

Semestre 6**Unité d'enseignement : UEF6****Matière : Chimie des surfaces et catalyse homogène et hétérogène en Chimie****Organique****Crédits : 4****Coefficient : 2****Contenu de la matière**

A. Phénomène de surface

I. Introduction sur les phénomènes de surface

II. Tension de surface- énergie libre de surface

III. Surface courbe

a. Différence de pression à travers une surface courbée – équation de Laplace

b. Condensation en gouttelettes – équation de Kelvin

IV. Méthodes de mesure de la tension superficielle

a. Capillarité – loi de Jurin

b. Méthode du stalagmomètre

c. Méthode de l'arrachement de la lame de platine

V. Tension de surface et tension interfaciale

a. Tension de surface de solutions aqueuses

b. Isotherme de Gibbs- concentration superficielle

VI. Etude physico-chimique de la tensio-activité

a. Travail d'adhésion – travail de cohésion

b. Angle de contact- équation de Young

c. Le mouillage

d. La détergence par des agents tensio-actifs

i. Mécanisme de la détergence

ii. Classification des agents détergents

iii. Concentration micellaire critique CMC

iv. Température de Krafft

B. Catalyse hétérogène**I. Phénomène d'adsorption**

i. Définition

ii. Méthodes mesures

iii. Isothermes d'adsorption

1. Isotherme de Freundlich

2. Isotherme de Langmuir

3. Théorie de BET

4. Mesure de la surface spécifique

II. Adsorption moléculaire d'un corps pur**III. Adsorption de plusieurs composés – adsorption compétitive****IV. Adsorption dissociative****V. Cinétique chimique en catalyse hétérogène.****VI. Modèle de Langmuir –Hinshelwood****VII. Modèle de « Eley –Rideal »****Mode d'évaluation :**

Epreuve écrite : durée 1h30 (2/3)

Contrôle contenu : (1/3)

CHIMIE DES SURFACES ET CATALYSE HETEROGENE

Partie A

PHENOMENES DE LA SURFACE

I. Introduction sur les phénomènes de surface

La science des surfaces est une section de la science des matériaux consacrée à l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface entre deux phases ou entre une phase et le vide. Les propriétés de la matière en surface sont en effet distinctes de celles du cœur des matériaux (*bulk*). Par exemple, la coordinence des atomes en surface est inférieure à celle des atomes du reste du matériau ce qui induit une réactivité particulière de ces derniers.

Avant d'introduire les notions relatives aux phénomènes de surface, il est jugé judicieux de rappeler brièvement les différents états de la matière. Il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. Afin d'illustrer les différentes transformations de phase, soit le diagramme de phase suivant :

