

Nacer Bezzi
Fatiha Barka Bouaifel

Licence

Chimie des surfaces et catalyse

Cours et exercices corrigés



ellipses

Chapitre 1 – Introduction aux phénomènes de surface

La dénomination de « phénomènes de surface ou d'interfaces » est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent aux interfaces : liquide-gaz, liquide-liquide ou liquide-solide.

Ces phénomènes sont dus aux forces intermoléculaires qui ne sont plus également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide. Ainsi lorsque l'étendue de l'interface varie, il en résulte des phénomènes mécaniques et thermiques (tension superficielle, chaleur latente de surface, entropie de surface, ...).

Les phénomènes aux interfaces sont très importants dans divers domaines d'activité, notamment en biologie, en pharmacie et en chimie. Ils interviennent plus particulièrement en catalyse, en électrochimie et dans les échanges d'ions.

L'étude des phénomènes de surface est appliquée à de larges domaines industriels, notamment :

- Pétrolier : boues de forage pour les problèmes de stabilité, production pour l'efficacité des tensioactifs, raffinage pour les extractions fluide-fluide, lubrification pour l'activité des additifs, etc.
- Alimentaire : émulsions dans la présentation des produits,...
- Métallurgique : agents moussants permettant de séparer des minerais, ...
- Agricole : générer des produits qui empêchent l'engrais en granulés de s'agglomérer en mottes durant le stockage,...
- Colles, peintures et vernis : étalement des liquides, phénomènes d'adhésion,...

I. Généralités sur les phénomènes de surface

Les phénomènes d'interaction peuvent mettre en jeu directement ou indirectement tous les types de forces qui existent en chimie et en physique. Une adsorption chimique de molécules sur une surface modifie les propriétés de celle-ci.

Cependant quand on parle de phénomènes de surface ou d'interfaces, il s'agit surtout de phénomènes se rapportant à ce que l'on appelait autrefois la chimie

capillaire et que les anglophones appellent aujourd'hui « surface and colloid chemistry ».

Dans ce cas, les forces mises en jeu sont essentiellement des forces de nature physique et les interfaces envisagées correspondent surtout à celles des liquides avec les gaz, avec les solides ou avec d'autres liquides.

1. Origine des phénomènes de surface

La matière existe sous trois formes physiques différentes : solide, liquide et gaz.

- Les solides sont des corps rigides dont les molécules sont très rapprochées et présentent de fortes interactions intermoléculaires. Ce qui se traduit par une grande cohésion entre elles.
- Les liquides sont relativement compacts mais assez fluides. Les molécules d'un liquide sont plus ou moins éloignées les unes des autres. Elles présentent alors des interactions intermoléculaires moindres. Les molécules d'un liquide pur s'attirent mutuellement grâce à l'action des forces de Van der Waals. Ceci conduit à une plus faible cohésion que dans les cas des solides.
- Les gaz occupent tout l'espace mis à leur disposition. Les molécules d'un gaz sont éloignées les unes des autres et leurs interactions intermoléculaires sont très faibles. Elles ne présentent aucune cohésion entre elles.

Les phénomènes de surface prennent leur origine dans les interactions moléculaires (Figure 1.1). Ils sont dus aux forces existant à la surface d'un liquide en équilibre avec sa vapeur.

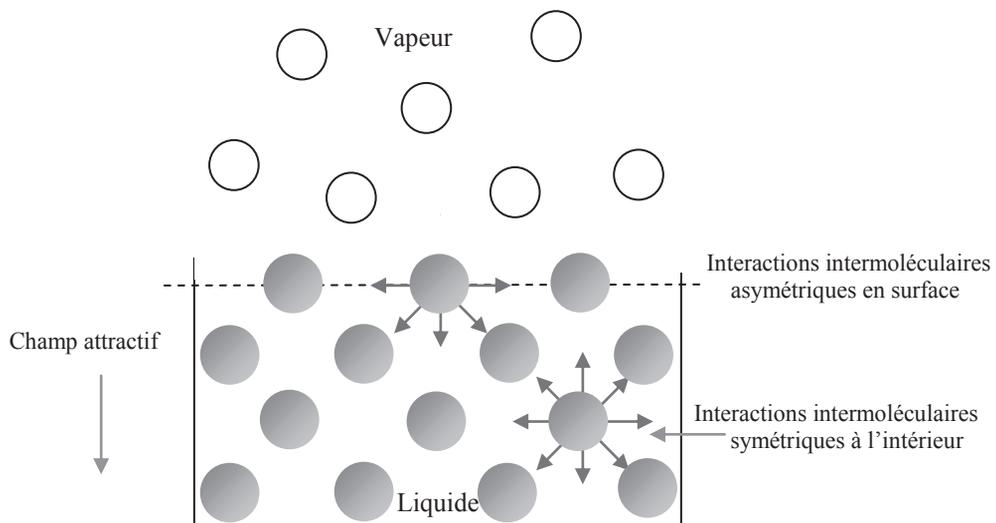


Figure 1.1. Interactions intermoléculaires en surface et à l'intérieur d'un liquide.

