équilibre l'aire couverte par chaque couche est stationnaire. Travaillons pour simplifier avec 1 gramme de solide, dans un autre cas il serait immédiat de s'y ramener. On peut présenter la surface S couverte de couches d'épaisseurs différentes comme une somme de surfaces :

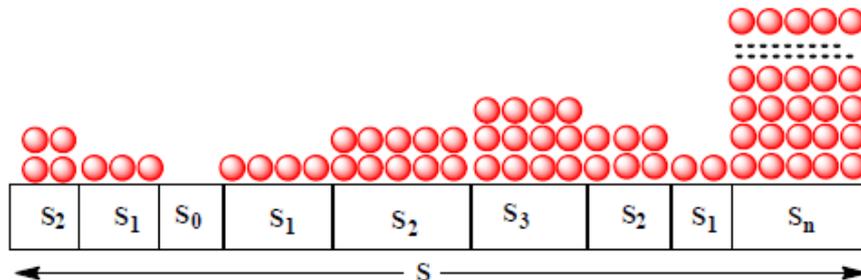


Figure IV.8 : Adsorption multicouches B. E. T

S0 est la surface nue, S1 est la surface couverte d'une monocouche, S2 est la surface couverte par une couche d'épaisseur de molécules :  $S = \sum S_i$

On va ensuite écrire pour chaque couche que la surface est stationnaire :

Pour la couche 0 (surface libre), on écrit que l'augmentation de S0 est égale à sa diminution :

$$K_{1}^{dés} S_1 = K_{0}^{ads} P S_0$$

Si  $K^{dés}$  et  $K^{ads}$  sont respectivement les constante de vitesse de désorption de couche 1 et d'adsorption de couche 0 :

$$\text{Pour la couche 1 : } K_{0}^{ads} P S_0 + K_{2}^{dés} S_2 = K_{1}^{ads} P S_1 + K_{1}^{dés} S_1$$

$$\text{Ou } K_{2}^{dés} S_2 = K_{1}^{ads} P S_1$$

On obtient ainsi toute une série de relation concernant les différentes couches. Si q est la quantité adsorbée et  $q_{m1}$  la quantité adsorbée par unite de surface sur une couche monomoléculaire, on a :  $q = q_{m1} \sum S_i$

on peut alors supposer que les vitesse d'adsorption sont toutes égales (l'adsorption n'est pas un phénomène activé) :

$$K_{0}^{ads} = K_{1}^{ads} = \dots = K^{ads}$$

$K^{ads}$  est la vitesse d'adsorption sur une couche d'épaisseur infinie, le liquide.

On suppose ensuite qu'à partir de la deuxième couche, la chaleur d'adsorption est égale à la couche de liquéfaction :

$$K_{2}^{dés} = K_{3}^{dés} = K_{4}^{dés} = \dots = K^{dés}$$

$K^{dés}$  est la constante de vitesse de désorption à partir du liquide (notons que  $K_{dés1}$  est différent de  $K^{dés}$ ).

Si on représente l'équilibre entre le liquide et sa vapeur saturante :

$$K^{ads} P_0 = K^{des}$$

$P_0$  est la tension de vapeur saturante de l'adsorbat.

On examine ensuite  $q$  en fonction de  $q_m$ ,  $S$  et  $P$  dans le cadre d'un nombre infini de couches adsorbées.

On pose  $x = K^{ads}_1 P / K^{des}_2 = K^{ads} P / K^{des}$  comme  $K^{ads} P_0 / K^{des} = 1$  donc :  $x = P / P_0 < 1$

On pose ensuite :  $Cx = K^{ads}_0 P / K^{des}_1$   $C = K^{des} / K^{ads}_1$

$$S_1 = C.x. S_0$$

$$S_2 = x. S_1 = C. x_2. S_0$$

$$S_i = x. S_{i-1} = C. x_i. S_0$$

$q = q_m \sum S_i = q_m. C. x. S_0 (1 + 2x + 3x^2 + \dots + ix^{i-1})$ . Si  $i \rightarrow \infty$  :

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

$$q = q_m C.x. S_0 / (1-x)^2$$

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

$$1 = S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_i + \dots + S_n$$

$$1 = S_0 + CxS_0 + Cx^2S_0 + Cx^3S_0 + \dots + Cx^iS_0 + \dots + etc.$$

$$1 = S_0 [ Cx + Cx^2 + Cx^3 + \dots + Cx^i + \dots + Cx^n ]$$

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

Le développement limité du polynôme :

$$\hat{A} = x + x^2 + x^3 + \dots + x^n \text{ vaut } x / (1 - x)$$

D'où :

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

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

$$q = q_m C.x. S_0 / (1-x)^2 = q_m C \frac{1}{\left( 1 + C \frac{x}{1-x} \right)} \frac{x}{(1-x)^2} = q_m C \frac{1}{(1-x)} \frac{1}{(1+(C-1)x)}$$

Selon cette équation, lorsque  $x$  tend vers 1,  $m$  tend vers l'infini ( $\infty$ ), 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.

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

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

$$q = q_m C \frac{1}{(1-x)} \frac{1}{(1+(C-1)x)} = q_m C \frac{P}{(P_0-P)} \frac{1}{(1+(C-1)\frac{P}{P_0})}$$

On obtient donc une équation avec deux inconnues  $q_m$  et  $C$ .

