

# CHAPITRE III

## *Adsorption des liquides*

---

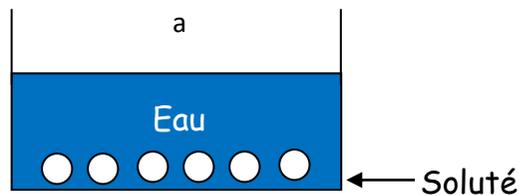
Le Chargé des cours

Professeur Nacer BEZZI

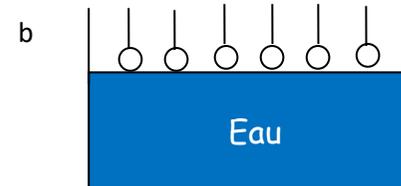
## Chapitre III: Adsorption des liquides

### I. Surfaces des solutions

Soit une solution aqueuse : soluté + eau de tensions superficielles  $\gamma_{\text{soluté}}$  et  $\gamma_{\text{eau}}$  respectivement.



$\gamma_{\text{soluté}} > \gamma_{\text{eau}}$   
Le soluté aura tendance à s'accumuler au fond de la solution  
Adsorption négative

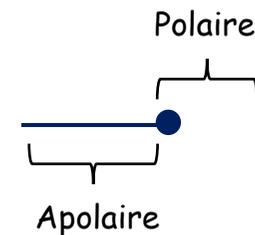
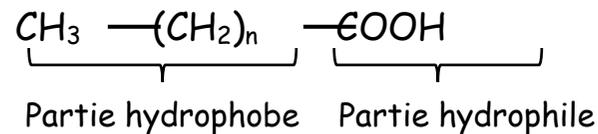


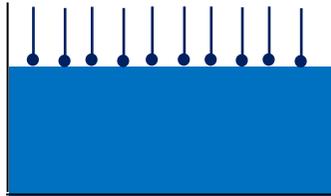
$\gamma_{\text{soluté}} < \gamma_{\text{eau}}$   
Le soluté aura tendance à s'accumuler en surface  
Adsorption positive

La substance qui possède un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau est dite à surface active ou tensioactive.

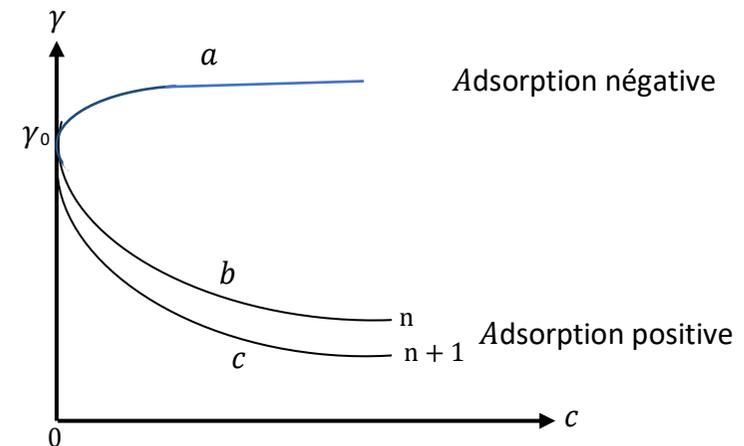
Généralement c'est une molécule organique :

**Exemple : Acides gras**





Situation énergétique favorable des molécules organiques en solution  
(Cas d'une adsorption positive)



- a. le soluté est un électrolyte fort (sels minéraux)
- b. le soluté est un composé organique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (chaîne carbonée courte)
- c. le soluté est un composé organique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (chaîne carbonée longue)

### Mécanisme de l'adsorption

- La molécule est constituée d'une partie hydrophobe (pas d'affinité pour l'eau) qui tend sortir de la solution et d'une partie hydrophile située son extrémité (polaire) permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau.
- Les molécules auront tendance à s'accumuler en surface (phénomène d'adsorption). Entre autre, certaines molécules qui possèdent une énergie cinétique suffisante pourront s'arracher de la surface et passer en solution (phénomène de désorption).

A l'équilibre, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent. Ainsi, la densité superficielle :  $N$  molécules/unité de surface égale une constante.

## II. Isotherme de Gibbs

Considérons une solution : solvant (1) et soluté (2)

Soient :  $\gamma$  : tension superficielle de la solution

$A$  : surface de la solution

$n_1, n_2$  : nombres de moles en surface respectivement du solvant(1) et du soluté(2).

L'expression de l'enthalpie libre en surface à  $T$  et  $P$  constantes est :  $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \gamma A$  (Relation d'Euler)

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont des potentiels chimiques respectivement de 1 et de 2.

