

Chimie des surfaces

3eme années génie des procédés toute les spécialités

GP2000

SYNTHESE

(durée 2 heures)

- 1/ L'adsorption de gaz purs est une technique de caractérisation de la texture poreuse des surfaces solides.
Soit un gaz G adsorbé sur la surface d'un solide S. Les résultats montrent que 1 ml de ce solide divisé renferme une surface de 1000 m^2 ($\Phi_p < 500 \text{ \AA}$) et l'adsorption se fait en multicouche.
- 1-a Si on admet que le taux de recouvrement est complet, calculer la pression relative P/P_0 sachant que la constante d'adsorption de l'équation de l'isotherme correspondant à ce système vaut 200. En déduire l'énergie d'adsorption (Eliquifaction = 10 kcal)
- 1-b Décrire l'allure de l'isotherme d'adsorption. La distribution de la porosité est-elle possible ? justifier votre réponse.
- 1-c Quel est le volume de ce gaz à 0°C et 1 atm qui pourra être adsorbé à la surface de 25 ml de ce solide ?
On suppose que la molécule de ce gaz est de forme sphérique et que le diamètre de sa section suivant le grand cercle est de 3 \AA et les molécules sont justes au contact l'une de l'autre dans un même plan (les espaces intermoléculaires sont négligeables).
- 1-d Calculer le même volume si les espaces intermoléculaires ne sont pas négligeables.
- 2- Le volume adsorbé sur 1 g de ce solide est égal à $0,894 \text{ cm}^3$ (volume ramené aux conditions normales de température et de pression). La pression de ce gaz à 194 K est de 4,6 atm et elle atteint 35,4 atm à 273 K.
- 2-a Calculer la chaleur isostérique d'adsorption. En déduire la nature de l'adsorption
L'adsorption, dans ces conditions, est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2-b Calculer l'entropie d'adsorption en déduire s'il y a augmentation ou diminution de désordre. Justifier votre réponse.
- 2-c Calculer l'enthalpie libre d'adsorption et vérifier que l'adsorption gaz solide est un phénomène spontanée.

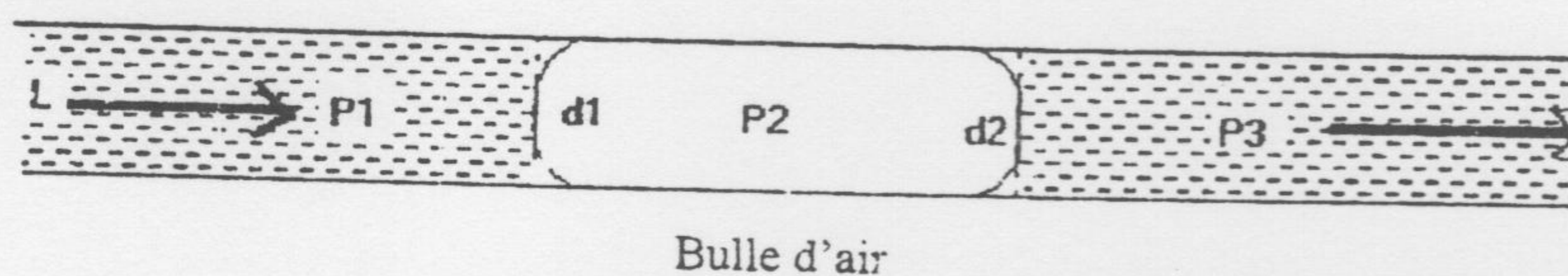
RATTRAPAGE (2 heures)

Exercice 1 (4 pts)

On considère la formation d'une bulle d'air au sein d'un liquide L, de tension superficielle γ_L , circulant dans un tube capillaire de diamètre d. (d_1 et d_2 sont les diamètres des deux ménisques).