A l'intérieur du liquide, chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes : attraction symétrique. Ces molécules sont maintenues à distance grâce à l'agitation thermique et au total les actions ont un effet statistique nul dans toutes les directions.

A la surface du liquide, les molécules sont soumises à une action asymétrique liée à la présence des molécules du gaz au-dessus du liquide. Les forces d'interaction dans la phase vapeur sont beaucoup plus faibles que dans la phase liquide. Les molécules situées à la surface libre sont soumises à une force d'attraction de la part des molécules de la phase liquide qui tend à les enfoncer au sein du liquide.

Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une tension de surface caractéristique de chacun des liquides. On peut dire qu'il se forme un film de molécules en surface qui n'a pas tout à fait la même structure que celle que l'on retrouve au sein du liquide.

La forme de la surface d'un liquide est liée à l'équilibre des forces de la pression du gaz au-dessus du liquide, de la tension superficielle du liquide et de son poids.

L'énergie de cohésion par molécule au sein d'un liquide est donnée par la relation :

$$E = k_B T$$

k_B : Constante de Boltzmann.

T : Température absolue.

L'énergie de cohésion par molécule à la surface du liquide est donnée par :

$$E = k_B T / 2$$

L'énergie superficielle ou tension de surface γ d'un liquide est donnée par la relation :

$$\gamma = k_B T / 2a_0$$

a_0 : Aire d'une molécule d'un liquide.

D'une manière générale, toutes les propriétés de surface sont fondamentalement la conséquence de la différence de structure qui existe entre l'intérieur et la surface d'un liquide. Ces propriétés sont liées aux forces de cohésion et dépendent des interactions mutuelles des plus proches voisins.

A l'équilibre, l'interface liquide-vapeur est assimilée à une membrane soumise à des forces de tension dites forces de tension de surface ou forces de tension superficielle.

Le liquide a tendance à se contracter spontanément de façon à minimiser sa surface. Ce phénomène permet d'expliquer les formes sphériques des bulles de savon et des gouttes d'un liquide libres de toutes contraintes extérieures. En outre, on observe dans la nature certains phénomènes à l'exemple des insectes qui sont capables de se déplacer sur l'eau sans s'enfoncer et certains objets en aciers (punaise, trombone, aiguille,..) qui flottent à la surface de l'eau malgré la pesanteur. Ces phénomènes peuvent être expliqués par l'existence d'une force qui défie la gravité et s'oppose à l'augmentation de la surface.

On peut montrer, à titre d'exemple, qu'une goutte d'eau prend une forme sphérique et non cubique ou cylindrique. En effet, si on considère un volume $V = 1 \text{ cm}^3$, le rapport S/V le plus faible est enregistré par la forme sphérique (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. Rapports S/V pour différentes formes d'une goutte d'eau.

Forme	Surface	$S/V \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Cube	$6 a^2$	6,00
Cylindre	$2\pi r (r + h)$	5,50
Sphère	$4\pi r^2$	4,83

Naturellement, les états d'équilibre correspondent à des états d'équilibre statistique : les molécules sont dans une agitation et il y a un échange continu avec le gaz situé au-dessus du liquide comme avec l'intérieur du liquide. Les surfaces peuvent se renouveler ainsi plusieurs milliers de fois par seconde.

Lorsque les deux phases en contact sont fluides les molécules sont mobiles. A titre d'exemple le temps de vie d'une molécule d'eau en surface est d'environ $1 \mu\text{s}$.

Seules quelques couches moléculaires superficielles jouent un rôle en physico-chimie des surfaces. Généralement, cette épaisseur ne dépasse pas 20 \AA , soit l'équivalent de 4 à 5 couches moléculaires.

2. Notion de tension superficielle

La tension superficielle est une force qui s'oppose à l'accroissement de la surface d'une phase donnée. Il faut donc fournir un travail contre cette force pour ramener un nombre suffisant de molécules de l'intérieur du liquide vers la surface et par la suite l'augmenter d'une unité.

La tension superficielle est numériquement égale à une force \vec{F} tangentielle à la surface qui agit perpendiculairement à une ligne imaginaire de longueur L contenue dans le plan de la surface (Figure 1.2). Cette force \vec{F} est proportionnelle à la longueur L , soit : $F = \gamma L$.

