



Chimie des surfaces

3eme années génie des procédés toute les spécialités

GP2000

Série d'exercices N°1

Exercice 1.

La tension superficielle représente (ou s'exprime par) :

- une force par unité de longueur
- une énergie par unité de surface
- une pression par l'inverse de l'unité de longueur.

Indiquer la (les) proposition (s) exacte(s) en la (les) justifiant.

Exercice 2.

Expliquer pourquoi une goutte d'un liquide L de masse volumique ρ se trouvant dans l'espace « indépendante du champ gravitationnel » prend une forme sphérique et non cubique et/ou cylindrique.

Exercice 3.

Montrer que la tension superficielle d'un liquide décroît quant la pression p et la température au-dessus du liquide croient .

(On se basera que sur la définition de γ).

Exercice 4.

A. Après avoir rappelé les propriétés mathématiques d'une fonction d'état d'un système thermodynamique $F(x,y,t)$, où x , y , et t sont des variables d'état indépendants du système, montrez que pour une phase homogène liquide :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_s, \text{ à } T \text{ constante.}$$

En déduire que (et sachant que $\gamma_L \searrow$ quand $p \nearrow$) lorsque la surface libre s d'un liquide augmente, le liquide se contracte.

B. On donne l'expression thermodynamique suivante ^{pour} par un liquide (L) .

$$\frac{\Delta U}{\Delta s} = \gamma_L - T \left(\frac{\partial \gamma_L}{\partial T}\right)_{p,v}$$

- Explicitiez les différents termes de cette expression et montrez que la variation d'enthalpie sera >0 si la surface s croît.
- Montrez que $\frac{\Delta U}{\Delta s}$ est indépendante de T si on considère que γ_L varie linéairement avec cette dernière grandeur.

Exercice n°5

Retrouver à partir du modèle de Young la relation suivante :

$$\gamma_{L1} - \gamma_{L2} + \gamma_{L1L2} \cos\theta_{SL1/L2} = 2(\gamma_s^D)^{1/2} [(\gamma_{L1}^D)^{1/2} - (\gamma_{L2}^D)^{1/2}] + I_{SL1}^P + I_{SL2}^P$$

qui permet de déterminer la composante de dispersion γ_s^D de l'énergie superficielle d'un solide de haute énergie superficielle par la méthode à trois phases (un solide S mouillé par un liquide L_1 en présence d'un liquide L_2).

b) Application à la détermination de γ_s^D puis γ_s d'un solide sur lequel on a mesuré des angles de contact d'une goutte d'eau en présence d'hydrocarbures saturés :

Hydrocarbures	$\theta_{SE/H}$, °	γ_H , mJ/m ²	γ_{HE} , mJ/m ²
Pentane	112	16,2	51,4
Hexane	113	18,4	51,1
Octane	119	21,3	51,0
Decane	123	23,4	51,0
Hexadecane	126	27,1	51,3

Données : $\gamma_E = 72,6 \text{ mJ/m}^2$; $\gamma_E^D = 21,6 \text{ mJ/m}^2$

Exercice 6.

La valeur de l'angle de contact du mercure avec différents matériaux à 298 K est donnée ci-dessous :

Matériaux	CrO ₄ Ba	Sb ₂ O ₃	Carbone	verre
θ	140	147	155	133

- 1- Classer ces matériaux par ordre d'énergie d'adhésion (croissant) à partir de θ et de Wadh.
- 2- Quel est le matériau sur lequel le mercure s'étale le plus facilement en utilisant l'expression du coefficient d'étalement.

Données : on suppose que $\pi = 0$ pour tous les cas.

$$\gamma_{Hg} = 480 \text{ mJ/m}^2$$

Exercice n°7

Soit un tissu souillé par une goutte d'huile H.

- 1- On veut laver ce tissu à l'eau pure, c'est à dire déplacer la goutte d'huile. Montrer que cette opération est impossible.
- 2- On tente alors le lavage en ajoutant un détergent (D) à l'eau pure. Montrer alors que la tache d'huile peut être éliminée.

Données : $\gamma_{SE} > \gamma_{SH} > \gamma_{S \text{ Sol}}$

γ_{SE} : tension interfaciale solide – eau,

γ_{SH} : tension interfaciale solide – huile

$\gamma_{S \text{ Sol}}$: tension interfaciale solide – solution.