Donner l'expression de P_1 - P_3 en fonction de d_1 et d_2 dans les deux cas :

- 1- la bulle d'air est mobile avec le liquide L
- 2- La bulle d'air s'accroche à la paroi du tube (immobile). Montrer alors que $P_1 = P_2$



Exercice 2 (4 pts)

La tension superficielle γ d'une solution aqueuse diluée d'un composé de concentration C, à la température T, est donnée par la relation :

$$\gamma_0 = \gamma + 13L \ln(1 + 20.C)$$

- 1- Donner l'expression des Γ_{\max} en fonction de C.
- 2- Donner l'expression de Γ en fonction de la fraction molaire N du composé
- 3- Dédurre alors l'expression de Γ_{\max} en fonction de N (On admettra la solution suffisamment diluée, c'est à dire que le nombre de moles du solvant est constant).
- 4- Que peut-on conclure ?

Exercice 3 (6pts)

A 200°C , l'adsorption chimique de l'oxygène sur un catalyseur a donné les résultats suivants dans les conditions T, P et N

Volume adsorbé (ml/g)	2,5	4,2
Pression (atm)	1	10

- 1- Calculer la pression pour laquelle la surface sera saturée à moitié.
- 2- Calculer la quantité adsorbée à 38 mmHg et déduire le taux de recouvrement θ de la surface.
- 3- Calculer la surface spécifique de ce catalyseur sachant que l'aire de la molécule de l'oxygène $\sigma = 20\text{\AA}^2$
- 4- Peut-on récupérer le gaz adsorbé lors de la désorption? Justifier.

Exercice 4 (6 pts)

L'isotherme d'adsorption en multicouche a pour équation générale :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C x [1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}]}{1 - x + (C-1)x - C x^{n+1}}$$

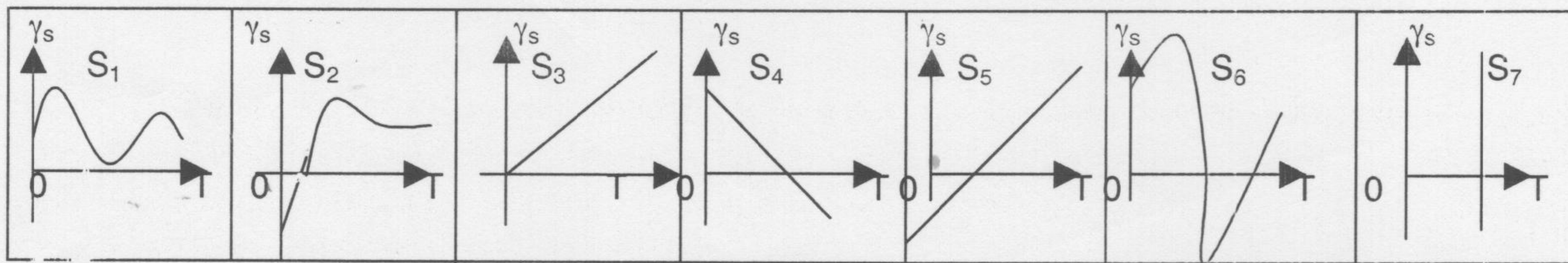
- 1- Définir les différents éléments de cette équation.
- 2- Retrouver l'équation correspondant à une infinité de couches adsorbées.
- 3- Retrouver l'équation de l'isotherme de langmuir sachant que la monocouche se forme aux faibles pressions.
- 4- Démontrer alors que la valeur de x ne peut excéder 1.
- 5- Pourquoi à T ébullition, il n'existe plus de phénomène d'adsorption pour $p > 1$?

RATTRAPAGE

(2 heures)

Exercice 1. (2 pts)

Les figures ci-dessous représentent les variations de l'énergie superficielle γ_s (mJ/m²) de différents solides Si (i=1.2.3...7) en fonction de la température exprimée en °C :



Donner le ou les solides susceptible (s) d'exister. Justifier votre réponse.. ($T < F_{\text{usion}}$ du solide).

Exercice 2 (6 pts)

Les énergies de cohésion W_a des alcanes normaux (hexane, heptane, octane et nonane) à 330K sur un solide S sont données par le tableau suivant:

Alcanes	Hexane	Heptane	Octane	Nonane
W_a , mJ/m ²	51,9	87,2	122,5	156,4

- 1- Tracer W_a en fonction du nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne carbonée de l'alcane linéaire. Expliquer la variation de W_a .
 - 2- Calculer graphiquement W_a (CH₂/solide).
 - 3- En utilisant la relation de Fowkes et $W_a(\text{CH}_2)$, exprimer γ_s^d en fonction de W_{CH_2} et γ_{CH_2} .
 - 4- Calculer γ_s^d en déduire les caractéristiques du solide S
- Donnée : γ_{CH_2} à 333K est égale à 36 mJ/m².

