

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques

Filière : génie des procédés

Spécialité: génie des procédés

Présenté par : ZELLOUMA Hamza

Thème

**Détermination de la tension superficielle de
quelques solutions par la méthode
d'ascension capillaire**

Soutenu le 22 juin 2009

Devant le jury composé de :

M.r	Ben Meya Omar	M.r	Président
M.r	Khalef Abd Alhamid	M.r	Examineur
M.r	S.E. LAOUINI	Mr	Rapporteur

2008-2009

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I :La tension superficielle	
I -1-Introduction	02
I-2-Définition	03
I-3-Notion général sur la tension superficielle	03
I-4-Unité de tension superficielle	05
I-5-Les fonctions thermodynamique de base	06
I-6-La variation de la tension superficielle	07
I-6-1- Relation entre la tension superficielle et la température	07
I-6-2- Relation entre la tension superficielle et la pression	10
I-6-3-Relation entre la tension superficielle et la viscosité	11
I-6-4-Relation entre la tension superficielle et composition	11
I-7-force d'attraction	12
I-7-1-force d'attraction entre deux molécules polaires	12
I-7-2-Interaction molécule polaire – molécule apolaire	13
I-8-Définition de la chaleur d'adsorption	13
I-8-1-Chaleur d'immersion	15
I-8-2- Relation entre la chaleur d'immersion et la chaleur d'adsorption	15
I-8-3-variation de la chaleur d'adsorption	16
a- Variation de la chaleur d'adsorption avec la température	16
b- Variation de la chaleur d'adsorption avec le degré	16
I-9-chimisorption et physisorption	17
Chapitre II : Les méthodes de calcules au laboratoire	
II -1- Les méthodes de calcules au laboratoire	
II -2- Méthode de l'ascension capillaire	
II -3- Méthode des gouttes tombantes	
II -4- Tensiomètre de Lecomte du Noüy	
Chapitre III: la méthode de l'ascension capillaire	
III-1- Principe	23
III-2- Matières et solutions utilisés	23
III-2-1- Matières utilisés	23
III-2-2- Les solutions utilisées	23
III-3-Mode opération	24
III-4-Les calcule de la tension superficielle des solutions	24
III-5- Application numérique	25
III-6- Résultats et discussion	26
Conclusion générale	27
References bibliographiques	28

References bibliographiques

✓ Livres

[01]: Chem Eddine CHITOUR (2004).physico-chimie des surface tome 1 l'adsorption liquide-liquide , gaz-solide et liquide-solide , Publications Universitaires, place centrale de Ben Aknoun Alger, p.10-19

[02]: Chems Eddine CHITOUR (2004).physico-chimie des surface tome 2 l'adsorption gaz-solide et liquide-solide , Publications Universitaires, plae centrale de Ben Aknoun Alger, p.10-19

[03]:Bernard LE NEINDRE. Tensions superficielles et inter faciale, *Centre National de la Recherche Scientifique*, technique de l'ingénieur

✓ Site internet

[04]: <http://164.15.129.188/CHIM019.pdf> 03 Mais 2009

✓ Rapport

[5]:Chimie générale (202-NYA-05,-EV,-PT)

تشكرات وعرفان

إن الحمد لله نحمده ونصلي على نبيه الكريم الذي بلغ الرسالة
وجلى الظلم وأنار الطريق للعباد , ونحمد الله على نعمة العلم التي
أنارت عقولنا فكانت دافعا القوي لمواصلة مشوارنا العلمي في
البحث والاطلاع .

ومن خلال هذه النافذة أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل الأساتذة الكرام
الذين قدموا لي المساعدة وأجادوا بما لديهم من مجهود وذلك
للوصول إلى عمل جيد يكون الركيزة الأساسية لمستقبلي .
كما أتقدم بخالص الشكر إلى الأستاذ المشرف صلاح الدين لعويني
والى كل من لم يبخل علي بمعلومة أثري بها بحثي المتواضع.

تذكرا لآل واهرا فانا ما في سرنا من سرنا

إن الحمد لله نحمده ونصلي على نبيه الكريم الذي بلغ الرسالة وجلّى الظلم وأثار الطريق للعباد ، ونحمد الله على نعمة العلم التي أثار عقولنا فكانت دافعنا القوي لمواصلة مشوارنا العلمي في البحث والاطلاع .

ومن خلال هذه النافذة أقدم بالشكر الجزيل إلى كل الأساتذة الكرام الذين قدموا لي المساعدة وأجادوا بما لديهم من مجهود وذلك للوصول إلى عمل جيد يكون الركيزة الأساسية لمستقبلي .

كما أقدم بخالص الشكر إلى الأستاذ المشرف صلاح الدين لعويني

والى كل من لم يخل علي بمعلومة أشري بها بخي المتواضع.

إهداء

أهدي هذا الجهد الفكري المتواضع إلى :

النور الصافيأمي الحنون.....
إلى الذي حرم نفسه من أجل تحقيق مقاصدي.....
.....أبي العزيز.....
إلى كل من اخذ بيدي وعلمني أبجديات الحياة
.....أساتذتي الكرام.....
إلى كل إخوتي وأخواتي
إلى كل أصدقائي دون تخصيص.....
وإلى كل من جعل العلم والعمل غايته.....

Résumé

La tension superficielle est une force nécessaire pour augmenter une surface d'un liquide, donc cette valeur est très importante dans les phases liquides. Des relations de thermodynamique qu'il faut connaître pour la tension superficielle des quelques solutions, comme l'enthalpie H et l'énergie libre G ect, il y'a des facteurs qui varient cette valeur, soit augmenter soit diminuer la tension superficielle comme la température, la viscosité, la pression, les forces intermoléculairesect. la chaleur d'adsorption aussi qui sont Chimisorption et physisorption, la plus importante dans ce phénomène est la force d'attraction.

Donc cette valeur peut déterminer par plusieurs méthodes comme l'ascension capillaire, goutte tombante.....ect.

Dans ce travail on utilise la méthode de l'ascension capillaire pour déterminer la tension superficielle de quelques solutions, enfin on compare les résultats obtenus avec les valeurs théoriques pour trouver la précision de cette méthode.

Introduction générale

Les calculs de la tension superficielle sont très importantes pour l'industrie et pour les chercheurs chimistes et physiciens. Le calcul de la tension superficielle est effectué par plusieurs méthodes.

Dans notre travail nous avons étudié le calcul de la tension superficielle par la méthode de l'ascension capillaire de quelques solutions et nous avons comparé entre les valeurs calculées et les valeurs théoriques, et en fin évaluer la précision de cette méthode de calcul.

Chapitre I: La tension superficielle

I -1-Introduction

La tension superficielle est une notion ancienne, et les étapes de la construction de notre compréhension actuelle remontent au début du 19ème siècle, avant même l'essor de la thermodynamique. Néanmoins, cela reste un domaine d'actualité et où beaucoup de recherches en chimie et en physique actuelles ont lieu.[3]

Il ya plusieurs d'études physico-chimiques relatives aux cops pur, aux mélanges ou solutions s'intéressent aux propriétés ayant cours au cœur de phase .Cependant, la surface même d'un liquide présente un intérêt particulier. D'après un bon nombre d'observation, elle se comporte comme une membrane étirée soumise à une tension. A l'intérieur d'un liquide comme à sa surface, les molécules exercent les unes sur les autres des forces d'attraction.la molécule a l'intérieur du liquide est en équilibre grâce aux force exercées sur elle dans toutes les directions par les autres molécules.