Série d'exercices n°2

Mesures de la tension superficielle des liquides

Exercice 1

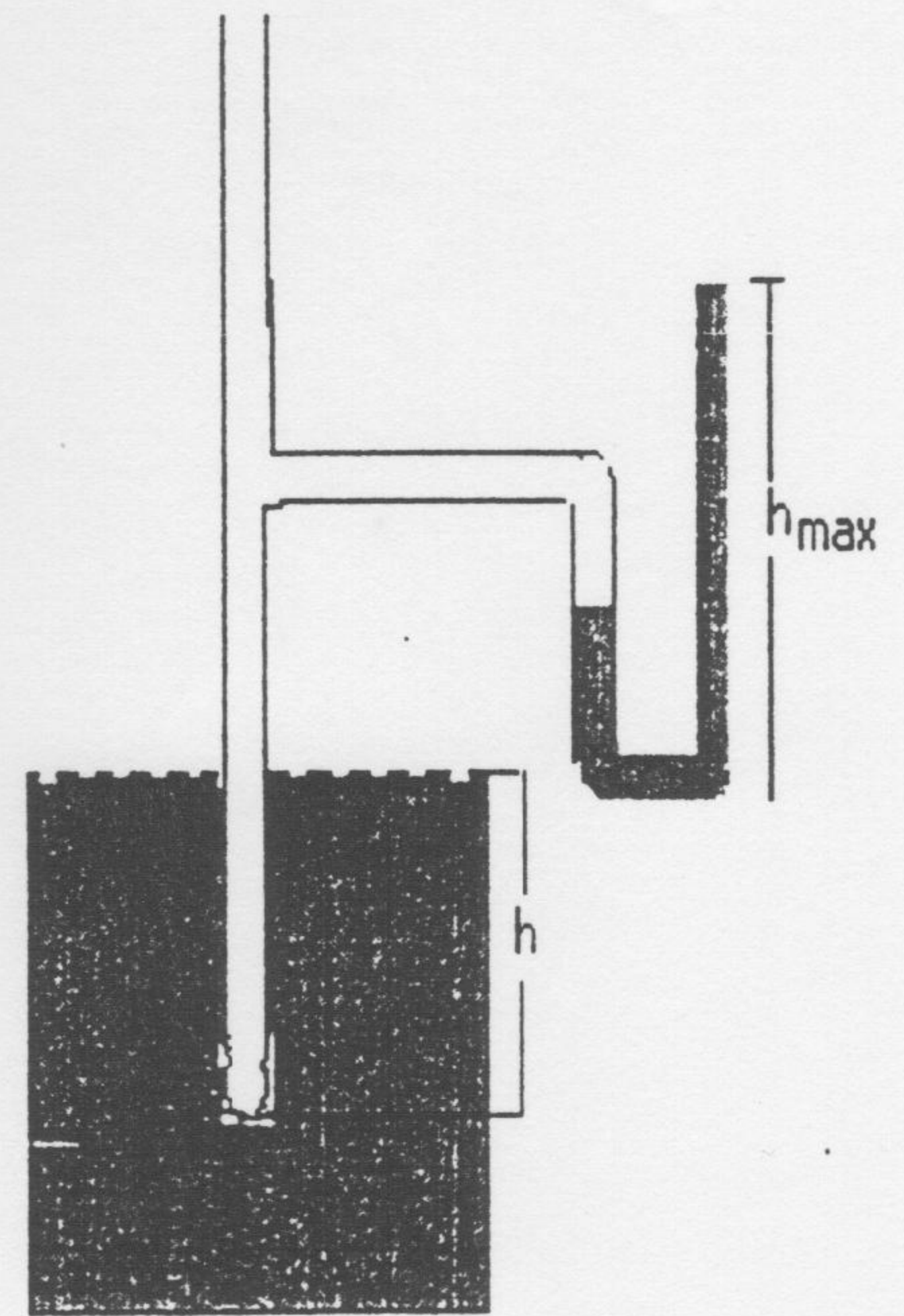
Pour déterminer la tension superficielle γ_L d'un liquide, on plonge verticalement un tube capillaire cylindrique de rayon interne r dans un récipient contenant ce liquide et on définit la position z_0 de la surface libre du liquide dans le tube sur un axe vertical Oz dont l'origine O est située au niveau du liquide dans le récipient. On suppose que le liquide mouille parfaitement le tube.