On va nous permettre d'atteindre la valeur de la surface et  $C$  est une constante.

$$C = C = K^{\text{dés}} / K^{\text{ads}}$$

$$K^{\text{dés}} = A \exp(-L/RT) \text{ et } K^{\text{ads}} = A_1 \exp(-E/RT)$$

$L$  est la chaleur latente de vaporisation ;  $E$  est l'énergie d'activation de désorption à partir de la surface.

$$\text{Comme } A \approx A_1 \quad C \approx (E-L)/RT$$

$C$  va permettre de juger l'importance des interactions adsorbant-adsorbé et, si l'azote est l'adsorbé standard, de caractériser l'adsorbant. Pour vérifier que le modèle est suivi on utilise la transformée linéaire :

$$\frac{P}{[q(P_0 - P)]} = f(P/P_0)$$

On doit obtenir une bonne droite.

L'ordonnée à l'origine  $I = 1/q_m C$  et la pente  $M = (C-1)/q_m C$  permettant de calculer :

$$q_m = 1/(I+M) \text{ et } C.$$

La forme de l'isotherme dépend de la valeur de  $C$ . Si  $C$  est inférieur à 2 on obtient un isotherme de type III. Cependant, habituellement,  $C$  est supérieur à 2 et on obtient différentes formes.

- ✓ **Validité de l'équation B. E. T**: en général on considère que l'équation s'applique pour des valeurs de  $P/P_0$  comprise entre 0.05 et 0.35. Validité B. E. T :  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ . En dessous de 0.05 l'hétérogénéité de la surface intervient et en dessus de 0.35 on risque d'avoir des phénomènes de condensation capillaire. À partir de ces courbes, on observe qu'il existe une pression relative limite ( $P/P_0 \leq 0.35$ ) en deçà de laquelle le nombre de couches  $N$  n'a pas d'influence sur l'allure de l'isotherme théorique BET. Au-delà de  $P/P_0 > 0.35$  l'adsorption se produit en multicouches. Avec la même démarche, nous avons analysé l'influence de la constante  $C$  sur l'allure de l'isotherme théorique BET. Nous remarquons que plus la constante  $C$  augmente plus l'adsorption est favorisée.

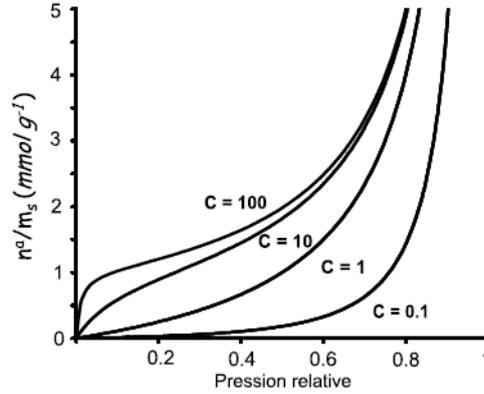


Figure IV.9: Influence de la constante C

Une valeur négative de la constante C signifie que le modèle BET n'est plus applicable et qu'il faut restreindre la gamme des pressions relatives. La forme de l'isotherme expérimentale d'adsorption d'azote à 77 K doit être de type II ou IV prédéfinis par l'IUPAC. Dans la région I caractérisée par  $P/P_0 < 0:01$ , l'adsorption est linéaire en fonction de la pression relative. La région II traduit une adsorption en monocouche et elle évolue lentement et linéairement en fonction de la pression relative,  $0:05 < P/P_0 < 0:35$ . À partir de la région III, débute l'adsorption en multicouches d'abord par remplissage des petits pores  $r \leq 1$  nm (avant hystérésis) et ensuite les mésopores. Dans cette région, on constate que le chemin de l'adsorption ne coïncide pas avec celui de la désorption, par conséquent il y'a apparition d'un phénomène d'hystérésis. Ce dernier se traduit par le fait que la quantité de gaz restant adsorbée pendant la désorption, pour une valeur donnée de la pression relative, est supérieure à celle obtenue lors de l'adsorption à la même pression relative. En d'autres mots, nous avons un retard d'évaporation. Notons que les différentes formes d'hystérésis ont été classées par l'IUPAC, chaque type d'hystérésis correspond une forme géométrique des pores. Dans la région IV et jusqu'à la saturation ( $P/P_0 = 1$ ), tous les macropores sont remplis.