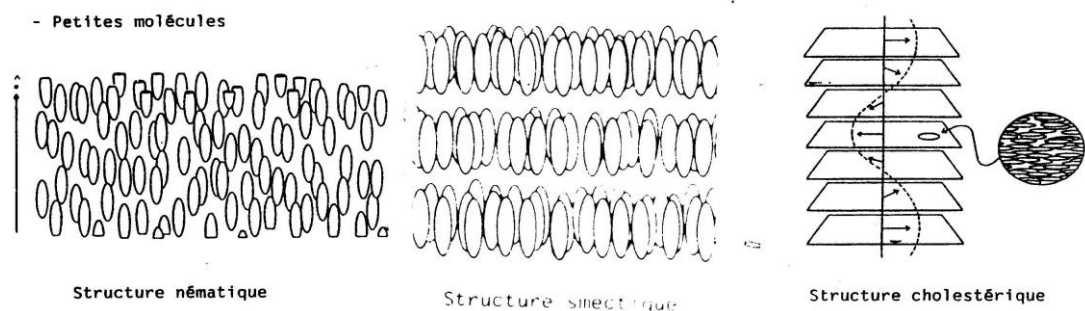


Figure I -1 structure de la positions des molécules (nématique- smectique- cholestérique).

Ce qui se trouve à la surface est aussi en équilibre même si les seules forces qui agissent sur elle proviennent des molécules situées au-dessous d'elle (au même niveau). Cette force d'attraction dirigée vers le bas et tendant à comprimer légèrement la couche de surface mais ceci seulement jusqu'à un certain point puisque cette force vers le bas est contrebalancée par une autre agissant vers le haut et due au contact étroit (ou aux collisions) avec les molécules situées sous sa surface. Aussi les propriétés des couches superficielles d'une substance se distinguent-elles toujours de celles de ses parties internes.

Lorsque la tension superficielle d'un corps est peu importante, cette influence se manifeste faiblement ; mais au fur et à mesure que cette surface augmente par la suite

d'une élévation du degré de dispersion du corps (degré de fractionnement) ou de l'accroissement de sa porosité, l'action des propriétés superficielles devient de plus en plus notable, elle est importante lorsque le corps possède une surface très étendue. La tension superficielle est très importante notamment dans les processus industriels. Plus elle est élevée, plus l'adhésion d'une substance (colle, encre) appliquée sur le matériau sera bonne. Connaître la propriété de votre matériau. Savoir si votre matériau est imprimable ou collable (ou l'inverse).

I-2-Définition

La tension superficielle est définie comme la force, existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface. La tension superficielle est la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Ce coefficient est homogène au quotient d'une force par une longueur

I-3-Notion général sur la tension superficielle[1]

L'étude des surfaces revêt une importance particulière, car tout corps liquide ou solide interagit avec le milieu ambiant, à travers la surface qui le délimite; on définit cette surface comme la partie (extérieure) de ce liquide ou solide; de ce fait les atomes se trouvant à la surface de solide ou de liquide présentent une coordination moins complète que ceux situés au cœur du système; on conçoit donc intuitivement que ces atomes vont conférer à la surface des propriétés tout à fait spécifiques; leurs études jouent un grand rôle en géologie, biologie, pétrochimie notamment en catalyse hétérogène comme nous le verrons, en métallurgie et en électronique.

En fait, seules quelques couches atomiques superficielles jouent un rôle en physico-chimie des surfaces; cette épaisseur de surface qui nous intéresse nous dépasse pas la vingtaine d'Angströms.

La notion de tension superficielle est une notion théorique qui ne correspond pas à la réalité; ce n'est pas la tension superficielle qui explique la montée ou l'affaissement d'un liquide le long des parois d'un récipient, ou dans un tube capillaire, c'est l'adhésion du liquide ou solide.

Ainsi, un même liquide, indépendamment de sa tension superficielle mouillera ou ne mouillera pas une paroi suivant la nature de cette paroi par contre, quand l'équilibre est établi, le modèle de la membrane élastique se confondant avec la surface libre de

liquide auquel correspond la tension, rend compte de la forme du surface ou de la forme et de la hauteur du ménisque.

On parle de l'énergie libre superficielle que l'on définit comme la quantité de travail qu'il a fallu dépenser à température et pression constant pour créer tout ça surface ; cette énergie de surface ne peut être évaluée qu'en faisant varier l'air de la surface c'est-à-dire pour un corps donné, il s'agira de provoquer des déformation qui agiront en sens contraire des forces de cohésion puisqu'il s'agira de déplacer et répartir les molécules ou les atomes entre l'intérieur et la surface.

On conçoit tout de suite que cette déformation, ne peut être réalisée dans le cas de solide ou les atomes occupent des positions non interchangeables ; il ne sera pas possible de définir une variation d'énergie libre à unité d'aire, et encore moins d'envisager une tension superficielle des solides.

Dans le cas des liquides, le milieu étant isotrope, les barrières de potentiel étant faibles le travail dépensé lors d'une déformation se répartit d'une façon homogène; les molécules se déplacent plus facilement, l'énergie mise en jeu est proportionnelle à l'accroissement de surface. Il sera donc possible de définir une énergie libre de surface par unité d'aire et d'introduire la notion de tension superficielle

Autrement dit, si donc on cherche l'aire d'une interface comme celle de la figure I-2, c'est-à-dire à amener des molécules de l'intérieur vers la surface, on doit effectuer un travail contre les forces de cohésion à l'intérieur de liquide.

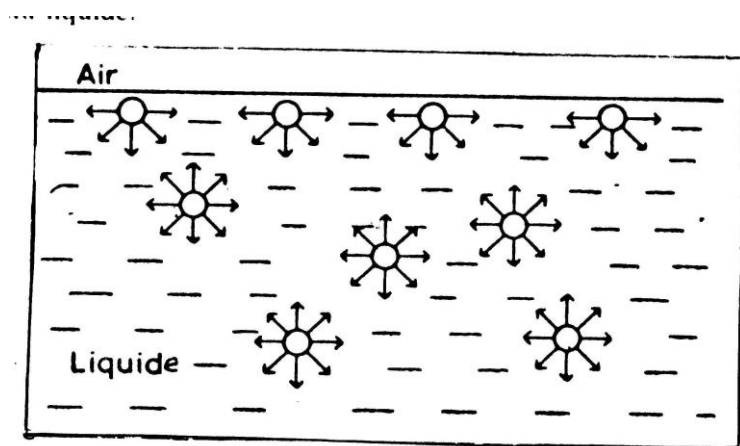


Figure I-2 Interface liquide vapeur

Il en résulte que les parties superficielles du liquide, ont une énergie libre supérieure à celles dans la masse du liquide. Cette énergie libre de surface supplémentaire est ordinairement définie en disant que c'est une tension superficielle, agissant parallèlement à la surface, qui s'oppose à toute tentative d'augmenter l'aire de

l'interface,. Si la tension superficielle a pour valeur le travail effectué dW , par la surface qui s'accroît d'une quantité dA est :

$$dW = -\gamma dA = -dG \quad (I-1)$$

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P} \quad (I-2)$$

Où, dG , est la variation d'énergie libre.

