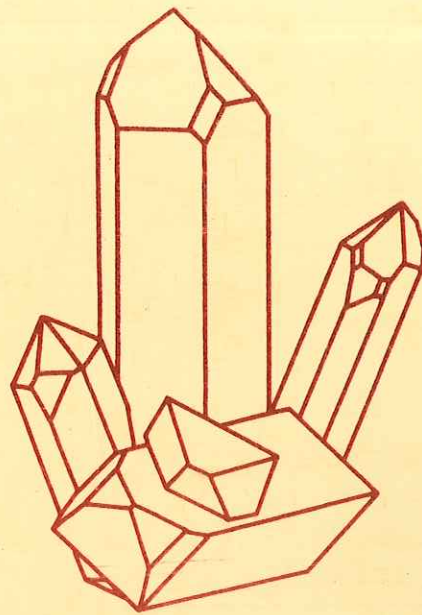


Les surfaces des solides minéraux

Ouvrage collectif sous la direction de
V.Gabis et M.Lagache

VOLUME 1



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

**LES SURFACES
DES SOLIDES MINÉRAUX**

ouvrage collectif sous la direction de

V. GABIS et M. LAGACHE

Volume 1

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE

© - Société française de Minéralogie et de Cristallographie
Paris, 1982
I S B N - 2-903589-02-X

Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Tour 16, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

AVANT-PROPOS

La Société française de Minéralogie et de Cristallographie a organisé, en automne 1980, une Ecole à Aussois, consacrée à l'étude des phénomènes physico-chimiques qui se produisent sur les surfaces des solides minéraux en présence de vapeurs ou de solutions aqueuses. Cet ouvrage constitue le recueil de tous les cours donnés à cette occasion et offre donc la possibilité à tout chercheur, enseignant ou étudiant peu familier de ces questions, de faire le tour du sujet.

Le premier volume est principalement consacré à la chimie-physique des phénomènes de surface. Le second volume est davantage orienté vers les applications. Il présente aussi quelques méthodes importantes d'étude des surfaces.

Sans nul doute le sujet est immense, et ne peut pas être traité entièrement dans un ouvrage comme celui-ci. Aussi bien s'agit-il ici d'une introduction destinée à appréhender les principaux aspects structuraux, thermodynamiques et cinétiques des interactions entre la surface d'un solide minéral et le milieu gazeux ou liquide à son contact. De manière délibérée, la catalyse n'a pas été abordée car de nombreux ouvrages lui ont déjà été consacrés. Pour les mêmes raisons, les propriétés électroniques des surfaces n'ont pas été traitées. En revanche, l'accent a été mis sur les phénomènes d'adsorption et sur les échanges chimiques qui se déroulent aux interfaces solide-liquide. La structure des adsorbats a été également étudiée en détail. Les méthodes essentielles pour décrire et analyser les surfaces minérales ont été également présentées.

Tel qu'il se présente, cet ouvrage constitue donc un document de travail pour tous ceux qui étudient la réactivité des matériaux minéraux. Et à tous ceux qui se souviennent que les réactions procèdent toujours par la surface, il apporte la description des tout premiers stades de transformation d'un matériau placé dans un environnement nouveau.

Rappelons, enfin, que cet ouvrage est une oeuvre collective qui doit beaucoup aux collaborations dévouées et efficaces de Mme C. BALTZINGER (Metz), et MM. R. BOISTELLE (Marseille), C. BURGGRAF (Strasbourg), R. CADORET (Clermont-Ferrand), J.M. CASES (Nancy), R. COUSANDIER (Strasbourg), J.J. FRIPIAT (Orléans), Y. LARHER (Gif), R. LEDRED (Mulhouse), E. LELAY (Marseille), J. OUDAR (Paris), H. SIMON (Mulhouse), J.C. TOURAY (Orléans), H. VAN DAMME (Orléans) et R. WEY (Mulhouse). Que tous ces auteurs soient ici profondément remerciés, ainsi que ceux qui ont contribué à la réalisation technique du manuscrit et le personnel de l'imprimerie de l'U.E.R. Sciences fondamentales et appliquées de l'Université d'Orléans.

