

SÉRIE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE APPROFONDIE



Volume 7

96 **Thermodynamique
des surfaces et
des systèmes capillaires**

Michel Soustelle

ISTE
editions

Table des matières

Avant-propos	11
Chapitre 1. Surfaces liquides	15
1.1. Description mécanique de l'interface entre un liquide et sa vapeur . . .	16
1.1.1. Modèles d'interface de Gibbs et de Young	16
1.1.2. Définition mécanique de la tension de surface du liquide	18
1.1.3. Influence de la courbure d'une surface. Loi de Laplace	19
1.2. Approche thermodynamique de l'interface liquide-vapeur	21
1.2.1. Fonctions potentielles	21
1.2.2. Fonctions d'état de surface	24
1.2.3. Equivalence entre tension de surface et énergie d'interface entre deux fluides.	25
1.2.4. Signe de l'énergie associée à la surface d'un liquide pur.	26
1.2.5. Etendue de l'aire de la surface d'un liquide	28
1.3. Influence de la température sur l'énergie de surface.	29
1.4. Chaleur latente superficielle	35
1.5. Capacité calorifique de surface	35
1.6. Influence de la pression sur la tension superficielle d'un liquide	36
1.7. Evaluation de l'énergie superficielle d'un liquide pur.	37
Chapitre 2. Interfaces liquides-solutions fluides	41
2.1. Concentrations superficielles et excès de surface	41
2.2. Thermodynamique des interfaces des systèmes polyconstitués liquide-fluide	45
2.2.1. Potentiel chimique complet d'un constituant dans une phase . . .	45

2.2.2. Potentiels chimiques et potentiels chimiques latéraux	48
2.2.3. Conditions d'équilibre d'un système capillaire	49
2.2.4. Relation de Gibbs-Duhem pour les phénomènes de surface	51
2.2.5. Adsorption et isotherme de Gibbs	51
2.3. Tension superficielle des solutions	54
2.3.1. Solutions parfaites	55
2.3.2. Solutions très diluées	57
2.4. Tension interfaciale entre deux liquides	59
2.5. Energie d'adhésion de deux liquides	60
2.6. Etalement d'un liquide sur un autre liquide	60
2.7. Exemple de modélisation microscopique des surfaces de solutions, le modèle de la monocouche pour les solutions strictement régulières.	63
2.7.1. Présentation du modèle	63
2.7.2. Potentiels chimiques des constituants de surface et de volume d'une solution strictement régulière.	65
2.7.3. Tension superficielle et composition de la couche superficielle d'une solution strictement régulière	68
2.7.4. Modèle de la monocouche et tension interfaciale entre deux solutions strictement régulières	69
2.7.5. Critique du modèle de la couche monomoléculaire	71
Chapitre 3. Surfaces des solides et interfaces	73
3.1. Tension superficielle et énergie superficielle des solides	73
3.2. Energie de surface d'un solide pur cristallisé, approche macroscopique.	75
3.3. Energie de surface dans un modèle mésoscopique.	76
3.4. Energie de surface efficace. Cristal de Wulff	78
3.5. Energie interfaciale entre deux solides	81
3.6. Interfaces solide-liquide purs	83
3.6.1. Etalement et angle de contact d'un liquide sur un solide	84
3.6.2. Travail d'adhésion entre un liquide et un solide	87
3.6.3. Surface solide au contact de deux liquides. Déplacement d'un liquide par un autre.	87
3.6.4. Conditions de stabilité des particules solides aux interfaces fluides.	89
3.7. Adsorption d'éléments d'une solution liquide par un solide	91
3.8. Phénomènes électrocapillaires.	93
3.8.1. Définition de l'électrocapillarité	93
3.8.2. Formule de Gibbs-Lippmann et formule de Lippmann	94

3.8.3. Obtention expérimentale de la courbe tension superficielle-potentiel électrique	96
3.8.4. Allure des courbes électrocapillaires.	97
3.8.5. Application de l'électrocapillarité à la détermination expérimentale des excès de surface.	100
Chapitre 4. Phases de petit volume	103
4.1. Loi de Laplace pour gouttes sphériques liquides	103
4.2. Similitude entre la thermodynamique d'un cristal de Wulff et celle d'une goutte liquide	104
4.3. Fonction caractéristique de Reiss	104
4.4. Enthalpie libre d'un liquide ou d'un solide pur sphérique de petit volume	108
4.5. Potentiel chimique d'un constituant d'une solution	109
4.6. Changements de phase des corps purs	110
4.6.1. Pression de vapeur saturante du liquide pur	110
4.6.2. Fusion d'un petit grain	113
4.7. Modification de la solubilité d'un solide due à la faible dimension de ses grains	115
4.8. Constante d'équilibre d'une réaction mettant en jeu des petits grains	117
4.9. Germination d'une phase condensée	119
4.9.1. Hypothèses du modèle de germination	120
4.9.2. Germination homogène au sein d'une phase fluide : approche de Volmer (1905)	122
4.9.3. Germination homogène au sein d'une phase solide	128
4.9.4. Germination primaire hétérogène à partir d'une phase fluide	128
4.9.4.1. Germination hétérogène d'un liquide à partir d'une vapeur	128
4.9.4.2. Germination hétérogène à partir d'un solide sur un autre solide	131
Chapitre 5. Tubes capillaires et films minces.	137
5.1. Comportement d'un liquide dans un espace capillaire.	137
5.2. Thermodynamique du ménisque cylindrique	138
5.2.1. Loi de Laplace pour le ménisque cylindrique	138
5.2.2. Ascension capillaire	139
5.2.2.1. Contact d'un liquide sur une paroi.	139
5.2.2.2. Loi de Jurin	141