I-4-Unité de tension superficielle [5]

La tension superficielle exprime la force par unité de surface avec laquelle les molécules sont attirées vers l'intérieur du liquide. La tension superficielle s'exprime en J/m^2 . Comme les résultats sont souvent données en erg/cm^2 on notera que :

$1 \text{ erg/cm}^2 = 1 \text{ mJ/m}^2$. Naturellement on peut encore exprimer en mN/m (milli newton par mètre) c'est-à-dire force divisée par une longueur. Souvent aussi on utilise en CGS

$1 \text{ dyne/cm} = 1N/m$.

Nous avons montré l'unité par les relations suivants :

$$\gamma = \frac{\text{travail}}{1m^2} = \frac{W}{A} = \frac{J}{m^2}$$

$w = \text{Travail (force dans la direction du mouvement)} = F \cdot d$

$$w = N \cdot m = J$$

Réarrangement des unités =>

$$\gamma = \frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2}$$

$$\gamma = \frac{N}{m} = N \cdot m^{-1}$$

En pratique, on utilise des $\frac{mN}{m} = \frac{Dyne}{cm}$

Ou $Dyne = 1.10^{-5} N$.

I-5-Les fonctions thermodynamique de base

Considérons un système partagé en deux phases homogènes séparées par une zone de contact constituant la phase inter faciale .Observée à l'échelle microscopique on constate une transition dans les propriétés et les composition ;de plus ,le rapport de l'épaisseur à l'étendue de la zone de contact est infiniment petit ;il conviendra pour les phases d'adapter en plus des fonctions thermodynamique classique à la phase inter faciale pour tenir compte de l'aspect bidimensionnel . [1]

Les fonctions thermodynamiques de base sont l'énergie interne U ,et l'entropie S ;on montre que :

$$dU = TdS + dW + \sum \mu_i dn_i \quad (I.3)$$

Ou : Test la température absolue à laquelle la chaleur élémentaire est cédée.

dW le travail élémentaire fourni au système.

μ_i représente le potentiel chimique du composant i .

n_i le nombre de molécule de ce composé présentes dans le système à l'instant t .

De même, on définit l'enthalpie et l'énergie libre de GIBBS par :

$$H = U + PV \quad (I.4)$$

$$G = H - TS \quad (I.5)$$

P et V représentent la pression appliquée au système et son volume ; à partir des équations précédentes, on montre que :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + dW + \sum \mu_i dn_i + VdP + PdV \\ dG &= -SdT + dW + \sum \mu_i dn_i + VdP + PdV \end{aligned} \quad (I.6)$$

Si l'on admet que le travail élémentaire dW est uniquement le travail de compression de gaz:

$$dW = -PdV \quad (I.7)$$

On peut écrire :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (I.8)$$

A pression et température constante, la variation de l'énergie libre est donc égale au travail chimique.

Si on tient compte en plus du travail de compression , du travail effectué par les espèces électriquement chargées de valence z_i , sous une différence de potentiel Ψ et de travail de tension superficielle γdA , il vient que l'expression de la variation d'énergie libre s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum z_i f \psi dn_i + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (I.9)$$

Où f représente le faraday.

I-6-La variation de la tension superficielle

Dans le cas d'un liquide deux facteurs peuvent modifier la tension superficielle il s'agit de la température et de la composition de surface donc il faut parlé sur les relations avec les factures suivantes [1]

I-6-1- Relation entre la tension superficielle et la température

Soit un système ou l'énergie libre G ne dépend que de la température, et de l'étendue de la surface A , on supposera que le système est à pression constante , et que la variation du nombre de moles est négligeable . Il vient :

$$dG = -SdT + \gamma dA \quad (I.10)$$

D'où :

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_A = -S \quad (I.11)$$

$$\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T} \right)_A = \gamma \quad (I.12)$$

On montre de même que :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \quad (\text{I.13})$$

Et en différenciant par rapport à la relation (5) de GIBBS ; il vient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Q}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T \quad (\text{I.14})$$

Soit, en combinant (9) (10) (11) (12) :

$$T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A = -\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_T \quad (\text{I.15})$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut être portée en fonction de la température ; la pente est négative et permet de déduire l'enthalpie par unité de surface $(\partial H / \partial A)_T$.

Pour l'eau par exemple ; $\partial \gamma / \partial T = -0.15 \text{ dyne / cm / } ^\circ \text{ K}$ à 25°C , d'où

$(\partial H / \partial A)_T = 119 \text{ ergs/cm}^2$ à 25°C . Nous verrons par la suite que HARKINS et JURA utilisent cette méthode pour mesurer la surface spécifique d'échantillon.

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Ainsi, la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température, figure I-2, aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné la tension superficielle est mesurée sous la pression de vapeur saturante. La fonction est linéaire pour de nombreuses substance, presque jusqu'à la température critique (à la quel la tension superficielle s'annule à la suite de la disparation de la différence de comportement entre liquide et le vapeur.

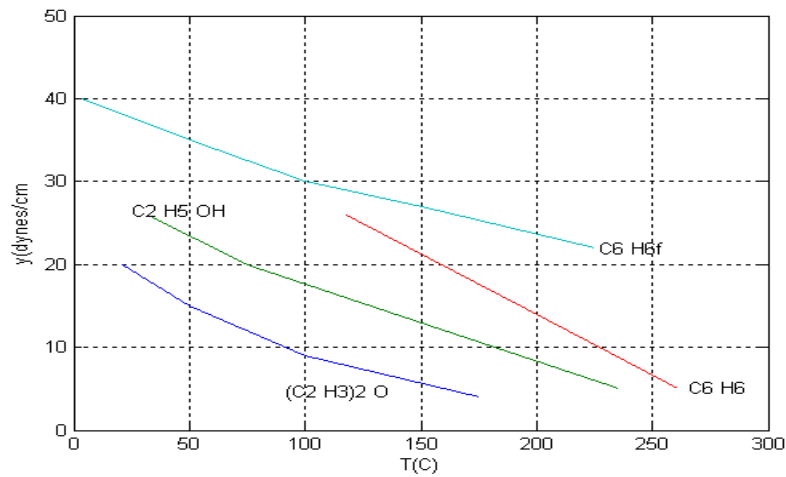


Figure I-3 variation de la tension superficielle de quelques liquides, en fonction de la température.

-Equation d'EOTVOS[1]

Si on augmente la température d'un liquide, l'agitation thermique augmente et les molécules auront tendance à quiller le liquide, la force les attirant vers l'intérieur et par conséquent la tension superficielle devrait donc décroître si la température augmente exception faite pour les cristaux liquide mésomorphes ; à la température otique la tension superficielle s'annule ; plus le liquide étudié à une température, très éloignée de sa température critique, plus sa tension superficielle sera élevée ; c'est le cas des métaux ; au contraire si T est proche de Tc γ sera faible c'est le cas des gaz aires liquéfiés.