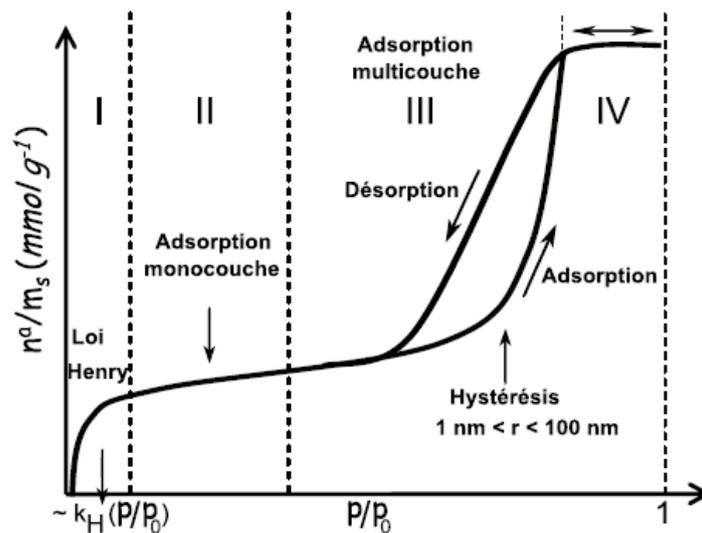


Figure IV.10: Adsorption multicouches et condensation capillaire

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

$$q = q_m C \frac{P}{(P_0 - P)} \frac{1}{(1 + (C-1) \frac{P}{P_0})} = q_m C \frac{P}{P_0} \frac{1}{(1 + (C-1) \frac{P}{P_0})}$$

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

$$q = q_m \frac{AP}{1 + BP}$$

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.

✓ **Remarques :**

- En cas d'isotherme de type III on a en général une grande imprécision dans la détermination de  $q_m$ .

- Dans le cas d'isotherme de type I, l'équation s'applique en général assez bien ou même très bien alors que l'on considère le plus souvent que l'adsorption est représentée par l'équation de la condensation capillaire qui est liée au remplissage des micropores. La valeur de C est grande. On donne encore, par analogie, une surface B. E. T alors qu'elle n'a pas de sens.

- **Mesure de l'aire spécifique :** La surface spécifique est une donnée importante pour caractériser les solides finement divisés. Elle a des répercussions directes sur la capacité d'adsorption des solides. Plus la valeur de la surface spécifique est élevée plus l'adsorbant est efficace. Nous allons évaluer cette surface dans le cadre de l'équation BET. Elle est en général valable uniquement dans le domaine de pression relative :  $0:05 \leq P/P_0 \leq 0:35$ , où l'on obtient une tendance linéaire. La surface spécifique ainsi que la constante C peuvent être calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite :  $P/(P_0 - P)V_a = f(P/P_0)$ . Ainsi, la surface spécifique du solide adsorbant peut être évaluée par :  $S_{BET} [m^2/g] = n_w [mol/g] \sigma_m [m^2] N_A [1/mol]$ . Dans cette méthode d'évaluation de la surface spécifique, les molécules adsorbées sont assimilées à des sphères de rayon r occupant l'aire  $\sigma_m$  sur la surface du solide intégralement recouverte d'une couche monomoléculaire. Rigoureusement, cette surface doit être qualifiée de surface spécifique apparente, pour préciser que cette valeur a été déterminée en admettant qu'une couche monomoléculaire s'est formée dans les pores de la même manière que sur une surface plane. Dans cette méthode on considère que la couche monomoléculaire forme un arrangement hexagonal compact. Ainsi, l'aire  $\sigma_m$  peut être calculée suivant :

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

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



**Université M'HAMED BOUGUARA DE BOUMERDES -2018/2019-**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**Série de TD N°4**

**Isotherme d'adsorption**

**Exercice 1**

La variation de la tension superficielle d'une substance en fonction de la concentration molaire C (mol/l), est donnée par la formule suivante :  $\gamma = - \ln (a C^2 + b C + d)$  ; a, b, et d sont des constantes caractéristiques de la substance considérée et dépendent de la température (voir tableau). On donne  $R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{°K}$ .

| Constantes | a                      | b                      | d                      |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| T(°C)      |                        |                        |                        |
| 20         | $1,329 \cdot 10^{-18}$ | $1,088 \cdot 10^{-19}$ | $3,263 \cdot 10^{-32}$ |
| 40         | $1,975 \cdot 10^{-17}$ | $1,97 \cdot 10^{-18}$  | $7,243 \cdot 10^{-31}$ |
| 60         | $9,741 \cdot 10^{-17}$ | $1,615 \cdot 10^{-17}$ | $7,985 \cdot 10^{-30}$ |

- 1- Calculer la valeur de la tension superficielle de cette substance d'après la formule (1) pour les différentes températures et pour une solution de 0.212 M de la substance considérée.
- 2- Calculer la concentration superficielle  $\Gamma$  et  $\Gamma_{\text{max}}$  à partir de l'isotherme de Gibbs pour les différentes températures et pour la concentration de 0.212 M.
- 3- Calculer l'aire d'encombrement superficielle  $a_{\text{max}}$
- 4- Sachant que la variation de la tension interfaciale et la tension superficielle d'eau en fonction de la température est donnée par les formules :  $\gamma_{\text{eau-substance}} = 0,193 T + 32,42$ , et  $\gamma_{\text{eau}} = 0,167 T + 75,948$ . Calculer le travail d'adhésion, le travail de cohésion et le coefficient d'étalement pour les différentes températures et une concentration de 0.212 M. Conclure

**Exercice 2**

a/La mesure de la tension superficielle d'une série de solution de butanol dans l'eau à 20°C donne obéit à la loi suivante :  $\gamma = aC + b$  avec  $a = -13,45$ ,  $b = 72,75$  et C : la concentration molaire (mol/l).