Une différentiation de cette expression conduit :  $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \gamma dA + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma$  (I)

D'autre part, l'expression différentielle  $dG$  à  $T$  et  $P$  constantes est :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta n_1}\right)_{T,P,A,n_2} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2}\right)_{T,P,A,n_1} dn_2 + \left(\frac{\delta G}{\delta \gamma}\right)_{T,P,n_1,n_2} dA = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \gamma dA \quad (\text{II})$$

$$I = II \Rightarrow n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0$$

Cette expression est valable pour la couche superficielle :

$$\Rightarrow d\gamma = - \frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2$$

On pose  $\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$  : Concentration superficielle (mol. cm<sup>-2</sup>)

Il vient :  $d\gamma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$

L'adsorption est positive, il y a pratiquement que de molécules du soluté en surface ; donc  $n_1 \ll n_2$

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

Sachant que :  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  ( $a_i$  : activité de i)

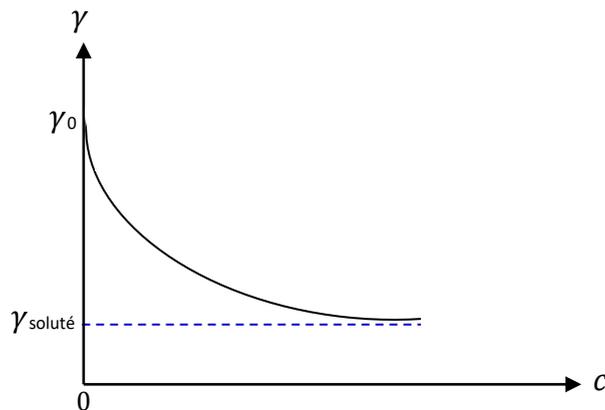
$$d\mu_i = RT d \ln a_i \Rightarrow d\mu_2 = RT d \ln a_2 = RT \frac{da_2}{a_2}$$

Pour une solution diluée :  $a \cong c$  (concentration spatiale exprimée en mol. L<sup>-1</sup>)

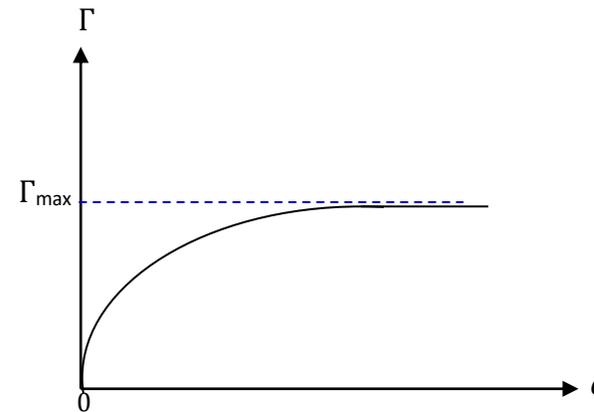
$$\Rightarrow d\gamma = - \Gamma_2 RT \frac{dn_2}{a_2}$$

On déduit la relation de Gibbs exprimant la concentration superficielle ( $\Gamma$ ) en fonction de la concentration spatiale ( $c$ ) :

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \text{ (Equation de Gibbs pour une solution diluée)}$$



Pour une concentration  $c_1$  on déduit graphiquement  $\frac{d\gamma}{dc_1}$



Pour une concentration  $c_1$  on déduit  $\Gamma_1 = - \frac{c_1}{RT} \frac{d\gamma}{dc_1}$

### III. Mesure de l'aire moléculaire

Pour une série d'hydrocarbures, les courbes  $\Gamma = f(c)$  admettent un maximum  $\Gamma_{\max}$ . Si on admet qu'à cette concentration l'acide forme une couche monomoléculaire ; il est possible alors de calculer l'aire occupée par une molécule d'acide.

$$\Gamma_{\max} = \frac{n}{A}, \text{ Pour } n = 1 \text{ mole } \Gamma_{\max} = \frac{1}{A}$$

Soient :  $a$  (aire occupée par une molécule d'acide) et  $A$  (aire occupée par une mole de molécules d'acide on déduit que).