EOTVOS, propose une équation de la forme :

$$\gamma = K \frac{T_c - T}{[M.V]^{2/3}} \quad (I.16)$$

Avec K constante d'EOTVOS, généralement prise égale à 2.2 pour des liquides simples, CCL₄ éther éthylique, benzène. Pour l'eau K varie en fonction de la température de 0.95 à 1.7.

Donc plus la température augmente, plus la tension γ diminué.

I-6-2- Relation entre la tension superficielle et la pression

MASSOUDI ET KING , ont montré expérimentalement , en utilisant la méthode de l'ascension capillaire que la pression avait une influence notable sur la tension superficielle , comme le montre les figure I-4 et I-5 suivantes pour l'eau et le propane , et l'eau et le diéthyle-éther :

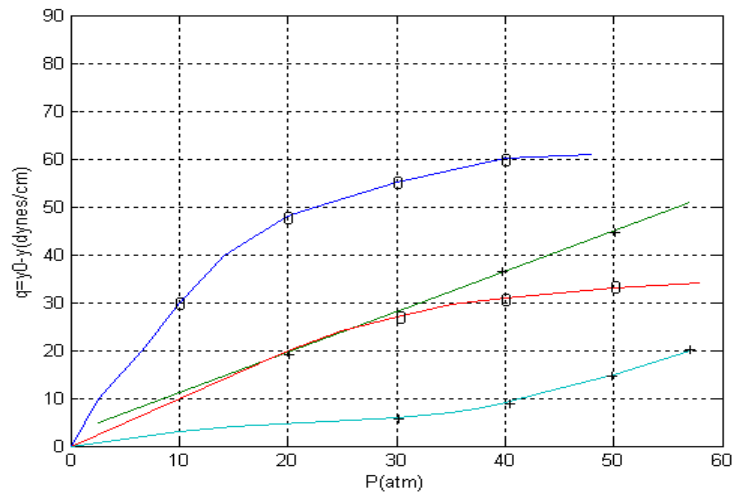


Figure I-4 variation de la tension superficielle de l'eau pour une pression de diéthyle-éther

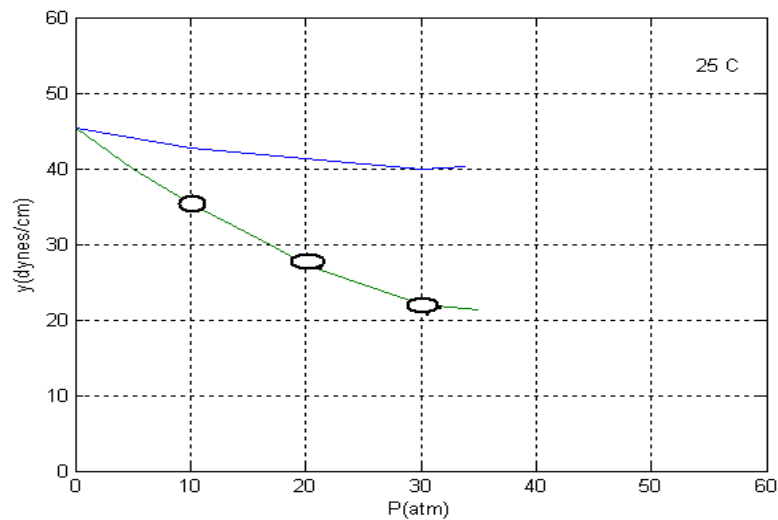


Figure I-5 variation de la tension superficielle de l'eau en présence du diméthyle-éther.

On remarque que le diméthyle-éther à une influence beaucoup plus sensible que le propane, sur l'abaissement de la tension superficielle de l'eau et ceci pour différente pression.

I-6-3-Relation entre la tension superficielle et la viscosité

GUGGEINHEIM a établi la formule suivante pour les composés organiques :

$$\gamma^{1/4} = \frac{\log(\log \eta) + 2.9}{I/P} \quad (I.17)$$

γ : en dynes /cm

η :viscosité en milli poises à la même température que γ .

I : constance, viscosité constitution.

P : parapher.

Composé	I/P	Composé	I/P
Hexane	1.255	Benzène	1.205
Heptane	1.266	Toluène	1.202
Octane	1.280	o.xylène	1.226
Décane	1.303	m.xylène	1.208
iodure de méthyle	1.163	p.xylène	1.217
iodure d'éthyle	1.205	iodure de propyl	1.222

Tableau I-1 Valeur de I/P

I-6-4-Relation entre la tension superficielle et composition (l'intensité des forces intermoléculaires) [5]

Dans le cas d'un solide s'ajoute l'orientation cristalline. En effet, le nombre des liaisons rompues autour par exemple d'un atome, est fonction de l'arrangement cristallin au niveau de la face naturelle considérée. Plus les forces intermoléculaires augmentent, plus la tension γ augmente

Classement par ordre décroissant de tension superficielle (**l'intensité des forces intermoléculaires**)

Substance pure	$\gamma = \left(\frac{mN}{m}\right)$	Description des forces intermoléculaires
Hg	485	Très intenses => liaisons métalliques
H ₂ O	72.7	Elevées => Keesom+ liaisons H
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH(butanol)	24.6	Moyenne => London+un pont H (M augmente que éthanol donc γ augmente)
CH ₃ CH ₂ OH(éthanol)	22.3	Moyenne => London+un pont H
n-Hexane	18.4	+Faible => Seulement London

Tableau I-2 Classement par ordre décroissant de tension superficielle

I-7-force d'attraction

Ce sont des forces d'attraction entre les molécules qui sera divisé en deux types qui sont:

I-7-1-force d'attraction entre deux molécules polaires

Cet effet se superpose alors aux attractions de type Keesom.. Si les moments dipolaires sont μ_1 et μ_2 et si les polarisabilités sont α_1 et α_2 , l'énergie potentielle de Debye à ajouter à celle de Keesom sera :

$$U_2 = -\frac{1}{r^6}(\alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2) \quad (\text{I.18})$$

Soit, entre deux molécules semblables

$$U_1 = -\frac{1}{r^6} 2\alpha\mu^2 \quad (\text{I.19})$$

Debye eut l'idée d'ajouter aux forces de Keesom celles dues aux dipôles induits. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage. Ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent et ces molécules sont alors attirées par les molécules polaires.

I-7-2-Interaction molécule polaire – molécule apolaire

Si l'on appelle μ le moment de la molécule polaire, l'énergie moyenne entre elle et la molécule polarisée est :

$$U_1 = -\alpha \frac{\mu^2}{r^6} \quad (\text{I.20})$$

Où α représente la polarisabilité de molécule apolaire.

Ce coefficient se calcule à partir de l'équation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\delta^{-1}}{\delta^{+2}} = \frac{4}{3} \pi n \alpha \quad (\text{I.21})$$

I-8-Définition de la chaleur d'adsorption [2]

En dehors des différentes expressions données, d'une façon générale. de chaleurs doivent être considérées, la chaleur totale ou intégrale et chaleur différentielle. chaleur totale d'adsorption est celle qui est développée par l'adsorption quantité de gaz ou de vapeur.