Exercice 3 (12 pts)

L'adsorption statique de l'azote gazeux à sa température d'ébullition sur un oxyde de silicium ((SiO₂) de granulométrie comprise entre 200-400µm a donné les résultats suivants.

V , cm ³ /g	23,9	28,3	30,8	41,4	58	102	130	130	135
P , mmHg	19	45.6	76	228	380	532	608	684	760

- 1- Tracer l'isotherme d'adsorption (volume adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0)
 En déduire la théorie qui décrit cette adsorption, les hypothèses et la méthode expérimentale utilisée. Justifier votre réponse.
- 2- A partir du tracé de l'isotherme, donner la nature de la texture poreuse du solide, justifier votre réponse.
- 3- Déterminer la valeur de chaque constante de l'équation d'adsorption et estimer qualitativement la chaleur isostérique d'adsorption.
- 4- Calculer la surface spécifique du solide sachant que l'aire de la molécule d'azote est égale à 16,2 Å². Expliquer pourquoi cette surface est calculée par défaut.
- 5- Sachant que la surface des interstices correspondant à chaque molécule est égale à 0,323R² calculer la nouvelle surface spécifique et le volume réel occupé par les molécules d'azote pour un recouvrement total de la surface du solide en déduire l'erreur commise sur la surface.
- 6- Le volume maximum adsorbé par les pores du solide, de forme cylindrique et de même dimension est de 295 cm³, calculer le nombre de couches de molécules d'azote adsorbées et le diamètre des pores sachant que le volume d'un pore est de 4,6.106Å³.
- 7- Quelle est la relation entre x et la constante C correspondant à la formation de la monocouche. Calculer x si $\Delta E = 0,773$ Kcal/mol. En déduire l'aire spécifique du solide et la comparer à celle trouvée en 4.
- 8- Un broyage poussé de la silice jusqu'à 1µm de diamètre a fait doubler sa surface spécifique. A l'opposé, un traitement thermique jusqu'à 1000°C a fait réduire sa surface de moitié. Expliquer cette évolution dans les deux cas.

Données $R = 2 \text{ CalK}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$, $^{14}_7\text{N}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $\sigma(\text{N}_2) = 16,2 \text{ Å}^2$; Φ_{N_2} (supposé sphérique) = 3,3 Å.

1 ère Epreuve de Moyenne Durée

(durée 1 heure 30 min)