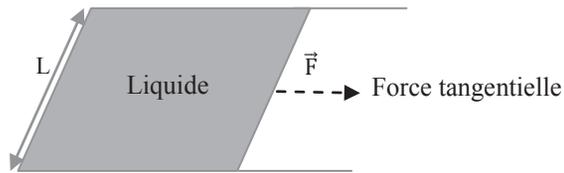


Figure 1.2. Force de la tension superficielle.

Désignée par le symbole γ , la tension superficielle est donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{F}{L}$$

Exemple

Considérons une lame mince de liquide « eau savonneuse » formée dans un fin cadre métallique ABCD dont l'un des côtés (CD) de longueur L est mobile sans frottements (Figure 1.3).

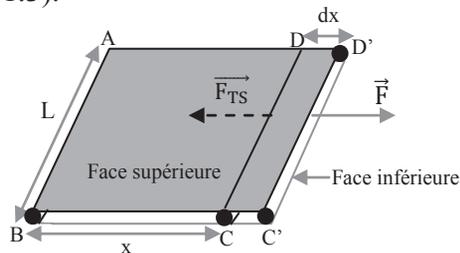


Figure 1.3. Etirage d'une lame de liquide.

La surface de la lame a tendance à se rétracter ; si on veut l'augmenter réversiblement, il faut appliquer une force de traction \vec{F} sur le côté CD répartie sur la longueur L. Si on déplace le côté CD d'une distance dx, la surface augmente de L. dx. Compte tenu de ses deux faces, l'accroissement de la surface du liquide dA est alors 2L. dx et la tension superficielle devient :

$$\gamma = \frac{F}{2L}$$

Pour déplacer le côté CD d'une longueur dx, le travail fourni par unité de surface est : $\delta W = F. dx$

Comme $F = 2\gamma L$ et $dA = 2L. dx$, on déduit l'expression de l'énergie de surface :

$$\gamma = \frac{\delta W}{dA}$$

La tension superficielle peut être également perçue comme la force par unité de longueur qu'exerce la surface liquide sur la paroi qui la limite et qui tend à la réduire.

La tension superficielle est exprimée selon les systèmes d'unités MKSA et CGS comme illustré dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2. Unités de la tension superficielle γ selon les systèmes MKSA et CGS.

γ	MKSA	CGS
$\frac{dW}{dA}$	$J. m^{-2}$	$erg. cm^{-2}$
$\frac{F}{L}$	$N. m^{-1}$	$dyne. cm^{-1}$

La tension superficielle dépend des propriétés du liquide tels que la polarité, le volume molaire, l'aptitude à former des liaisons hydrogène, le milieu qui surmonte sa surface libre et la température (Tableau 1.3).

Tableau 1.3. Tension superficielle de quelques liquides à une température de 20 °C.

Liquide	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₁₂	H ₂ O	Hg
γ (dyne. cm ⁻¹)	22,30	26,54	72,80	471,60

3. Calcul de la tension interfaciale

a. Interface liquide-vapeur

On considère un liquide en équilibre avec sa vapeur (Figure 1.4) :

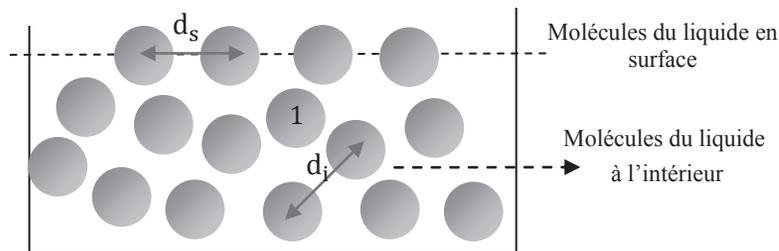


Figure 1.4. Distances intermoléculaires en surface et à l'intérieur d'un liquide.

On désigne par :

1 : Molécules du liquide.

d_i : Distance entre les molécules de l'intérieur du liquide.

d_s : Distance entre les molécules de la surface du liquide.

W_{11} : Energie d'interaction entre deux molécules du liquide.

N_{1s} : Nombre de proches voisins d'une molécule 1 à la surface du liquide.

N_{1i} : Nombre de proches voisins d'une molécule 1 à l'intérieur du liquide.

On admet que $d_i \approx d_s \approx d$ et $N_{1i} > N_{1s}$.

En supposant que les énergies d'interaction entre les molécules du liquide considéré sont additives, on obtient les énergies totales d'interaction des molécules 1 à la surface E_{1s} et à l'intérieur E_{1i} :

$$E_{1s} = \frac{N_{1s}}{2} W_{11}$$

$$E_{1i} = \frac{N_{1i}}{2} W_{11}$$

Lorsque deux molécules interagissent, l'énergie d'interaction associée à chacune d'elles est $\frac{W_{11}}{2}$. On obtient alors l'énergie de transfert d'une molécule de l'intérieur du liquide vers la surface par unité de surface a_0 (E_{i-s}) :

$$E_{i-s} = \frac{1}{a_0} (E_{1s} - E_{1i}) = \frac{W_{11}}{2a_0} (N_{1s} - N_{1i}) = \gamma_{LV}$$

a_0 : Aire occupée par une molécule 1 à la surface.