La chaleur différentielle d'adsorption est la quantité de chaleur libérée par l'adsorption à température constante d'une mole de gaz ou de vapeur par une quantité d'adsorbant ayant déjà fixé une quantité d'adsorbat.

Lorsque x gammes de gaz s'adsorbent sur un gamme de solide, il y'a généralement un dégagement d'une certaines quantité de chaleur . la quantité de chaleur intégrale est donnée par la relation :

$$\Delta H_i = - \frac{QM}{x} \quad (\text{I.22})$$

ou M représente la masse molaire du gaz . Cette quantité s'exprime généralement en calories ou kilocalories par mole de gaz ou par gramme de solide. Cependant dans la plupart des cas, Q ne varie pas de façons linéaire en fonction de degré de recouvrement 0, cet effet est observé aussi bien pour la chimisorption, que dans certaines cas, pour la physisorption. Il est nécessaire de définir alors une chaleur "différentielle" donnée par la relation:

$$\Delta H_{diff} = - \frac{dQ}{d\theta} \cdot M \quad (\text{I.23})$$

les chaleur intégrale et différentielle se confondent aux faibles valeurs de θ , on les mesure par les méthodes calorimétriques classiques.

La chaleur différentielle est également par les isothermes d'adsorption on a la formule bien connue:

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{vap} \quad (I.24)$$

P: représente la tension de vapeur.

H_{vap} : est la chaleur de vaporisation.

Si le processus d'adsorption est réversible, il devient comparable à la condensation d'une vapeur, surtout en physisorption.

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta H'_v}{RT^2} \quad (I.25)$$

-Chaleur d'adsorption en physisorption et en chimisorption :

la mesure des chaleurs d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier l'adsorption chimique de l'adsorption physique.

La mesure de la chaleur d'adsorption chimique peut être directe; calorimètre, ou indirecte à partir des isothermes quantité adsorbée constante et des isobares.

Dans le cas d'une surface homogène, on peut écrire à $\theta = \text{constante}$:

$$\frac{d \ln \theta}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (I.26)$$

la chaleur d'adsorption chimisorption n'est pas constante, mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface d'une existence de répulsion entre les molécules adsorbées.

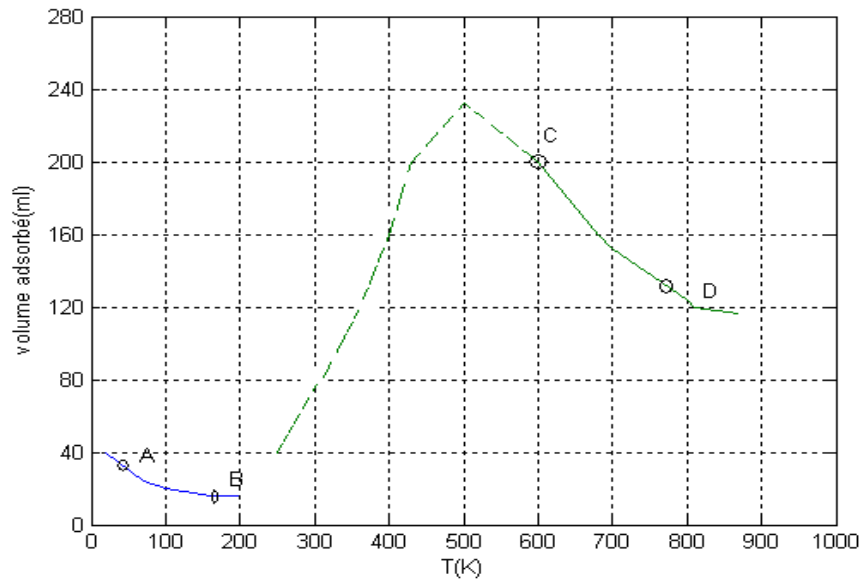


Figure I-6: volume adsorbé en fonction de la température

I-8-1-Chaleur d'immersion

- Définition

Quand on immerge par exemple, 1g d'un solide dans un liquide avec lequel il ne réagit pas, et dans lequel il ne se dissout pas, on recueille une certaine quantité de chaleur appelée chaleur d'immersion, Cette chaleur s'écrit " H_1^0 " l'exposant "0" signifiant que la surface du solide est vierge de toute molécule adsorbée lors de son immersion.

I-8-2- Relation entre la chaleur d'immersion et la chaleur d'adsorption

Les molécules de liquide qui se trouvent au contact du solide, sont dans état d'orientation et d'organisation mutuelle qui est différent de celui qui a lieu au sein du liquide. Cet état correspondant un état adsorbé, et ces molécules forment donc un film d'adsorption.

Supposons que l'on organise les molécules à la surface du liquide de la même manière que dans le film d'adsorption, ce liquide artificiel possédera une enthalpie de surface du liquide. Rappelons que l'enthalpie de surface d'un liquide h_L est reliée à sa tension superficielle par la relation:

$$h_L = \gamma_L \cdot \frac{d\gamma}{dT} L \quad (I.27)$$

l-8-3-variation de la chaleur d'adsorption [2]

a- Variation de la chaleur d'adsorption avec la température

En général, comme nous l'avons vu précédemment l'adsorption diminue quand la température s'élève bien qu'il y ait des cas où l'adsorption paraisse augmenter quand la température s'élève. Il résulte de cette diminution de l'adsorption quand la température s'élève, que le phénomène doit être exothermique. Cette prévision a pu être vérifiée, et l'on a pu mesurer dans un certain nombre de cas des chaleurs d'adsorption, négatives comme examiné précédemment.

b- Variation de la chaleur d'adsorption avec le degré de recouvrement.

Selon le modèle de BRUNAUER, EMMETT, et TELLER, dit de B.E.T, que nous verrons plus loin la chaleur différentielle d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement en fait, cette chaleur diminue après la formation de la monocouche, jusqu'à la valeur de la chaleur de condensation, de l'adsorbat.

Dans les systèmes réels, on doit s'attendre à des complications: L'hétérogénéité de la surface produit, bien avant que la monocouche ne soit complète, une diminution progressive de q , à mesure que le degré de recouvrement θ augmente; D'autre part, l'attraction latérale entre les molécules d'adsorbat fait augmenter la chaleur d'adsorption q , quand θ s'approche de l'unité et la séparation moyenne entre les molécules d'adsorbat devient petite.

En pratique, cependant la multicouche commence à se former sur certaines zones de la surfaces avant que la monocouche ne soit complète, l'augmentation de q due à l'attraction moléculaire peut être masquée par la réduction de q due à l'adsorption dans les couches supérieures.

Il est donc difficile de prévoir en détail, la forme de la courbe q en fonction de θ , ou x (quantité adsorbée). étant la quantité adsorbée à P et x_m la quantité adsorbée quand la monocouche est réalisée, mais il y a un petit doute qu'au voisinage de la valeur $x = x_m$ la quantité q varie assez rapidement dans les cas où le processus d'achèvement de la première couche et le commencement de seconde ne se chevauchent pas totalement.

Des mesures expérimentales des chaleurs d'adsorption sur différents adsorbants sont utilisées pour vérifier cette prédiction et indirectement pour tester la valeur de x_m calculée par B.E.T.