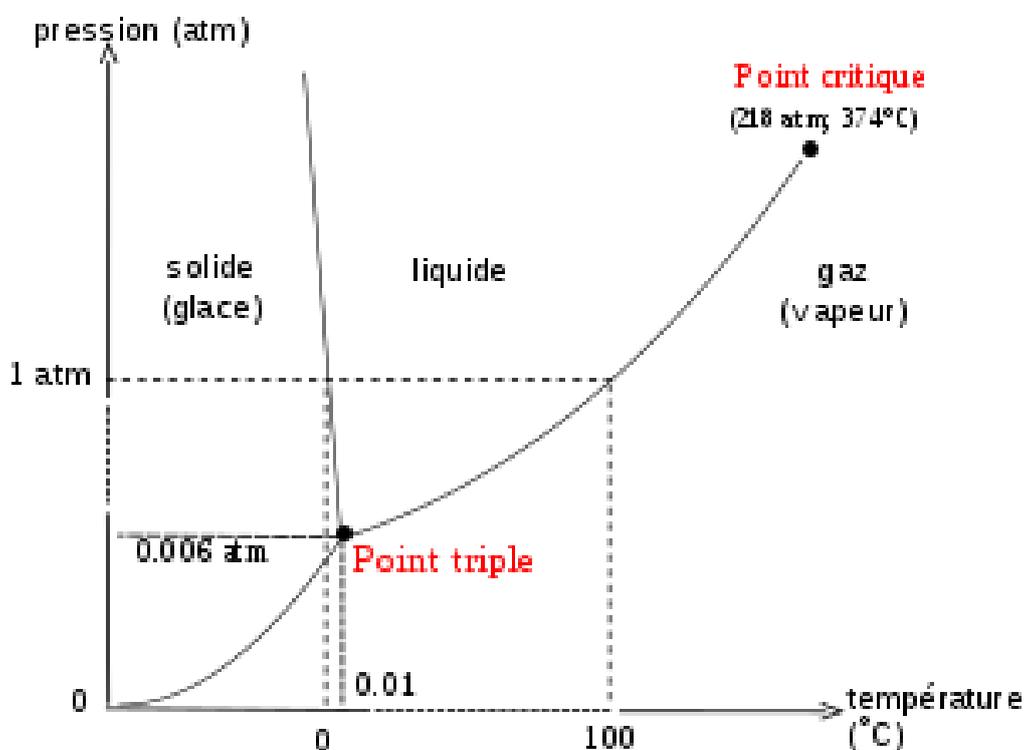


Figure 1. Diagramme de phase d'un corps pur

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse (1 m/s) à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple (Figure 2). Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue. 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.



Figure 2. Un gerris flotte sur la surface de l'eau

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 (Figure 3). La résultante R de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle.

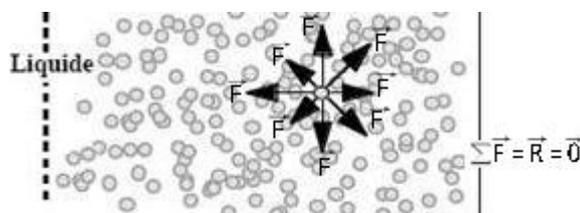


Figure 3. Résultante des forces d'une molécule *bulk*

II. Tension de surface et énergie libre de surface

Au sein d'une phase, les molécules sont le siège de nombreuses interactions : liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, 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 4, ces molécules n'auront pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : c'est cette dissymétrie des interactions entre le volume et la surface qui donne naissance à la **tension de surface**.

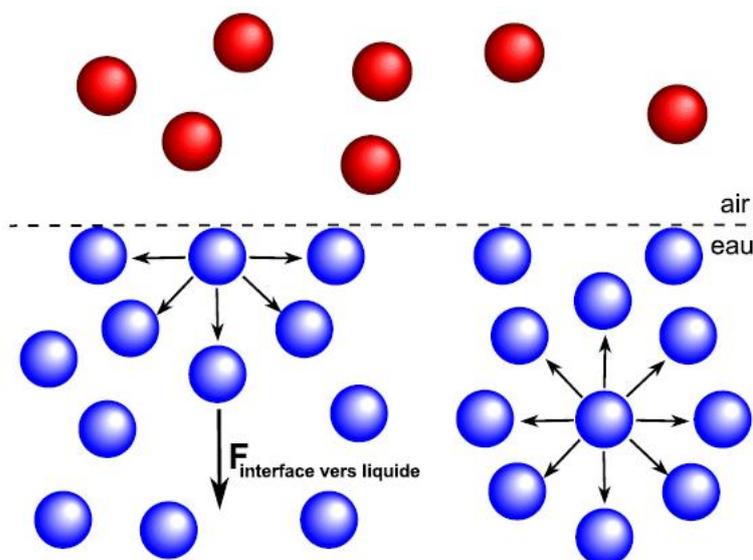


Figure 4. Origine microscopique de la tension superficielle

Cette couche superficielle aura tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Cette interface disposera, entre autre, d'une densité légèrement supérieure. Par ailleurs, il y'a lieu de noter que seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre 1 et 100nm, soit quatre à cinq couches mono-moléculaires. A 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 μ s.

Afin de mieux illustrer cette notion de tension de surface, considérons par exemple un film d'eau savonneuse étendu sur un anneau métallique mince. Des fils sont attachés aux extrémités 1, 2 et 3, voir la figure ci-dessous.