5.2.3. Condensation capillaire	145
5.2.3.1. Condensation capillaire en milieu cylindrique.	145
5.2.3.2. Condensation capillaire entre deux plaques planes	146
5.3. Modélisation des interactions entre deux surfaces d'un matériau isolant	147
5.4. Films liquides minces	152
5.4.1. Pression de disjonction.	152
5.4.2. Formation d'un film par condensation.	154
5.4.3. Ascension d'un liquide le long d'une paroi.	156
5.4.4. Epaisseur minimale d'étalement	158
Chapitre 6. Adsorption physique des gaz par les solides	161
6.1. Formes expérimentales des isothermes d'adsorption physique	161
6.2. Energie potentielle d'une molécule gazeuse en présence de la surface d'un solide	162
6.2.1. Solide adsorbant isolant	162
6.2.2. Solide adsorbant conducteur électronique	165
6.3. Modèles thermodynamiques pour l'adsorption physique	168
6.3.1. Le modèle de Hill	168
6.3.1.1. Equation générale de l'équilibre dans le modèle de Hill	169
6.3.1.2. Equation de l'isostère dans le modèle de Hill	170
6.3.1.3. Equation de l'isotherme dans le modèle de Hill	171
6.3.1.4. Equation de l'isobare dans le modèle de Hill	172
6.3.2. Le modèle de Hill et Everett	172
6.3.2.1. Equation générale de l'équilibre	173
6.3.2.2. Equation de l'isotherme	174
6.3.2.3. Equation de l'isostère. Chaleur d'équilibre d'adsorption	174
6.3.3. Les chaleurs d'adsorption	175
6.4. Adsorption en monocouche	179
6.4.1. Distribution énergétique des molécules adsorbées.	179
6.4.2. Isothermes d'adsorption en monocouche mobile sans interaction	181
6.4.2.1. Modèle de Hill et Everett	181
6.4.2.2. Modèle de Hill	182
6.4.3. Isothermes d'adsorption en monocouche mobile avec interactions	183
6.4.4. Isothermes d'adsorption en monocouche localisée sans interaction	185
6.4.5. Isothermes d'adsorption en monocouche localisée avec interactions	186

6.5. Adsorption en multicouche	188
6.5.1. Isotherme de Brunauer, Emmet et Taylor (BET)	188
6.5.2. Modèle de la lame liquide de Frenkel, Halsey et Hill	193
6.5.3. Modèle du potentiel de Polanyi	194
6.6. Adsorption sur corps poreux	197
6.6.1. Processus de remplissage des pores	198
6.6.2. Forme de la courbe d'adsorption	199
6.6.3. Forme de la courbe d'évaporation, phénomène d'hystérésis.	200
6.6.4. Relation entre la forme des pores et celle de la boucle d'hystérésis	201
Chapitre 7. Adsorption chimique des gaz par les solides	205
7.1. Force chimique entre gaz et surface solide	205
7.1.1. Adsorption chimique sur les métaux	205
7.1.2. Adsorption chimique sur les semi-conducteurs	207
7.1.2.1. La méthode des modèles concrets	208
7.1.2.2. Le modèle des diagrammes de bandes	209
7.1.2.3. Le modèle des traits de valence	210
7.2. Adsorption physique et adsorption chimique	210
7.3. Isothermes d'adsorption et résultats expérimentaux	212
7.4. Modèle de Langmuir de l'équilibre de chimisorption	213
7.5. Adsorption dissociative et modèle de Langmuir	215
7.6. Chimisorption des mélanges de gaz dans le modèle de Langmuir.	216
7.7. Isothermes d'adsorption « non langmuiriennes ».	218
Annexe. Applications de l'adsorption physique à l'étude de l'aire et de la porosité des solides	221
Notations et symboles	233
Bibliographie	235
Index	237

La série *Thermodynamique chimique approfondie* présente l'ensemble des thèmes de la thermodynamique utiles à la chimie, aux matériaux, à l'électrochimie, aux phénomènes de surface et au génie des procédés.

Ce septième volume introduit en sept chapitres l'ensemble des phénomènes liés aux surfaces. Dans les systèmes capillaires, la surface tient une part importante et ses propriétés ne peuvent plus être négligées devant celles du volume. C'est le cas des surfaces de liquide, des interfaces entre deux solutions, des gouttelettes liquides ou des nano-solides, des tubes capillaires et de tous les phénomènes d'adsorption des gaz par les solides.

Cette intrusion de la thermodynamique dans l'espace des nano-phases se fait par la définition et la modélisation de fonctions thermodynamiques spécifiques.

L'auteur

Conseiller scientifique auprès de groupes industriels, Michel Soustelle, ingénieur INPG, agrégé de chimie, docteur ès sciences, est professeur émérite de l'École des mines de Saint-Etienne.

ISTE
editions