I-9-chimisorption et physisorption [2]

Durant l'adsorption de substances organiques simples en solutions, à température ambiante, il se passe généralement un phénomène d'adsorption physique ou physisorption, ou comme nous verrons la nature des liens adsorbat-adsorbant est de nature physique (liaisons de VAN DER WAALS), mettant en jeu de faibles énergie de liaison. L'adsorption chimique ou chimisorption pouvant certaines fois se passer à température ambiante

SCHAY , montré qu'il était possible de déceler les deux d'adsorption (chimisorption et physisorption), c'est ainsi que l'adsorption de l'éthanol sur du silicagel prétraité montre que seule la physisorption avait lieu, par contre, quand le silicagel n'était pas traité, l'adsorption totale constatée est supérieure à la précédente, et met en jeu une physisorption, et une chimisorption. Cette dernière étant quantitativement inférieure. D'autre par, dans le cas de la chimisorption , il est possible de tracer un isotherme à palier de monocouche dit de LANGMUIR, comme nous l'avons vu, dans l'adsorption des gaz, sur les solides. L'explication de la chimisorption a été donnée dans le cas de l'adsorption des acides gras sur différent métaux, elle serait due à la formation de sels, avec l'oxyde recouvrant le métal, HACKERMAN et collaboration ont montré que l'adsorption partiellement irréversible, sur l'acier, la poudre de fer, et obéissant à une isotherme de LANGMUIR, SMITH et ALLEN, ont montré que l'adsorption de l'acide nonadecanoïque sur le cuivre, nickel, fer, et aluminium, dépendant dans une certaine mesure de l'état de surface utilisé, en présence d'air en présence de solvant à l'abri de l'oxygène .

Cet aspect du comportement en surface, peut être d'une grande importance dans les revêtement préventifs antirouille. Il est important enfin de souligner que si la première couche peut être adsorbée chimiquement ou physiquement, les couches suivantes (multicouches), sont reliées entre elles par des liaisons labiles de type VAN DER WAALS, ce sera donc une physisorption .

Chapitre II : Les méthodes de calculs au laboratoire

II -1- Les méthodes de calculs au laboratoire[3]

Un très grand nombre de méthodes ont été proposées pour déterminer la tension superficielle des liquides parce qu'il est très importante notamment dans les processus industrie. Nous ne présentons ici que quelques-unes des méthodes qui sont les plus fréquemment utilisées pour obtenir des calculs précises.

II -2- Méthode de l'ascension capillaire

L'ascension d'un liquide comme l'eau, dans un tube capillaire ou sa dépression comme pour le mercure, dépend des valeurs relatives des forces de cohésion entre les molécules du liquide elles-mêmes et les forces d'adhésion entre le liquide et les parois du tube. Ces forces déterminent si cet angle de raccordement, que fait le liquide avec les parois du tube ; si cet angle est inférieur à 90° on dit que le liquide mouille la surface .Il se forme alors un ménisque concave. Un angle supérieur à 90° correspond par contre à un ménisque convexe.

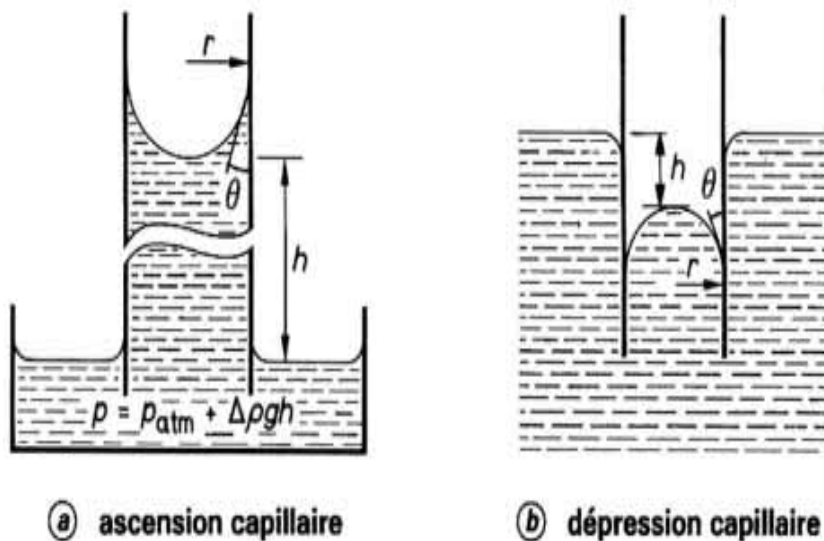


Figure II -1 Ascension et dépression capillaires

Soit un tube étroit ouvert aux deux extrémités, et plongeant partiellement dans un liquide contenu dans un récipient, la dénivellation h obtenu est fonction du diamètre intérieur d du tube capillaire au de rayon r et de γ la tension superficielle du liquide ; ainsi que de T la température.

Le poids de la colonne de liquide soulève dans le tube capillaire est soutenu par la tension superficielle qui s'exerce le long de chaque unité de longueur du périmètre intérieur ; on peut donc écrire :

$$P = \rho g \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) h = \gamma \cdot \pi \cdot d \quad (\text{II.1})$$

D'où :

$$\gamma = \frac{d}{4} \cdot h \cdot \rho \cdot g = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \rho \cdot g \cdot r \quad (\text{II.2})$$

ρ : étant la masse volumique du liquide .

r : le rayon du ménisque .

-Remarque :

Si l'angle de raccordement n'est pas nul $\theta \neq 0$, $1 > \cos \theta$ si l'obtient compte aussi de la masse volumique du fluide ambiant, la formule générale s'écrit :

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot g \cdot h (\rho - \rho_0) \cdot \frac{1}{\cos \theta} \cdot r \quad (\text{II.3})$$

pour des diamètres plus grands allant jusqu'à quelques millimètres , en introduisant un terme correctif , la relation s'écrit :

$$\gamma = \left(\frac{d}{4} \right) \cdot \left(h + \frac{d}{6} \right) \cdot \rho \cdot g \quad (\text{II.4})$$

on doit laver avec soin le tube capillaire par un mélange sulfocarbonique; ensuite, on le rince longuement avec une eau distillée dépourvue de contamination .