- Calculer la concentration superficielle de cette solution pour  $C = 0.1 \text{ mol/l}$ .
- Calculer la diminution de la concentration si  $\gamma_s - \gamma_0 = -20 \text{ dynes/Cm}$ .

b/ Une autre corrélation a été proposée pour le calcul de la tension superficielle de cette même solution :  $\gamma_0 = \gamma_s + a \log (1 + b C)$  avec :  $a = 29,8$  ;  $b = 0.017$  et  $\gamma_0 = 72,75 \text{ dynes/Cm}$ . (On donne :  $R = 8,32 \cdot 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{°K}$ ). Calculer la concentration superficielle maximale et l'aire moléculaire maximale dans ce cas.

c/Les tensions superficielles de deux solutions (A) et (B) en fonction de leur concentration sont :

$\gamma_A - 30 \log (1 + 4C_A) = 60$  et  $-80 = (C_B / (C_B + 2)) - \ln(C_B + 2)^{20}$ , respectivement.

- Démontrer l'équation générale de la concentration superficielle
- Donner la nature de l'adsorption, puis calculer la tension superficielle du solvant et l'encombrement superficiel dans chaque cas.

**Exercice 3**

Soit l'adsorption de l'azote  $N_2$  sur l'alumine  $Al_2O_3$  à 90°C.

|                                      |      |     |      |      |     |      |      |
|--------------------------------------|------|-----|------|------|-----|------|------|
| P (N/m <sup>2</sup> )                | 0,5  | 0,6 | 0,95 | 1,3  | 1,8 | 2,5  | 3,5  |
| V (mm <sup>3</sup> ) à 20°C et 1 atm | 17,1 | 19  | 24   | 25,8 | 29  | 31,2 | 33,5 |

- 1- Identifier la nature de l'adsorption. A quel type d'isotherme répond cette adsorption ? Justifier la réponse
- 2- Montrer que ces données répondent à l'isotherme de Freundlich. Calculer les valeurs de différentes constantes.
- 3- A partir de l'isotherme de Langmuir, calculer le nombre de molécules d'azote N<sub>2</sub> correspondant à V<sub>m</sub>. On donne b=1,5 N/m<sup>2</sup> ; p=1atm, N=6,023 10<sup>23</sup>, R=0,082 atm/K. mol= 8,32 J/K. mol.

#### Exercice 4

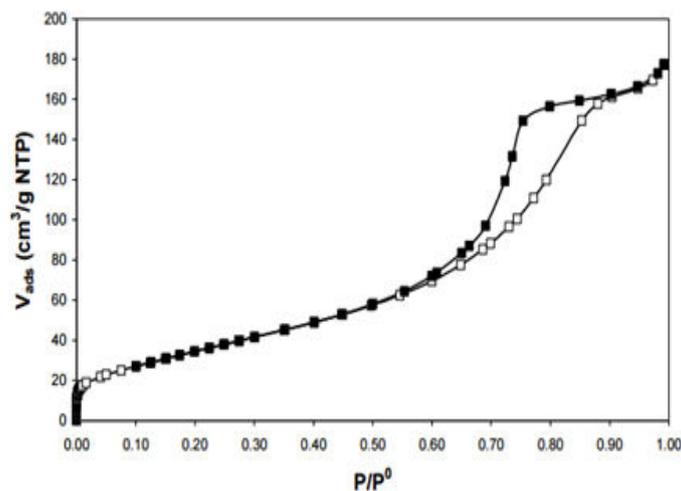
Une étude de l'adsorption du butane sur un catalyseur préparé par la décomposition du formate double du Ni et de Mg à 350°C a donné les résultats suivants (P est la pression de vapeur du butane et V est le volume adsorbé ramené aux CNTP (0°C, 760 mmHg):

|                     |       |       |        |        |       |        |
|---------------------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| P(mmHg)             | 56,39 | 89,47 | 125,22 | 156,61 | 179,3 | 187,46 |
| V(cm <sup>3</sup> ) | 17,09 | 20,62 | 23,74  | 26,09  | 27,77 | 28,36  |

Justifier le type d'isotherme graphiquement et calculer la surface du catalyseur sachant que la surface occupée par la molécule du butane est de 44,6 Å<sup>2</sup>. On donne : poids du catalyseur= 1,876 g, T=0°C, P°= 774,4 mmHg (pression de vapeur saturante à 0°C)

#### Exercice 5

L'isotherme d'adsorption-désorption du N<sub>2</sub> à 77 °K obtenue une poudre nanométrique d'oxyde de manganèse Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> préparée par voie chimique est donnée ci-dessous : -Quels types d'interactions sont concernés dans le cadre de la physisorption ?