1. Représenter l'axe Oz , le tube capillaire plongé dans le liquide ainsi que les surfaces libres du liquide dans le tube et dans le récipient.
2. Exprimer la différence de pression entre deux points, très voisins, situés de part et d'autre de la surface libre du liquide à l'intérieur du tube.
3. Exprimer cette différence de pression en fonction de z_0 , de la masse volumique ρ du liquide et de l'accélération g de la pesanteur. En déduire l'expression du coefficient de tension superficielle γ_L en fonction des données du problème.
4. Application numérique: calculer γ_L avec:

$$r = 0,5 \text{ mm} ; \rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} ; g = 10 \text{ m.s}^{-2} ; z_0 = 10 \text{ mm}$$

Exercice 2

Démontrer que la hauteur maximale h_{\max} du mercure dans le manomètre est donnée par l'expression ci dessous (voir schéma)



Exercice 3

$$h_{\max} = \frac{2\gamma_L}{r\rho g} + \frac{\rho_L}{\rho} h$$

On considère deux gouttes d'eau de rayons R_1 et R_2 ($R_1 > R_2$) respectivement et on appellera Δs_1 et Δs_2 les variations de leurs surfaces lors de la « distillations » de l'une sur l'autre (transfert de matière).

- 1- Quelle est la variation d'énergie libre ΔG correspondant à la seule modification des surfaces des deux gouttes.
- 2- Exprimer cette variation de G en fonction de R_1 et R_2 .
- 3- Déduire que la petite goutte « distille » sur la grosse . On ne raisonnera que suivant la relation $dG = \gamma ds$.

Exercice 4

On affleure la surface du liquide par la base rectangulaire d'une plaque de platine ($L = 9,5 \text{ mm} ; l = 0,5 \text{ mm}$) suspendue à un fil .

Calculer la force qu'il faut appliquer à l'extrémité du fil pour détacher la lame de la surface. (On donne $t = 0^\circ\text{C}$).

$$F_L = 12,8 \text{ mN}$$

Série d'exercices N° 3

Exercice 1.

$\gamma_0 - \gamma = 29,8 \log_{10} (1 + 19,64c)$ est la relation liant la tension superficielle d'un acide de formule C_4H_9COOH avec sa concentration c à $18^\circ C$.

γ_0 est la tension superficielle de l'eau.

- Calculer la concentration superficielle quand $c = 0,01M$
- Quelle est la valeur de Γ quand $c \longrightarrow \infty$

Exercice 2.

On donne dans le tableau ci-dessous, des valeurs de tensions superficielles de solution de $C_{16}H_{33}OH$ diluées en fonction de sa concentration dans l'eau.

γ Dynes/cm ²	7,88	35	25,5	24	22,6	22,5	21,5
C, %	0	0,02	0,1	0,2	0,4	0,5	1

- 1- Calculer les valeurs des concentrations en mole/l
- 2- Tracer la courbe $\gamma = f(c)$
- 3- Calculer la valeur de Γ_{max} de l'alcool en déduire l'aire de la molécule de l'alcool en Å^2 .

Exercice 3.

Calculer Γ et Γ_{max} correspondante à

C: 0,01, 0,1, 0,2, 0,6, 0,8, 1 mole/l

Pour deux acides a_1 et a_2

Données : a (Dynes/cm²) b (l.mole⁻¹)
 a_1 : 29,8 6,07
 a_2 : 29,8 232,7

En déduire l'aire des molécules des deux acides a_1 et a_2 .

$$T = 298K$$

Série d'exercices n°1

Exercice n°1.

Le travail d'adhésion $H_2O - C_8H_{17}OH$ est égal à $94,5 \text{ mJ/m}^2$ à 20°C , et le coefficient d'étalement du même alcool sur l'eau vaut $36,7 \text{ mJ/m}^2$ à la même température. Calculer la valeur de l'énergie interfaciale $\gamma_{\text{eau - alcool}}$ et celle du travail de cohésion de l'alcool.