V. GABIS et M. LAGACHE.

LISTE DES AUTEURS

- Prof. Christiane BALTZINGER, Université de Metz, Laboratoire de Métallurgie structurale, île du Saulcy, 57000 METZ.
- Dr. Roland BOISTELLE, Centre de Recherches sur les mécanismes de la croissance cristalline, Campus Luminy, case 913, 13288 MARSEILLE CEDEX 2.
- Prof. Charles BURGGRAF, Université Louis Pasteur, Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, 1 rue Blessig, 67000 STRASBOURG.
- Prof. Robert CADORET, Université de Clermont-Ferrand II, Laboratoire de Cristallographie, B.P. 45, 63170 AUBIERE.
- Dr. Jean-Maurice CASES, Ecole nationale supérieure de Géologie de Nancy, Centre de Valorisation des Minerais, B.P. 452, 54001 NANCY.
- Dr. Roland COUSANDIER, Université Louis Pasteur, Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, 1 rue Biessig, 67000 STRASBOURG.
- Prof. Jean-José FRIPIAT, Centre de recherche sur les solides à organisation cristalline imparfaite, C.N.R.S., rue de la Férolierie, 45045 ORLEANS CEDEX.
- Dr. Yves LARHER, Département de Chimie moléculaire, Centre d'Etudes nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 GIF SUR YVETTE.
- Prof. Ronan LE DRED, Laboratoire de Chimie minérale générale, Ecole nationale supérieure de Chimie de Mulhouse, 3 rue A. Werner, 68093 MULHOUSE CEDEX.
- Prof. Guy LELAY, Centre de Recherches sur les mécanismes de la croissance cristalline, Campus Luminy, Case 913, 13288 MARSEILLE CEDEX 2.
- Prof. Jacques OUDAR, Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, Ecole nationale supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 PARIS CEDEX 05.
- Prof. Hubert SIMON, Laboratoire de recherche sur la physico-chimie des interfaces, Ecole nationale supérieure de Chimie de Mulhouse, 3 rue A. Werner, 68093 MULHOUSE CEDEX.
- Prof. Jean-Claude TOURAY, Université d'Orléans, Ressources et Matériaux minéraux, 45045 ORLEANS CEDEX.
- Dr. Henri VAN DAMME, Centre de recherche sur les solides à organisation cristalline imparfaite, C.N.R.S., rue de la Férolierie, 45045 ORLEANS CEDEX.
- Prof. Raymond WEY, Laboratoire de Chimie minérale générale, Ecole nationale supérieure de Chimie de Mulhouse, 3 rue A. Werner, 68093 MULHOUSE CEDEX.

*

SOMMAIRE

	Page
Chapitre I - La structure des surfaces propres par G. LELAY	1
Chapitre II - Introduction à la thermodynamique des surfaces par Y. LARHER	73
Chapitre III - L'adsorption par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT	107
Chapitre IV - Les monocouches physisorbées sur des faces cristal- lines simples : structure et transitions de phases par Y. LARHER	181
Chapitre V - Equilibres d'adsorption et désagrégation de surface par J. OUDAR	209
Chapitre VI - Structures des couches d'adsorption par J. OUDAR	241
Chapitre VII - La double couche électrique et l'échange d'ions par R. WEY	257
Chapitre VIII - L'échange d'ions par R. LE DRED	295
Chapitre IX - La mouillabilité par H. SIMON	355
Chapitre X - Aspects fondamentaux de la croissance des cristaux en solution par R. BOISTELLE	397
Chapitre XI - Croissance par transport en phase vapeur par R. CADORET	447
Chapitre XII - Quelques aspects de l'étude de la dissolution des solides minéraux par J.C. TOURAY	485
Chapitre XIII - Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide- liquide : thermodynamique et influence de l'hétéro- généité des adsorbants par J.M. CASES	509
Chapitre XIV - Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des surfaces et des phases adsorbées par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT	549
Chapitre XV - Méthodes d'étude des surfaces par C. BALTZINGER, R. COUSANDIER et C. BURGGRAF	595
A - Etude de l'arrangement des atomes en surface	
B - Etude de la composition en surface	

