

Série de TD N° 4

**Exercice 1**

Un film de molécules d'un tensioactif ayant une masse de  $1.5 \times 10^{-6} g$ , occupe une surface de  $235 cm^2$  à l'interface eau-vapeur. Il n'y a pratiquement pas d'interaction entre les molécules. Ce film a pour conséquence la réduction de la tension de surface d'une quantité  $0.32 dynes/cm$ , mesurée à  $20 C^\circ$ .

- Donner, avec démonstration, " l'équation d'état " qui régit le comportement de ces tensioactifs à la surface de l'eau.
- Déterminer la masse molaire de cette substance.

**Exercice 2**

Dans le cas de molécules simples, les interactions entre atomes sont modélisées au moyen du potentiel de **Lennard-Jones**. Pour une population de  $N$  particules, son expression en fonction de la distance  $r$  entre les deux noyaux atomiques est donnée par :

$$U_{LJ}(r) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4 \varepsilon_{i,j} \left[ \underbrace{\frac{a}{(r_{i,j})^{12}}}_{repulsion} - \underbrace{\frac{b}{(r_{i,j})^6}}_{attraction} \right] \quad (1)$$

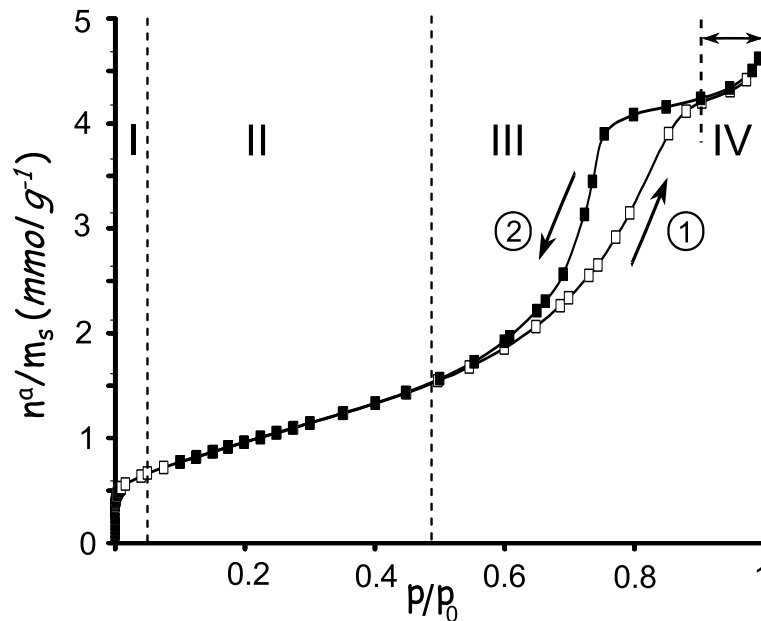
Avec,  $\varepsilon$  représente le minimum de l'énergie potentielle et les constantes  $a$  et  $b$  sont les distances intermoléculaires correspondant à  $\varepsilon$ , c'est-à-dire ( $U_{LJ} = 0$ ). À partir de cette relation, on déduit que la force d'attraction intramoléculaire (force de **Van der Waals**) qui dérive de ce potentiel d'interaction, varie en  $1/r^7$ . C'est donc une force qui agit à très courte portée. Néanmoins, cette force d'attraction est diminuée par un terme qui tiens compte d'une interaction répulsive qui est due au chevauchement des nuages électroniques pour les faibles distances de contact.

1. Tracer l'allure de  $U_{LJ} = f(r)$  pour  $N = 2$  et identifier les termes répulsif et attractif.
2. Déterminer la distance d'équilibre.
3. Calculer la force générée par ce potentiel.
4. Déterminer dans quel cas cette force est maximale.
5. Calculer sa valeur.

On donne :  $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{2,1} = 0.11 eV$ ,  $b/a = (3.62 A^\circ)^6$ .

### Exercice 3

Les résultats de l'isotherme d'adsorption-désorption du  $N_2$  à 77 K observés pour une poudre nanométrique d'oxyde de silicium sont représentés graphiquement par :



1. Décrire les types d'interactions qui régissent la physisorption et la chimisorption.
2. Donner le type de l'isotherme présentée dans la figure ci-dessus. Quels sont les autres types ?
3. Décrire les mécanismes d'adsorption se produisant dans les régions I, II, III et IV. Commenter les flèches 1 et 2 ? Expliquer l'origine de l'existence de ces deux chemins.
4. Rappeler les hypothèses simplificatrices sur lesquelles sont basés les modèles de Langmuir, de BET et de Freundlich.
5. Calculer, au moyen de la méthode BET, la surface spécifique du solide adsorbant en exploitant les données ci-dessous (page 3).

### Exercice 4

L'adsorption, par chromatographie inverse, du chloroforme gazeux par deux solides adsorbants  $Sa$  et  $Sb$ , à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a générée les résultats suivants :

$Q_a$ (mmol/g)	0.205	0.306	0.353	0.357	0.360
$Q_b$ (mmol/g)	0.206	0.306	0.350	0.521	0.827
$P$ (mmHg)	25	50	100	200	300

1. Tracer les isothermes  $Q_a = f(P)$  et  $Q_b = f(P)$ . En déduire la distribution des pores des deux solides.
2. Quels sont les modèles qui régissent ces deux isothermes. Interpréter tous les paramètres présents dans ces modèles.
3. Déterminer la surface spécifique des deux solides sachant que  $\sigma_{CHCl_3} = 40\text{ } \text{\AA}^2$

Données relatives à la question 5 de l'exercice 3 :

$P/P_0$	$V_{ad} (cm^3/g) CNTP$
0.01	18.70
0.04	21.90
0.05	22.88
0.07	25.06
0.10	27.14
0.12	29.05
0.15	30.95
0.17	32.60
0.20	34.38
0.22	36.19
0.24	38.00
0.27	39.75
0.30	41.60
0.35	45.27
0.40	48.70
0.45	52.90
0.50	57.30

On rappelle le modèle décrivant l'isotherme de BET :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} \times x + \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

Avec,  $x$  exprime une pression relative  $P/P_0$ .