On donne : $\gamma_{H_2O} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ à 20°C .

Exercice n°2.

Calculer le travail d'adhésion et le coefficient d'étalement correspondant aux systèmes suivants : verre - sodium fondu et verre - Hg à 100°C .
Estimer l'énergie de surface du verre sachant que :

$$\frac{\gamma_{SL1}}{\gamma_{SL2}} = \frac{\gamma_{L1}}{\gamma_{L2}}$$

Données :

$$\gamma_{Hg}^{100^\circ\text{C}} = 460 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma_{Na}^{100^\circ\text{C}} = 220 \text{ mJ/m}^2, \quad \theta_{Na/verre} = 66^\circ, \quad \theta_{Hg/verre} = 143^\circ$$

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{sv} = 0$$

Exercice n°3

Sachant qu'à 20°C , $\gamma_{H_2O} = 73 \text{ mN/m}$, $\gamma_{Hg} = 485 \text{ mN/m}$ et $\gamma_{H_2O/Hg} = 375 \text{ mN/m}$

calculer :

- 1- Le travail d'adhésion $H_2O - Hg$
- 2- Le travail de cohésion de Hg et de H_2O
- 3- Le travail d'étalement de H_2O sur Hg.

Exercice n°4

L'angle de contact de l'eau sur une *paraffine* vaut 105° à 20°C . Calculer le travail d'adhésion et le coefficient d'étalement correspondant à ce système.

On donne :

$$\gamma_{H_2O}^{20^\circ\text{C}} = 72,75 \text{ mJ/m}^2$$

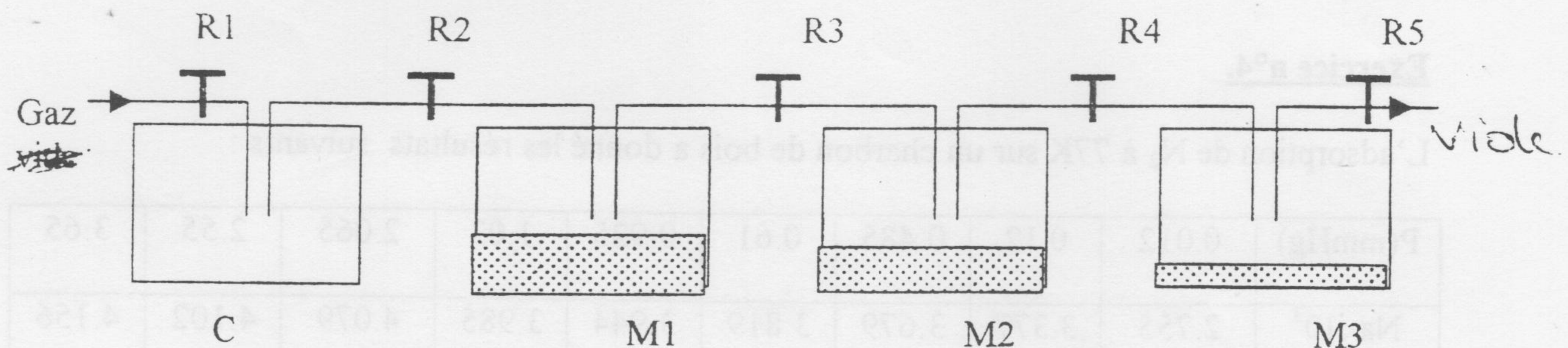
solide a basse energie - $\pi = 0$

Série d'exercices n°5

ADSORPTION DE GAZ

Exercice n°1.

On considère le schéma suivant :



Où R : Réservoir à gaz de volume V ; C : cellules de mesure de volume V ; $\sigma(\text{Å}^2)$ = aire du gaz ; M_1, M_2, M_3 : masses d'adsorbants de surfaces spécifiques respectives : $S_1, S_2 = 2S_1, S_3 = 3S_1$ (m^2/g) et T en Kelvin

- 1- Indiquer succinctement les différentes étapes pour effectuer une mesure d'adsorption sur les trois échantillons simultanément.
- 2- Si p_i est la pression du gaz initialement injectée dans R, et si $m_1, m_2 = m_1/2, m_3 = m_1/3$ (g) sont les quantités des adsorbants M_i utilisées, donner l'expression de la pression d'équilibre p_e en fonction des différents paramètres sachant que la quantité adsorbée est limitée à une couche monomoléculaire.