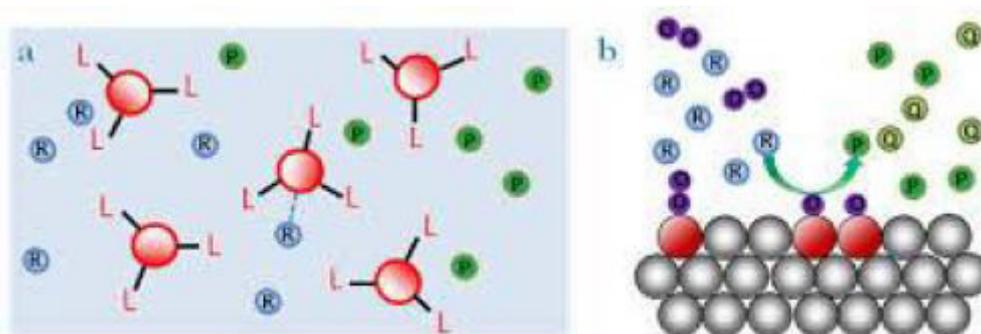
- De quel type est cette isotherme ? Quels sont les autres types existant ? Quelles sont les hypothèses simplificatrices utilisées pour le modèle BET ? Déterminer la surface spécifique de l'échantillon par la théorie BET. Données : ρ (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)= 4,8 g/cm<sup>3</sup>.

| P/P <sup>0</sup> | V <sub>98%</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> . NTP) |
|------------------|--|
| 0.0162           | 18.75  |
| 0.0404           | 21.89  |
| 0.0503           | 22.88  |
| 0.0762           | 25.06  |
| 0.1005           | 27.14  |
| 0.1259           | 29.05  |
| 0.1515           | 30.94  |
| 0.1740           | 32.59  |
| 0.1988           | 34.38  |
| 0.2245           | 36.19  |
| 0.2498           | 38.01  |
| 0.2763           | 39.75  |
| 0.3006           | 41.62  |
| 0.3524           | 45.27  |
| 0.4008           | 48.89  |
| 0.4494           | 52.87  |
| 0.4977           | 57.31  |

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

### Introduction

Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, on parle de la catalyse hétérogène. Dans le cas où le catalyseur se trouve à l'état solide, il catalyse donc une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide. La catalyse hétérogène a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure ajoutait à la difficulté ; le catalyseur solide ressemblait assez à la « pierre philosophale », qu'on pensait capable de transmuter en or plusieurs millions de fois son poids de vil métal. Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été développées, bien avant que leurs études scientifiques aient abouti à des résultats positifs, et ce fait n'a pas peu contribué à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnelle. Cependant, dès le début du XX siècle, les chimistes et les physiciens s'accordaient à reconnaître la nature chimique de la catalyse de contact.



**Figure V.1 :** Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q.

**a)** catalyse homogène en phase solvant et **b)** catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal.

### V.1 Adsorption compétitive

Dans un premier temps, on considérera le cas où deux molécules différentes *A* et *B*

en compétition, s'adsorbent sur les mêmes sites, avec des constantes d'adsorption respectives  $K_A$  et  $K_B$ . Les sites d'adsorption sont homogènes d'un point de vue énergétique. En appliquant le modèle de Langmuir, il vient :

Pour la molécule  $A$ , on aura :

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

$$v_d \simeq \theta_A$$

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

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

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

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

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

$$\frac{b_B P_B}{b_A P_A} = \frac{\theta_B}{\theta_A} \implies \theta_B = \frac{b_B P_B}{b_A P_A} \times \theta_A$$

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

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

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

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A}$$

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

✓ **Remarque :**

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

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

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

Contrairement à la thermodynamique qui tient compte que de l'état initial et de l'état final, la cinétique chimique est largement dépendante du chemin suivi. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière de potentiel. Si l'énergie d'activation augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement. L'énergie d'activation ( $E_a$ ), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. C'est l'énergie minimale requise pour

qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. L'énergie d'activation mesurée dans ce cas la hauteur de la barrière de potentiel à franchir.

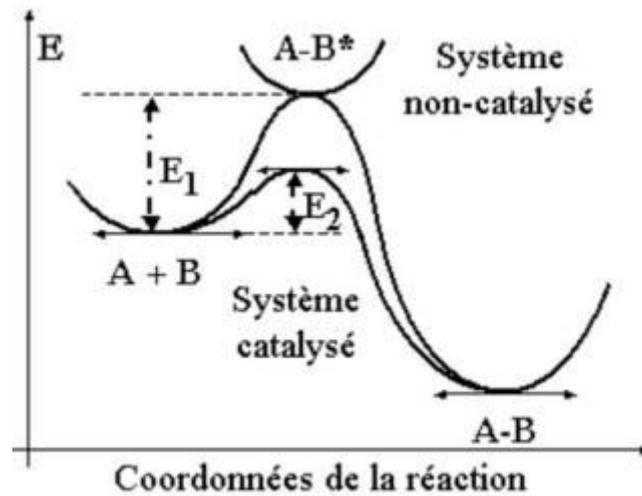


Figure V.2 : Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.

## V.2. Adsorption dissociative-compétitive

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



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

$$v_d \simeq \theta_A^2$$

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

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

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

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

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

$$v_d \simeq \theta_B$$

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

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

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

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{\sqrt{b_A P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A} + b_B P_B}$$

$$\Rightarrow \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B + \sqrt{b_A P_A}}$$

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

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

Avec,  $k_i$  et  $n_i$  sont les paramètres de l'isotherme de Freundlich dans le cas d'une mono-adsorption. Le paramètre  $a_{ij}$  décrit la difficulté de l'adsorption du composé  $i$  de fait de la présence du composé  $j$ .