Exercice 1 4 pts

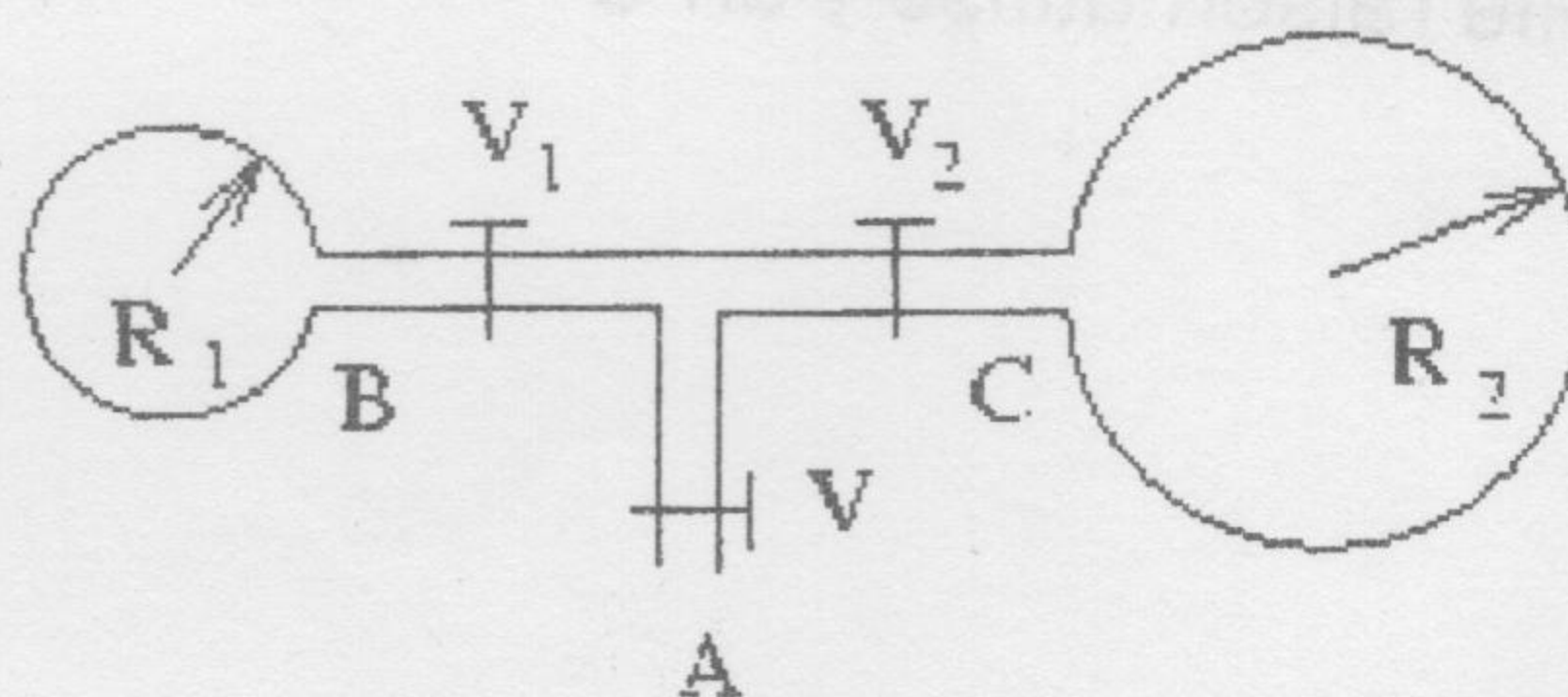
On disperse 1 litre d'eau pure sous forme de gouttelettes de rayon égale à $1\mu\text{m}$

- 1- Expliquer pourquoi les gouttelettes prennent la forme sphérique ?
- 2- Calculer le travail effectuer pour disperser ce volume d'eau .

Données : $\gamma_{\text{eau}} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$, surface de l' interface eau-air = 7cm^2

Exercice 2 6 pts

Soit un tube en T de volume négligeable muni de trois vannes V , V_1 et V_2 . Les deux extrémités B et C de ce tube sont plongées dans de l'eau savonneuse de tension superficielle $\gamma_L = 25\text{mJ/m}^2$ à 298K . La vanne V_2 étant fermée et les vannes V et V_1 ouvertes, on forme à l'extrémité du tube une bulle de savon de rayon $R_1 = 2,5 \text{ cm}$ en soufflant par l'extrémité A. On ferme alors la vanne V_1 et on ouvre pour former de la même manière en C une bulle $R_2 = 5\text{cm}$. On ferme alors les vannes V et V_2 .



- 1- Exprimer et calculer les différences de pression entre l'intérieur et l'extérieur des bulles.
- 2- Calculer dans chaque bulle, le nombre de mole total de l'air (on suppose que l'air à l'intérieur des bulles se comporte comme un gaz parfait).

La vanne restant fermé, on ouvre les deux vannes V_1 et V_2 .

- 3- Montrer que la petite bulle se vide dans la grande .
- 4- Déterminer le rayon de la bulle formée.

Exercice 3. 5 pts

Dans un tube capillaire en verre de diamètre $d = 40 \cdot 10^{-2}$ mm, on a obtenu pour l'eau à différentes températures :

T °c	10	15	20	25	30
h(cm)	7,56	7,46	7,43	7,36	7,29
ρ , g/cm ³	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957

- 1- Calculer la tension superficielle $\gamma_L = f(T)$ (l'eau mouille parfaitement le verre).
- 2- En déduire γ_0 et la température critique « Tc »