Calculer la valeur de p_e .

- 3- Quelle est la pression p_i à admettre dans R pour que le taux de surface recouverte des échantillons soit de 0,5 et si la pression d'équilibre $p_e = 70 \text{ mmHg}$?

Données : $p_i = 400 \text{ mmHg}, m_1 = 1 \text{ g}; S_1 = 100 \text{ m}^2/\text{g}; \sigma = 20 \text{ Å}^2; T = 273 \text{ K}; N = 6,02 \cdot 10^{23}; V = 200 \text{ cm}^3$

On supposera que les volumes V_{mi} sont négligeables.

$1 \text{ atm} \rightarrow 760 \text{ mmHg}$

Exercice 2.

L'adsorption dynamique par chromatographie gaz inverse (CGI) du chloroforme gazeux CHCl_3 sur deux solides S_1 et S_2 à 40°C a donné les résultats suivants :

a(mmol/g)	S_1	0,2	0,3	0,35	0,355	0,36
a(mmol/g)	S_2	0,2	0,3	0,35	0,52	0,83
P(mmHg)		25	50	100	200	300

- 1- Tracer les isothermes d'adsorption du chloroforme sur les solides S_1 et S_2 .
- 2- Interpréter l'allure des isothermes obtenues en déduire les caractéristiques des deux solides.

- 3- Comparer les interactions Chloroforme – Solide S₁ et Chloroforme – Solide S₂
- 4- Vérifier que l'adsorption du chloroforme sur les deux solides est régie par deux modèles différents en déduire les hypothèses et les constantes des deux systèmes.
- 5- Calculer la surface spécifique du solide S₁ et S₂. Conclure. ; $\sigma(\text{CHCl}_3) = 40 \text{ \AA}^2$ à 40°C

Exercice n°3.

On constate que lors de la désorption de vapeurs de butane à 0°C sur un catalyseur de masse égale à 1,876 g aux fortes pressions d'équilibre on retrouve pas l'isotherme d'adsorption.

Que peut-on conclure sur la texture poreuse du catalyseur ?

Application : on constate que pour $p=542 \text{ mmHg}$ $V_{\text{désorption}} = 47 \text{ ml}$ et $V_{\text{adsorption}} = 45 \text{ ml}$

Quel est dans ce cas le nombre de molécules de butane retenues en plus par le catalyseur à cette pression – là ?

Exercice n°4.

L'adsorption de N₂ à 77K sur un charbon de bois a donné les résultats suivants :

P(mmHg)	0.012	0.12	0.485	0.61	0.925	1.03	2.065	2.55	3.65
Na . 10 ³ mol/g	2.755	3.377	3.679	3.819	3.944	3.985	4.079	4.102	4.156

P(mmHg)	4.90	6.55	10.95	16.85	28.90	49.45
Na . 10 ³ mol/g	4.300	4.344	4.426	4.513	4.581	4.665

- 1- Tracer l'isotherme d'adsorption $W = f(P/P_0)$. Que remarque t-on ?
- 2- Tracer $\log W$ en fonction du potentiel d'adsorption ϵ .
En déduire le volume total des micropores accessibles à l'azote et la constante structurale β du solide

Données: $P_0 = 760 \text{ mmHg}$; $V_{\text{molaire de N}_2 \text{ à } 77\text{K}} = 35 \text{ ml/mole}$; $\beta_{\text{N}_2} = 0.338$

Exercice n°5

L'adsorption de CS₂ sur un adsorbant dans l'intervalle de température -10°C — +30°C

V, (cm ³ /g)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
T, °C	-10	0	10	20	30
P, mmHg	0.41	0.80	1.5	2.65	4.52

- 1- Calculer la chaleur différentielle d'adsorption de CS₂ sur cet adsorbant
- 2- Déduire la nature d'adsorption

ϵ (mmHg)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
ϵ (mmHg)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
P (mmHg)	20	100	200	300	400