### V.3 Cinétique chimique en catalyse hétérogène

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

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

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

Avec,  $v_{A,B}$  est la vitesse relative, car les deux réactifs sont en mouvement l'un par rapport à l'autre. Cette vitesse est liée à la température via la relation :

$$\sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}, \mu$$

étant une masse réduite donnée par :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Il en découle que la fréquence des collisions devient :

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

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

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

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

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

Par ailleurs, la catalyse hétérogène est majoritairement un phénomène de surface (la réaction a lieu à l'interface solide-fluide), et les lois cinétiques qui régissent les réactions catalytiques sont très distinctes de celles des réactions en phase homogène. Les catalyseurs sont généralement classés en trois catégories, à savoir : les métaux, les semi-conducteurs (oxydes, sulfures ...) et les oxydes isolants, acides ou basiques.

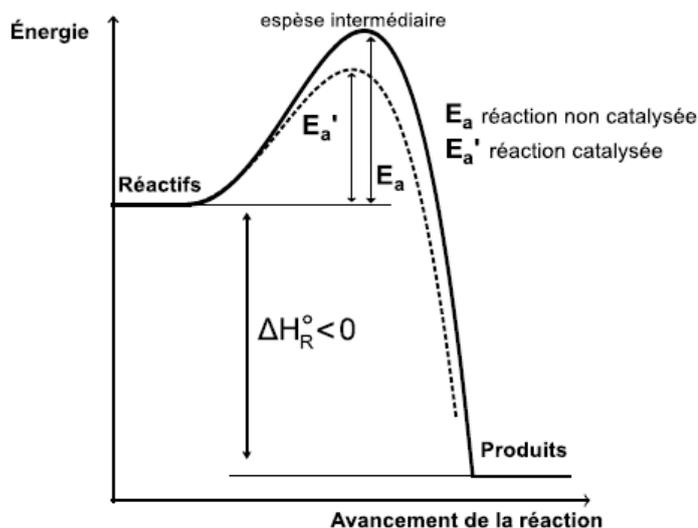


Figure V.3: Action d'un catalyseur

Comme le montre clairement ce diagramme énergétique, l'action d'un catalyseur

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

#### V.4. Importances Des Catalyseurs

Très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes,...), elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc concrètement facilitée. On peut distinguer trois réactions chimiques du cycle catalytique :

- ✓ Chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
- ✓ Réaction : c'est à dire transformation des espèces chimisorbées.
- ✓ Désorption du ou des produits et régénération du catalyseur.

Le fait que la réaction se produise à la surface du catalyseur (interface solide - fluide) complique le cycle puisque des étapes de transport de matière interviennent : diffusion des molécules de réactifs vers la surface du solide et des produits de la surface vers la phase fluide. Les transferts de chaleur sont aussi à considérer puisque la réaction chimique (exothermique ou endothermique) se produit très ponctuellement : les différences de température au sein du milieu ont des conséquences sur l'activité et surtout la sélectivité des catalyseurs. L'activité du catalyseur (qui est une expression de la vitesse de réaction) s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend donc étroitement de la surface du catalyseur et plus précisément de la densité des sites actifs. Cela explique les surfaces spécifiques très élevées des catalyseurs employés, qui s'étendent de 50 à 1000 m<sup>2</sup>/g. De telles surfaces ne peuvent être obtenues que par la création de pores au cours des 100 préparations ; on distingue suivant la taille des pores des solides macros, méso ou microporeux. Si l'on considère l'ensemble du processus entre une molécule en phase gazeuse et un solide poreux, il est possible de distinguer 7 étapes élémentaires :

- Diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain : en régime permanent un gradient de concentration existe au voisinage du grain.
- Diffusion dans les pores du catalyseur : le transport des molécules doit tenir compte des chocs entre molécules et avec les parois solides.
- Adsorption, c'est-à-dire rétention des molécules à la surface : dans le cas de l'acte catalytique, nous avons vu qu'il s'agit de l'établissement de liaisons chimiques : si on considère la réaction d'hydrogénation sur platine, la molécule gazeuse de dihydrogène est dissociée et des liaisons H-Pt se forment. La transformation représente l'acte chimique désiré : la compréhension de cet acte élémentaire nécessite l'identification des intermédiaires. Dans l'exemple simple de l'hydrogénation catalytique des alcènes sur platine, seule la molécule de dihydrogène est chimisorbée, l'autre réactif restant dans la phase fluide. Le cas se complique quand les deux molécules sont adsorbées sur le

catalyseur ; il faut alors considérer les différents sites actifs possibles et l'intervention des méthodes de modélisation est indispensable.

- Désorption du (ou des) produit(s) des sites actifs.
- Diffusion dans les pores jusqu'à la frontière du grain et diffusion externe à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

Les caractéristiques physiques essentielles des solides employés en catalyse hétérogène sont : le volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique. Ces grandeurs sont mesurées expérimentalement à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité ; les fabricants et utilisateurs évaluent ces grandeurs par des tests représentatifs du procédé industriel. L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du *taux de conversion* en fonction du temps de travail. La sélectivité est en fait le caractère primordial du choix du catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit ; les réactions secondaires imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux économiquement et écologiquement. La sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif. La connaissance des mécanismes est ici importante pour connaître l'origine des produits indésirables (transformation directe du réactif, réaction secondaire du produit sur le réactif, sur le catalyseur, ...) et agir sur les conditions opératoires pour trouver le meilleur compromis. Enfin la stabilité, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau.