$d = 40 \text{ mm}$

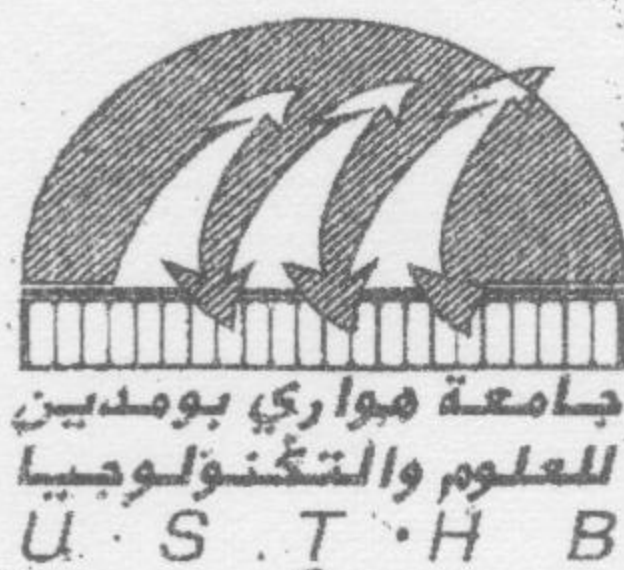
Exercice. 4 5 pts

La tension superficielle γ_L exprimée en mJ/m² d'une solution est donnée par la relation :

$$\gamma_L = \frac{C}{1+C} + 50 - 20 \text{Log}(1+C) \quad \text{à } T = 298 \text{ K}$$

- 1- Comparer les interactions « solvant-soluté » et « solvant-solvant » justifier votre réponse.
- 2- Montrer que l'adsorption superficielle est positive. Justifier.
- 3- Calculer la tension superficielle du solvant.
- 4- Calculer la concentration superficielle maximale et en déduire l'aire de la molécule du soluté.
- 5- Pour quelle raison utilise-t-on $C \rightarrow \infty$ pour le calcul de Γ_{max} ?





2^{ème} Epreuve de Moyenne Durée

(durée 1 heure 30 min)

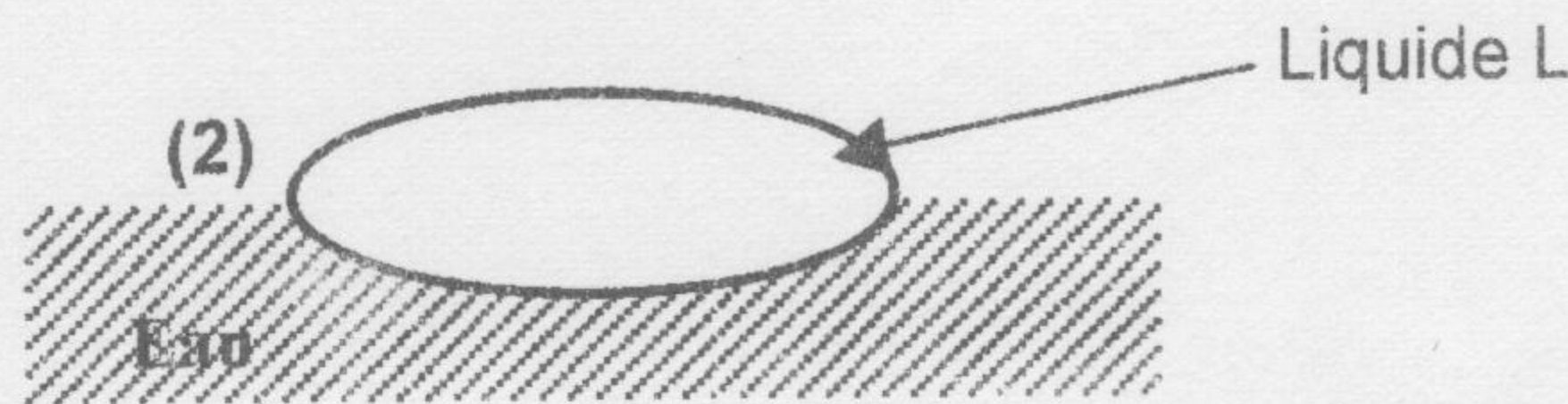
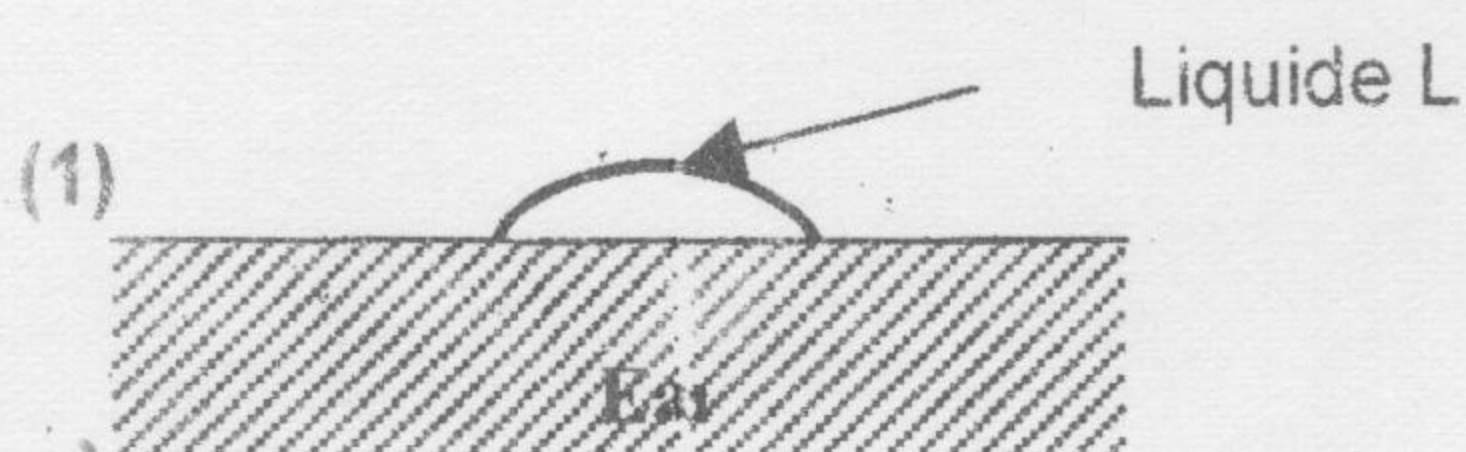
Exercice 5pts