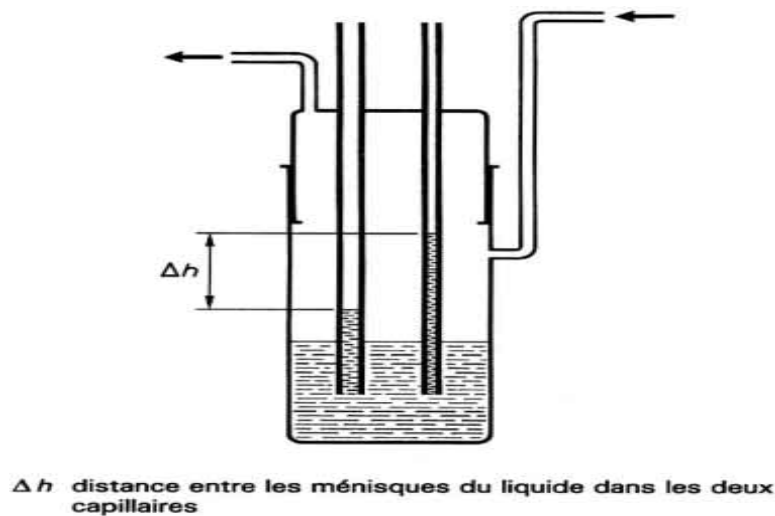


Figure II -2 Ascension capillaire

II -3- Méthode des gouttes tombantes

C'est une méthode assez précise et sans doute une des plus commodes à utiliser pour mesurer les tensions superficielles aux interfaces liquide-air ou interfaciales aux interfaces liquide-liquide. La méthode des gouttes tombantes utilise l'idée de former des gouttes à l'extrémité d'un capillaire de rayon r et de les faire tomber dans un récipient, jusqu'à ce que suffisamment de gouttes aient été recueillies pour pouvoir être pesées avec précision figure II-3. Le poids d'une goutte est obtenu en pesant le liquide au fond du récipient et en divisant le poids total par le nombre de gouttes. Il est donné par :

$$W = 2\pi r \gamma \quad (\text{II.5})$$

La formation et le détachement d'une goutte sont étroitement liés à l'instabilité de la forme cylindrique du liquide. Le résultat est que la goutte développe un étranglement fin et qu'une partie va se briser, laissant un résidu suspendu au capillaire. La fraction f où V est le volume de la goutte tombe dépend de rV

En utilisant cette correction, l'équation du poids de la goutte est telle que :

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r} = \frac{mg}{2\pi r} \quad (\text{II.2})$$

Le facteur de correction f a une forme assez complexe et est estimé à partir de valeurs tabulées de $rV^{-1/3}$ (Tables de Harkins et Brown). Par principe, il est préférable d'utiliser des valeurs de $rV^{-1/3}$ comprises entre 0,6 et 1,2 où f varie peu. À partir des valeurs expérimentales de m , la masse par goutte est estimée, connaissant la masse volumique du liquide, et $rV^{-1/3}$ est évalué, puis f est connu à partir des tables.

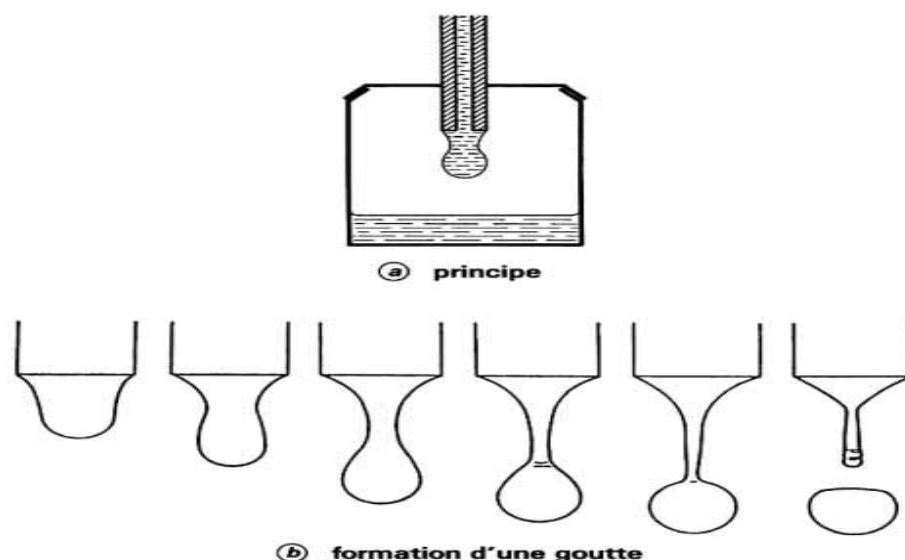


Figure II -3 Méthode de gouttes tombantes

Cependant, la situation n'est pas aussi simple et en général, les gouttes ne se brisent pas proprement. Ainsi, bien que la goutte puisse initialement avoir atteint l'équilibre peu de temps avant qu'elle ne se détache, cet état d'équilibre ne se manifeste plus pendant les dernières étapes de la détermination où des mouvements turbulents et dynamiques interviennent au cours de la rupture.

La méthode des gouttes tombantes peut, bien sûr, être utilisée pour la détermination des tensions interraciale liquide-liquide. Dans ce cas, des gouttes d'un des liquides sont formées au sein de l'autre, où W' et m sont alors le poids et la masse de la goutte moins ceux du liquide déplacé. Elle n'est pas recommandée pour les solutions, car c'est une méthode dynamique peu appropriée pour les systèmes où les équilibres interfaciaux s'établissent lentement.

II -4- Tensiomètre de Lecomte du Noüy [3]

Une méthode très populaire, sujette cependant à de nombreuses erreurs, est l'utilisation du tensiomètre de Lecomte du Noüy, qui mesure la force nécessaire pour tirer un anneau (habituellement de 2 cm de diamètre constitué d'un fil ayant une section de 1/30 ou 1/60 de celle de l'anneau). Cela est réalisé au moyen d'une balance analytique telle que la balance de torsion. L'anneau est en général fait d'un fil de platine ou de platine iridié figure II-4. Le fil doit avoir une section uniforme aussi proche que possible du cercle. Les diamètres du fil et de l'anneau doivent être tous deux connus avec précision. Comme pour toutes les méthodes de détachement, on suppose en première approximation que la force de détachement est donnée par la tension superficielle multipliée par la périphérie de la surface détachée. Ainsi :

$$W_{tot} = W_{anneau} + 4\pi R_a \gamma \quad (II.6)$$

Avec :

W_{tot} (N) : point total.

W_{anneau} (N) : poids de l'anneau,

R_a (m) : rayon de l'anneau.

Le rayon de l'anneau R_a est calculé par :

$$R_a = \frac{R_{interne} + R_{externe}}{2} \quad (II.7)$$

Plusieurs auteurs ont constaté que cette relation n'était guère satisfaisante.

Ils ont introduit des facteurs de correction i , car en enlevant l'anneau de la surface, la force dépend de la tension et atteint une valeur maximale avant la rupture du film liquide. Dans le cas d'un matériau visqueux, la force atteint une valeur maximale, décroît et le film se rompt. Si la force maximale est f_m :

$$\gamma = if(m) / 4\pi R_a \quad (II.8)$$

avec i facteur de correction qui dépend de la taille et de la forme de l'anneau. En particulier, i est une fonction du rapport du rayon de l'anneau à celui du fil, R_a / R_f , et du rapport R_a^3 / V où V est le volume du liquide tenu par le fil. Des études ont également été entreprises par différents auteurs pour déterminer l'influence de la paroi du récipient sur la force d'arrachement

Des mesures relatives de grande précision peuvent être effectuées à l'aide de deux anneaux suspendus au bras d'une balance.

On détermine le poids qui doit être ajouté à l'un des bras pour que les deux anneaux soient tirés des deux liquides simultanément. De cette façon, une précision de 0,002 % peut être réalisée.