La désactivation d'un catalyseur provient principalement : de la dégradation thermique, de l'empoisonnement dû à la présence dans le fluide réactionnel de composés réagissant et occupant les sites actifs et de l'encrassement par des impuretés organiques piégées dans le catalyseur.

La catalyse hétérogène est très employée dans les raffineries ; on considère que 80% des molécules constituant le pétrole rencontrent un catalyseur avant commercialisation. Par exemple le craquage catalytique qui a pour but de réduire la taille des molécules d'hydrocarbures pour permettre de les utiliser comme carburant, s'effectue à pression atmosphérique, vers 500°C, en présence de *zéolithe* à caractère acide. Le procédé dit de « lit fluidisé » optimise les contacts en mettant les particules (20 à 50 µm) de catalyseur en suspension dans le fluide.

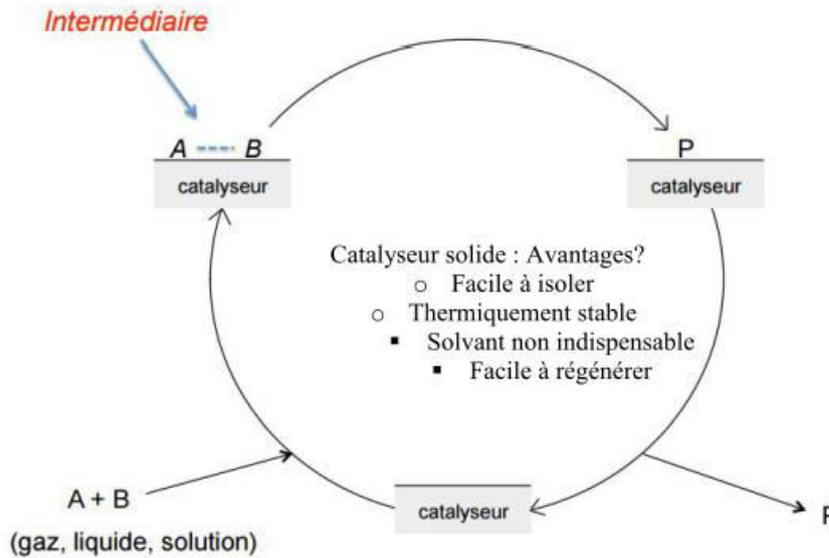


Figure V.4 : Cycle catalytique et catalyse hétérogène

➤ **Exemples d'application :** On assiste alors à une profusion de publications et de brevets concernant notamment la compréhension de l'acte catalytique : influence de la nature du support (oxyde d'aluminium, oxyde de silicium, oxyde de titane), de sa pureté et de son acidité, importance de la présence d'oxydes basiques additionnels ( $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ), importance de la dispersion du cobalt sur le support (de nouvelles méthodes de mesures sont élaborées). Actuellement, on en est à la quatrième génération de catalyseur ; les prochains développements viendront de nouveaux modèles de micro cinétique pour la compréhension des mécanismes au sein des sites actifs, de calculs théoriques éclairant le rôle des additifs, de l'application de nouvelles méthodes de dépôt du métal (à partir de colloïdes notamment). On retrouve ces progrès de conception dans l'évolution du pot d'échappement catalytique. Obligatoires sur les véhicules neufs (depuis 1993 (essence) et 1997 (diesel)), ils sont destinés à transformer les rejets des moteurs à explosion en composés moins toxiques pour l'environnement. Les gaz d'échappement traversent une structure en nid 190 d'abeille constituée de tubes capillaires de **céramique** recouvert par les espèces catalytiques : platine, palladium, rhodium ; la catalyse n'est efficace qu'au-dessus de 400°C.

a) **Réactions catalytiques fluide-solide :** Dans la mise en œuvre des réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans un fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur solide poreux. Les produits de la réaction repartent de la surface catalytique vers le sein du fluide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série : diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe), diffusion au sein du solide poreux (transfert interne), adsorption/désorption à la surface, et réaction chimique proprement dite, en phase adsorbée. La chaleur de réaction diffuse simultanément à l'extérieur et à l'intérieur du solide. C'est la plus difficile de ces étapes en série qui impose sa vitesse (cf. article dans le présent traité). Nous en rappelons ci-après les résultats essentiels.

Les notations sont voisines de celles de ces auteurs, quoique les indices soient un peu différents, compte tenu des nécessités de cohérence interne.

- b) **Transport externe et interne** : Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un courant convectif de fluide. Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir les **conductances de transfert de matière**  $kD$  et **de chaleur**  $h$ , par exemple, des formules de type Ranz et Levenspiel.

### V.5. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Soit un gaz A, qui s'adsorbe sur la surface d'un catalyseur, pour donner un produit B. On considérera la possibilité d'une réaction monomoléculaire par rapport à A. Cette acte catalytique peut être décomposé en trois étapes : 1. adsorption à la surface du solide 2. réaction à la surface 3. désorption. Le schéma ci-dessous illustre ces trois étapes.