On considère le tableau suivant (T=298K).

Composés	Benzène	Octane	Hexadécane	Eau(E)
$\gamma_L (mJ/n^2)$	28,9	21,8	30	72,8
$\gamma_{EL} (mJ.n^{-2})$	35	50,8	52,1	

1- Calculer le coefficient d'étalement de chacun des liquides sur l'eau, ainsi que l'angle de contact correspondant, en supposant le schéma(1)

2-



3- En réalité, le liquide L prend la forme (2). Donner la représentation vectorielle correspondante en déduire la relation de Young. On suppose que la lentille de L est symétrique.

Exercice 2. (10pts)

L'adsorption d'un gaz (CH₄) sur un solide adsorbant S à 90 K a donné les résultats suivants :

P (Pa)	1.7	1.5	1.34	1.11	0.96	0.86	0.74	0.67	0.59	0.3	0.1
V _a cm ³ /g	96.3	87.4	85	80.4	75.9	71.6	67.9	64.2	61.2	41	17.6

- Vérifier graphiquement la validité de l'isotherme de Langmuir et en déduire les deux constantes.
- Déterminer la surface spécifique du solide S On considère que CH₄ se comporte comme un gaz parfait à 90K. $\sigma_{CH_4} = 19 \text{ \AA}^2$.
- Vérifier à partir des données expérimentales, les trois équations de l'isotherme de Langmuir dont on donnera les expressions (différents domaines de pression) et le graphe.
- Quelle est la quantité adsorbée que l'on peut estimer aux pressions de 0.05Pa, 1Pa et 2Pa.

Exercice 3. (5pts)

l'étude de l'adsorption de vapeurs de sulfure de carbone sur la poudre de verre à différentes températures a donné les résultats suivants :

V _a , cm ³ /g	Pression	Température, K			
		263 -10°C	273	283	293 +20°C
13,6	P, mmHg	1.38	2.5	4.5	7.7
30		5.5	9.8	16.6	27.2

- Calculer les chaleurs différentielles d'adsorption du CS₂ pour les deux valeurs de V_a dans l'intervalle de température compris entre -10°C et 20°C.
- Conclure sur la nature de l'adsorption.