Table des matières

CHAPITRE I

LA STRUCTURE DES SURFACE PROPRES

par G. LELAY

(texte rédigé par C. Burggraf)

LA STRUCTURE DE SURFACES PROPRES

G. LELAY

I - LES SURFACES PROPRES

I- 1 - SURFACE.

On peut se représenter la surface d'un solide monocristallin à partir de la fracture du matériau volumique le long d'un plan cristallographique comme l'indique la figure I-1.

- En fait toute surface sépare deux milieux et serait donc plutôt un interface.

- Nous ne considérerons dans ce cours, sauf au chapitre V que des surfaces propres sous ultra-vide.

- En effet, créer une surface revient à rompre des liaisons avec des atomes voisins et laisse des valences plus ou moins non saturées. On conçoit donc, qu'il y ait de fortes tendances à une interaction chimique avec notamment des molécules du gaz ambiant, ou encore qu'une modification de la densité et/ou de la population des états électroniques dans la région de surface puisse entraîner des phénomènes de réorganisation structurale de la surface "idéale" (Fig. I-1a) tels que les phénomènes de relaxation (Fig. I-1b) ou de reconstruction (Fig. I-1c).

- Ceci a bien entendu des conséquences importantes tant en catalyse qu'en électronique par exemple.

- Par "surface" d'un substrat monocristallin nous entendrons en fait la région qui s'étend du plan le plus externe exposé, au plan où l'on retrouve toutes les propriétés volumiques. Nous verrons par la suite que cette région de surface s'étend typiquement au maximum sur quelques couches atomiques.

- Le plan de surface exposé contenant de l'ordre de 10^{15} atomes par cm^2 on voit que la région de surface ne contient qu'une petite quantité de matière : environ 10^{-9} mole. On conçoit donc que l'on ne puisse habituellement obtenir une analyse chimique de la surface avec une précision aussi grande que dans le volume. Ainsi, usuellement on

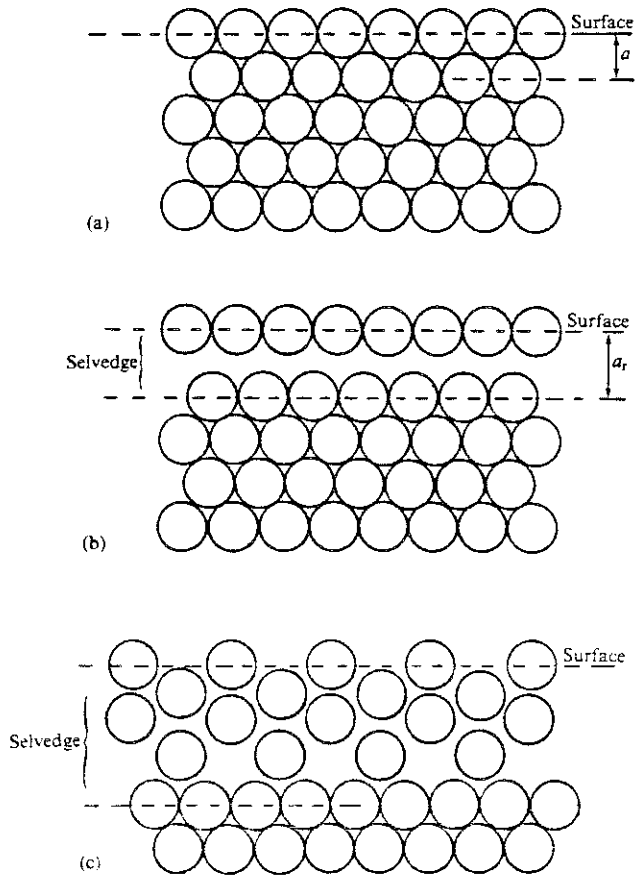


Fig. I-1

Positions atomiques à la surface d'un solide monocristallin.