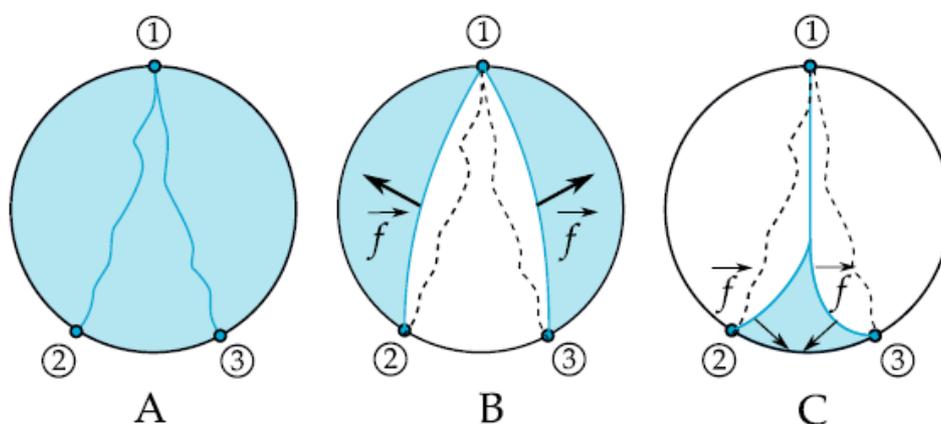


Figure 5. Expérience de film d'eau savonneuse

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

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

$$\frac{\delta w}{\delta A} = \frac{F \delta x}{2 l \delta x} = \frac{2 \gamma l}{2 l} = \gamma \quad (1)$$

γ 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. Ses unités s'expriment comme :

Système d'unité	C.G.S	M.K.S.A
$\gamma = F/l$	<i>dyne/cm</i>	<i>N/m</i>
$\gamma = \delta w/\delta A$	<i>erg/cm²</i>	<i>J/m²</i>

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

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

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

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

II.1. Tension superficielle et fonctions thermodynamiques

Pour un accroissement infinitésimal δA de la surface, on peut écrire :

$$\delta w = \underbrace{-P\delta v}_{\text{force de pression}} + \underbrace{\gamma\delta A}_{\text{force de TS}} \quad (2)$$

Les variations totales de l'enthalpie (ΔH) et de l'énergie interne (ΔU) sont définies par :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \quad (3)$$

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + \gamma\Delta A \quad (4)$$

A partir des deux équations précédentes, la variation totale de l'enthalpie devient :

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A \quad (5)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (6)$$

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

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A \quad (7)$$

A partir de cette équation (7), on constate que l'énergie libre est une fonction dépendant à la fois de la pression (P), de la température (T) et de la surface (A), soit :

$$G = f(P, T, A) \quad (8)$$

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

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} dP + \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} dA \quad (9)$$

Par identification des équations (7) et (9), il en découle que :

$$V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} \quad ; \quad -S = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} \quad ; \quad \gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} \quad (10)$$

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 δA . L'évolution d'un système thermodynamique vers un état d'équilibre est conditionnée par l'inégalité $dG < 0$. La tension superficielle γ 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.

II.2 Tension superficielle vs température

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

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_{T,ni} = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} = -S_A \quad (11)$$

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

$$\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} < 0 \quad (12)$$

La tension superficielle diminue donc avec la température. Ce résultat est valable uniquement pour les corps purs car dans ce cas le n_i (quantité de matière située à l'interface entre deux phases, eau et sa vapeur par exemple) reste constant. En revanche, si on chauffe un mélange, on modifie le n_i , cette modification peut être causée par une adsorption par exemple. Pour un corps pur, la diminution de γ en fonction de la température s'explique par le fait que les forces (forces de Van DerWaals et/ou liaisons hydrogène) de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique ($\sim kBT$) et par conséquent on a moins de résistance pour augmenter la surface. Un certain nombre de relations empiriques a été mis en évidence pour décrire la corrélation existant entre γ et la température. La relation la plus simple admet une corrélation linéaire négative entre γ et la température. Ainsi, *Eotvos* a démontré expérimentalement la relation :

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (13)$$

Avec, T_c est la température critique ($\gamma_{T_c} = 0$). La figure ci-dessous, exprime la tendance de la tension de surface en fonction de la température pour quelques liquides.