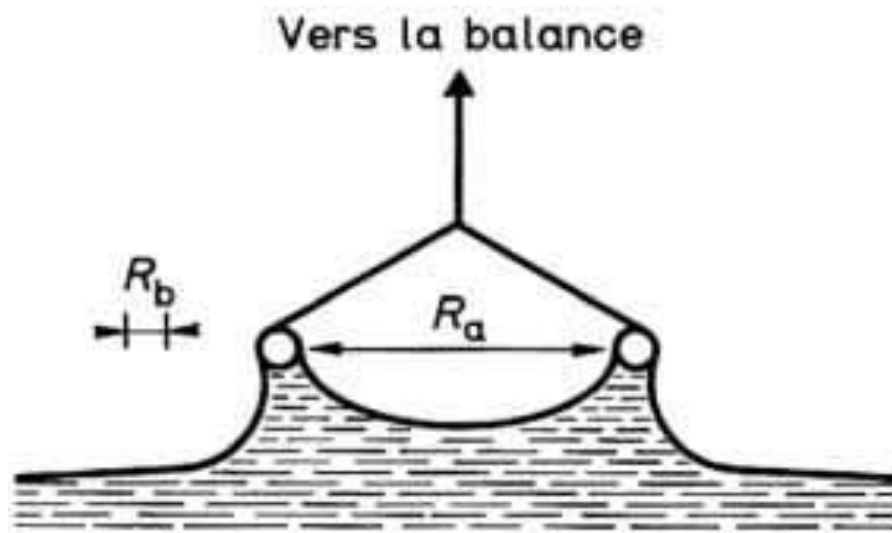


Figure II - 4 Méthode de l'anneau

Chapitre III: Calcul de la tension superficielle de quelques solutions par la méthode de l'ascension capillaire

III-1- Principe

La méthode de l'ascension capillaire est basé sur la mesure de la hauteur *h* d'augmentation de solution dans une tube capillaire qui plongé dans ce solution , qui permet de calcul de la tension superficielle de cet solution

III-2- Matériels et solutions utilisés

III-2-1- Matières utilisés

- Pipette de diamètre 0.3cm
- thermomètre
- éprouvette
- bécher de 50 ml
- support

III-2-2- Les solutions utilisées

Solutions	La formule	Masse molaire g/mol	La pureté %	La densité (g/cm ³)
éthanol	CH ₃ -CH ₂ OH	46	98.99	0.81
méthanol	CHOH	32,0419	99	0.79
benzène	C ₆ H ₁₂	78	99.5	0.88
toluène	C ₆ H ₅ - CH ₃	92	99	0.86
Pétrole éther	CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃	159,8	95	0.65
Diethyl éther	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₃	74,12g	99	0.714

Tableau III-1 Les solutions utilisées (La formule, La pureté %, La densité (g/cm³)

Montage de l'expérience

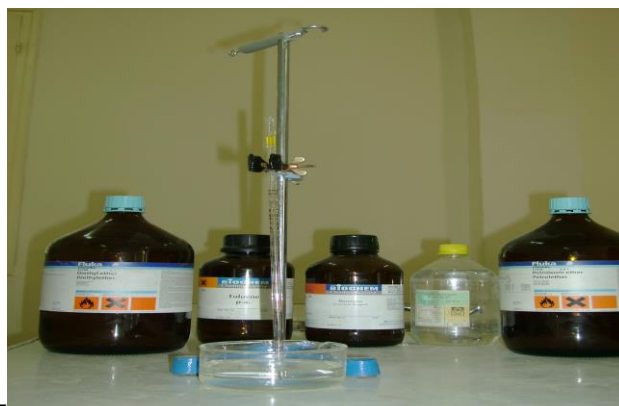


Figure III-1 les solutions utilisées.

III-3-Mode opératoire

Verser environ 10 ml de la solution dans une éprouvette propre et sèche, fixer cette éprouvette à l'aide d'un pince plate, descendre l'entement une pipette (diamètre 0.3cm) dans la solution est mesuré la hauteur de l'ascension de la solution dans la pipette. Pou obtenir une lecture valable pour *h* il faut introduit la pipette au fond de l'éprouvette et la remonter lentement jusqu'à ce que l'extrémité de pipette soit proche du niveau de la solution dans l'éprouvette.

On noté la valeur de la hauteur *h* dans le tableau suivant :

Solutions	Hauteur (cm)
éthanol	0.37
méthanol	0.36
benzène	0.40
toluène	0.34
Pétrole éther	0.36
Diethyl éther	0.22

Tableau III-2 les valeurs de h (l'augmentation de solution dans le tube d'acision)

III-4-La calcule des tensions superficielles des solutions

Pour calculer la tension superficielle des solutions utilisées on utilise la relation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot h \cdot g \cdot \rho \cdot r$$

On a :

γ la tension superficielle du solution(N/cm)

ρ : étant la masse volumique du solution (g/cm³)

r : le rayon du pipette 0.15cm

g: accélération gravitationnelle 981 cm/s²

III-5- Application numérique

-pour l'éthanol :

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.37 \times 981 \times 0.81 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 22.50 \text{ Dyne/cm}$$

-pour méthanol :

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.36 \times 981 \times 0.79 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 20.90 \text{ Dyne /cm}$$

-pour benzène :

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.40 \times 981 \times 0.88 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 26.20 \text{ Dyne /cm}$$

-pour toluène :

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.34 \times 981 \times 0.86 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 21.51 \text{ Dyne /cm}$$

-pour petro éther

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.36 \times 981 \times 0.65 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 16.26 \text{ Dyne /cm}$$

-Pour Diethyl éther:

$$\gamma = \frac{1}{2}(0.22 \times 981 \times 0.714 \times 0.15)$$

Donc :

$$\gamma = 11.55 \text{ Dyne /cm}$$

On résumer les résultats dans le tableau suivant:

Solutions	Température (C)	Tension superficielle en Théorique N/cm	Tension superficielle en pratique (Dyne/cm)
éthanol	29	22,27	22.50
méthanol	32	22,65	20.90
benzène	31	29	26.20
toluène	30	28,43	21.51
Pétrole éther	31	14.65	16.26
Diethyl éther	30	12.74	11.55

Tableau III-3 comparaison entre les valeurs de tension superficielle des solutions (théorique et pratique)

III-6- Résultats et discussion

Après la détermination de la tension superficielle par la méthode de l'ascension capillaire de quelques solutions, on observe la différence entre les valeurs γ . Cette différence est liée avec les valeurs de h , pour l'éthanol, la valeur de $h=0.37$ cm donne la valeur de $\gamma = 22.5$ dyne/cm et pour le méthanol, la valeur de $h=0.36$ cm donne la valeur de $\gamma = 20.90$ dyne/cm. On remarque que l'augmentation de la tension superficielle est liée avec l'augmentation de la masse moléculaire et en quelque sorte avec l'augmentation de la masse volumique. Le calcul de γ par la méthode d'ascension capillaire donne des valeurs plus proches que les valeurs théoriques de ces solutions, par conséquent, le calcul de la tension superficielle par la méthode de l'ascension capillaire donne des résultats réels avec des erreurs presque négligeables.

Conclusion générale

Dans ce travail on a étudié les calculs de la tension superficielle par la méthode de l'ascension capillaire des quelques solutions, après l'étude on a conclurai que cette méthode est donnée des résultats précises et on peut utilisée cette méthode dans la recherche scientifique. On considère que les résultats de cette méthode comme valeurs réels et de référence.