γ_{LV} : Tension superficielle de l'interface liquide-vapeur.

Etant donné que les phénomènes d'interfaces sont dus essentiellement aux interactions entre dipôles (forces de Van der Waals), l'énergie d'interaction entre deux molécules W_{11} est négative. On peut alors écrire :

$$N_{1s} < N_{1i} \text{ et } W_{11} < 0$$

Ce qui conduit à une tension superficielle de l'interface liquide-vapeur γ_{LV} et une énergie de transfert E_{i-s} positive ($E_{1s} > E_{1i}$).

b. Interface liquide-liquide

On considère une interface liquide L_1 -liquide L_2 (Figure 1.5). On désigne par 1 et 2 les molécules du liquide L_1 et celles du liquide L_2 respectivement.

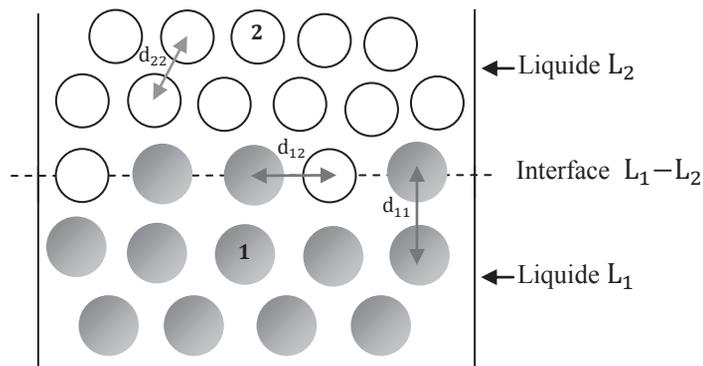


Figure 1.5. Distances entre les molécules de deux liquides L_1 et L_2 (d_{11} , d_{22} , d_{12}).

Si une molécule 1 du liquide L_1 se déplace à l'interface L_1-L_2 , elle perd des interactions avec ses congénères mais gagne de nouvelles interactions avec les molécules 2 du liquide L_2 . Il en est de même pour le déplacement d'une molécule 2 vers l'interface.

D'autre part, si les molécules 1 du liquide L_1 et 2 du liquide L_2 sont de tailles voisines, on peut supposer que le nombre de proches voisins de chacune d'elles est le même, soit :

$$N_{1,L_1} = N_{2,L_2}$$

L'énergie $E_{L_1L_2}$ des molécules 1 et 2 à l'interface L_1-L_2 est donnée par la relation :

$$E_{L_1L_2} = N_{L_1L_2} (N_{1-L_1L_2} - N_{2-L_1L_2}) \cdot \left(W_{12} - \frac{W_{11}}{2} - \frac{W_{22}}{2} \right)$$

$N_{L_1L_2}$: Nombre de molécules 1 et 2 à l'interface L_1-L_2 .

$N_{1-L_1L_2}$: Nombre de molécules 1 à l'interface L_1-L_2 .

$N_{2-L_1L_2}$: Nombre de molécules 2 à l'interface L_1-L_2 .

W_{12} : Energie d'interaction entre deux molécules 1 et 2.

W_{11} : Energie d'interaction entre deux molécules 1.

W_{22} : Energie d'interaction entre deux molécules 2.

La tension interfaciale $\gamma_{L_1L_2}$ par unité de surface a_0 est donnée par la relation :

$$\gamma_{L_1L_2} = \frac{E_{L_1L_2}}{a_0}$$

Lorsque les deux liquides possèdent une bonne affinité entre eux ($W_{11} \approx W_{22} \approx W_{12}$) la tension interfaciale $\gamma_{L_1L_2}$ s'annule. Dans ce cas, il y a miscibilité entre les deux liquides L_1 et L_2 .

4. Thermodynamique des phénomènes de surface

Les phénomènes de surface se caractérisent parfois par leurs effets mécaniques. Ils peuvent aussi être comparés à des réactions chimiques ou physico-chimiques correspondant à des changements dans l'état des liaisons moléculaires. On peut alors caractériser leurs effets par les variations de certaines fonctions thermodynamiques.

La thermodynamique des phénomènes de surface a été développée par Gibbs. Pour un système ne contenant qu'un seul constituant et de surface variable, la variation élémentaire de l'énergie interne totale dU au cours d'une évolution réversible d'après le premier principe de la thermodynamique est :

$$dU = \delta W + \delta Q$$