On déduit que :  $A = a N$  (N : Nombre d'Avogadro)

$$\Rightarrow a = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\max}}, \text{ en exprimant } a \text{ en } \text{\AA}^2 \text{ on obtient la relation : } a = \frac{10^{16}}{6,023 \cdot 10^{23} \Gamma_{\max}} (\text{\AA}^2).$$

$$a = \frac{10^{16}}{6,023 \cdot 10^{23} \Gamma_{\max}} (\text{\AA}^2)$$

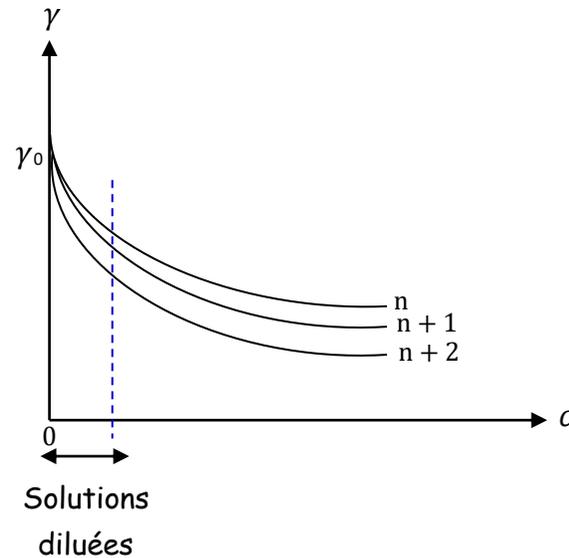
## IV. Comportement de la couche adsorbée

### IV.1. Solution diluée (Equation de Traube)

Il n'existe pas de relation théorique entre la tension superficielle et la concentration spatiale mais seulement des relations empiriques.

Lorsqu'on porte  $\gamma = f(c)$  pour une série de tensioactifs de même groupement polaire - COOH par exemple :

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , On obtient les courbes suivantes :



Traube a montré que le pouvoir d'abaisser la tension superficielle  $\gamma$  est 2,5 fois plus grand quand on passe par exemple de  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  à  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{COOH}$ .

Pour de faibles concentrations (solutions diluées)  $\gamma$  est proportionnelle à  $c$ .

Traube a proposé alors la relation empirique suivante :  $\gamma_0 - \gamma = Bc$

$$\gamma = \gamma_0 - Bc \text{ (Equation de Traube)}$$

$\gamma$  : tension superficielle de la solution ;  $\gamma_0$  : tension superficielle de l'eau ;

$c$  : concentration de la solution ;  $B$  : constante caractéristique du soluté

## IV.2. Notion de pression superficielle

Une différentiation de l'équation de Traube conduit :  $d(\gamma_0 - \gamma) = dBc \Rightarrow B = -\frac{d\gamma}{dc}$

En combinant avec l'équation de Gibbs :  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{Bc}{RT}$  avec  $B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{c} \Rightarrow \Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} = \frac{n}{A}$

Ou bien :  $(\gamma_0 - \gamma)A = nRT$  ;  $\gamma_0 - \gamma = \pi$  (pression superficielle)  $\Rightarrow \pi A = nRT$  (équation d'état de gaz parfait à deux dimensions). Les molécules de soluté adsorbées en surface se comportent comme un gaz parfait à deux dimensions). Cette équation est valable uniquement pour les solutions diluées).

$$\pi A = nRT$$

## IV.3. Solutions Concentrées : Equation de B. Szyskowski

B. Szyskowski a établi une relation empirique donnant la variation de la tension superficielle des solutions aqueuses d'acides gras en fonction de la concentration spatiale  $c$  (mol. L<sup>-1</sup>) :

$$\gamma_0 - \gamma = a \log_{10}(1 + bc)$$

$\gamma$  : tension superficielle de la solution ;  $\gamma_0$  : tension superficielle de l'eau ;  $c$  : concentration de la solution

$a$  et  $b$  : constantes caractéristiques du soluté

A partir de cette équation on peut déterminer  $\Gamma_{\max}$ .

$$\gamma_0 - \gamma = a \log_{10} (1 + bc)$$

$$\Rightarrow \gamma_0 - \gamma = \frac{a \operatorname{Ln} (1 + bc)}{\operatorname{Ln} 10} = \frac{a}{2,3} \operatorname{Ln} (1 + bc)$$

$$\Rightarrow \frac{d(\gamma_0 - \gamma)}{dc} = \frac{a}{2,3} \frac{d \operatorname{Ln} (1 + bc)}{dc}$$

$$\Rightarrow - \frac{d\gamma}{dc} = \frac{a}{2,3} \frac{b}{(1 + bc)}$$

De l'équation de Gibbs :  $\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$

$$\Rightarrow \Gamma = \frac{abc}{2,3RT(1 + bc)}$$

$$\Gamma_{\max} (\text{limite } c \rightarrow \infty) = \limite c \rightarrow \infty \frac{abc}{2,3RT(1 + bc)} = \frac{a}{2,3RT}$$

$$\Gamma_{\max} = \frac{a}{2,3RT}$$