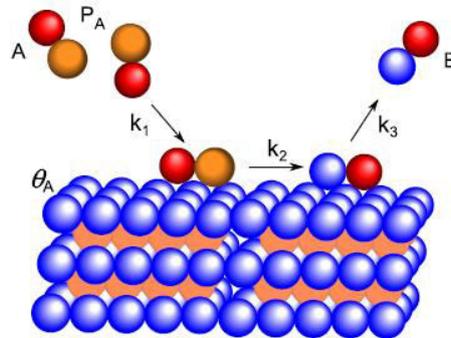


Figure V.5: Cinétique d'une réaction monomoléculaire

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

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

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

$$v = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

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

- Si on commencera par étudier le cas où le gaz A est faiblement adsorbé ( $\theta_A < 1$ ) à la surface du catalyseur.

$$b_A P_A \ll 1 \implies v = k b_A P_A$$

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

- Si on considérera le cas où le gaz A est fortement adsorbé à la surface du catalyseur.

$$\theta_A \simeq 1 \implies v = k$$

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

$$v = k P_A^n$$

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

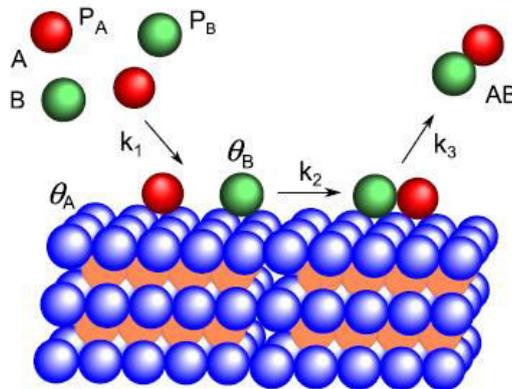


Figure V.6: Cinétique d'une réaction bimoléculaire

### V.6. Modèle de Eley-Rideal

Ces auteurs considère le cas où un seul gaz (A) est adsorbé chimiquement qui est en présence d'un autre gaz (B) non adsorbé. Ce modèle décrit le choc entre une molécule de la phase gazeuse (gaz B) et une molécule adsorbé chimiquement à la surface du catalyseur.

La vitesse de réaction du gaz A sera donnée par :

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_1 S m \theta_A P_B$$

$$\implies v = k \frac{b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A}$$

La présence de  $P_B$  dans cette expression indique que plus le nombre de molécules de gaz B est élevé plus le mécanisme du modèle de Eley-Rideal est favorisé. Autrement dit, plus

PB est forte plus le nombre de chocs entre les molécules est grand et par conséquent le nombre de sites d'adsorption libéré est important. À partir de cette expression générale, on peut envisager les possibilités suivantes :

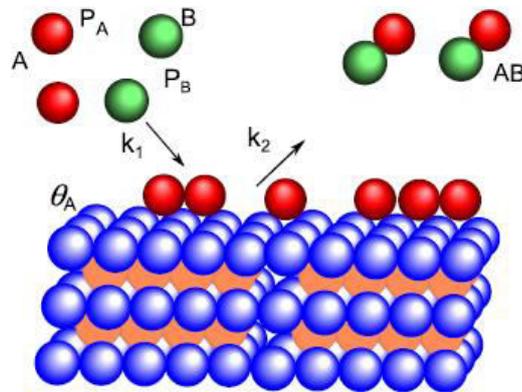


Figure V.7: Cinétique d'une réaction bimoléculaire selon Eley-Rideal

### Références bibliographiques

1. B.G. Lim, C.B. Ching, R.B.H. Tan (1995). Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent. *Separations Technology*, 5, 213-228.
2. K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi (2007). Constraint in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75, 246-249.
3. M. Borkovec (2008). Surface analysis by surface tension measurements. *Lab journal of analytical chemistry II*.
4. R.I. Masel (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, New York.
5. J.N. Israelachvili (1991). *Intermolecular and surface forces*. 2<sup>eme</sup> édition. Orlando : Academic Press.
6. A.W. Adamson (1981). *Physical chemistry of surfaces*. 2<sup>eme</sup> édition : John Wiley. J.D. Andrade, S.M. Ma, R.N. King and D.E. Gregonis (1979). Contact angle at the solid-water interface. *J. Coll. Inter. Sci.*, 72, 488-494.
7. M.J. Pilling, P.W. Seakins (2003). *Reaction Kinetics*. Oxford Science Publications. New York.
8. S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson, F. Rigas. (1998) *Fundamentals of Adsorption*. Elsevier. Paris.
9. L. Courard, F. Michel. *Énergies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phénomènes interfaciaux*, Université de Liège, Belgique.
10. C. E. Chitour (2004). *Physico-chimie des surfaces*. 2<sup>eme</sup> édition augmentée. Office des publications universitaire, Alger.
11. Delmon, Bernard. *Introduction à la cinétique hétérogène*. No. 15. Editions Technip, 1969.

12. Le Page, J. F. *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip, 1978.
13. Scacchi, Gérard. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
14. Marcilly, Christian. "Catalyse acido-basique (application au raffinage et à la pétrochimie)." *Publications de l'institut français du pétrole* (2003).
15. Coq, Bernard, et al. "Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène." *L'Actualité chimique* 338 (2010): 64.
16. Lynch, John. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
17. Boyer, J., et al. "Reductionselective de composes carbonyles par catalyse heterogene a la surface des sels." *Tetrahedron* 37.11 (1981): 2165-2171.