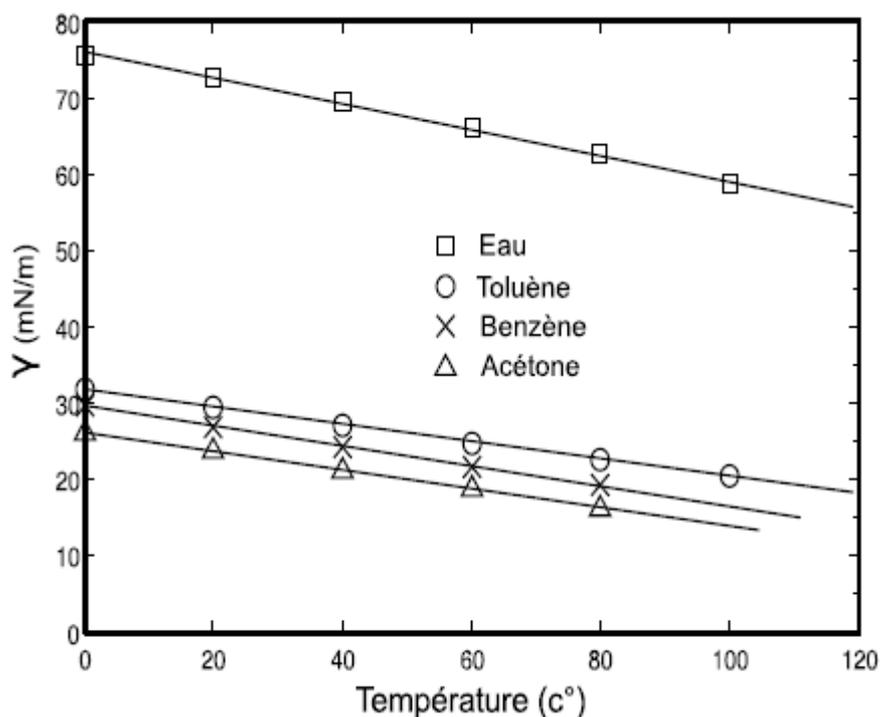


Figure 6. Tendances de tension superficielle en fonction de température

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

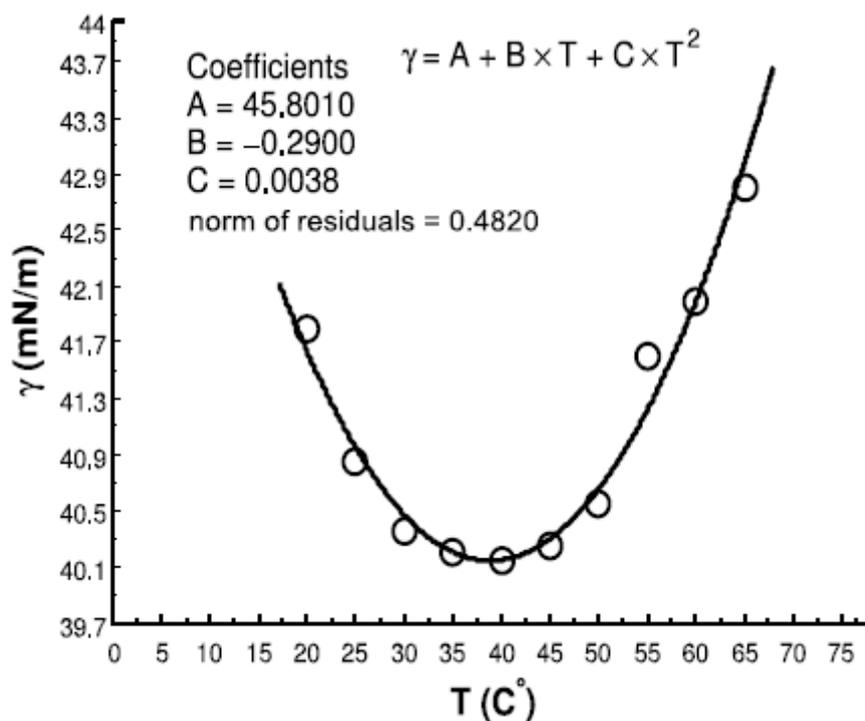


Figure 7. Variation de γ en fonction de T de n-heptane