a) Surface "idéale" correspondant à l'exposition d'un plan volumique

b) Relaxation vers l'extérieur du plan de surface

c) Reconstruction (hypothétique) des quatre derniers plans (d'après la Réf. O₃).

considérera qu'une surface sera "propre" à la limite de détection des espèces chimiques donnée par la méthode d'analyse la plus répandue et pratique: la spectroscopie Auger (voir § I-3). Cette limite se situe pour des impuretés diluées situées dans le plan de surface à quelques millièmes (par opposition au ppm en volume).

- Pour créer une surface il faut fournir une certaine énergie et l'on définit l'énergie (spécifique) de surface comme le travail nécessaire pour cliver réversiblement un solide volumique le long d'un plan cristallographique considéré.

Ou encore, créer une surface S_j dans la direction j nécessite une énergie spécifique de surface.

$$\sigma_j = \left(\frac{\delta G}{\delta S_j} \right)_{T,P,n,S_i}$$

T	température
P	pression
G	enthalpie libre de Gibbs du système

le nombre de particules n et les autres surfaces S_i du cristal si elles existent étant maintenues fixes.

Il est clair qu'une structure d'équilibre de surface correspond à une énergie minimale. En particulier, ce sont les σ_j 's (leur anisotropie) qui déterminent la forme d'équilibre d'un cristal selon le théorème de Wulff (cf. Cours LAHRER). Nous verrons néanmoins que l'on peut rencontrer des structures de surfaces propres métastables. (cf. § IV).

- 2 - OBTENTION DE SURFACES PROPRES

Une surface propre est très réactive vis à vis des gaz extérieurs. Il faut donc réduire au minimum le nombre des molécules qui peuvent venir se fixer à la surface ou au contraire sous l'effet du choc arracher une espèce préalablement adsorbée.

Le nombre de particules $\dot{n} = \frac{dn}{dt}$ qui frappent 1 cm^2 de surface par seconde est donné par la théorie cinétique des gaz :

$$(1) \quad \dot{n} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \text{où } n \text{ désigne le nombre de molécules de gaz par } \text{cm}^3 \text{ et } \bar{v} \text{ leur vitesse thermique}$$

$$\text{soit } (2) \quad \dot{n} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

R constante des gaz parfaits
 T température
 M masse moléculaire
 P pression du gaz en Torr (1 Torr \rightarrow 1 mm de mercure)

à titre d'exemple pour l'azote M = 28 T = 300°K

$$\dot{n} = 10^6 P \quad \text{monocouche s}^{-1}$$

en prenant pour capacité moyenne d'une monocouche $3 \cdot 10^{14}$ molécules cm^{-2} .

En clair, ceci signifie qu'à 10^{-6} Torr (vide classique) le nombre de molécules nécessaire pour former une monocouche est disponible chaque seconde. D'où l'unité d'exposition couramment utilisée : le Langmuir où 1 L \rightarrow 10^{-6} Torr.s

Le temps réel τ pour saturer la monocouche dépend ensuite du coefficient de collage s c'est-à-dire de la probabilité qu'a une molécule incidente d'être adsorbée

$$\tau = \frac{1}{\dot{n} \cdot s} = \frac{10^{-6}}{s \cdot P}$$

s étant souvent voisin de 1, pour avoir une valeur de τ de quelques heures (le temps de réaliser une expérience sur une surface "propre") il faut une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-10} Torr (ultra-vide).

- On sait produire aisément l'ultra-vide dans des enceintes généralement en acier inoxydable, étuvées à environ 400°C pour réduire au maximum le dégazage des parois. Le vide est produit soit par des pompes ioniques couplées à des pompes à sublimation de titane, soit par des pompes turbomoléculaires. On peut également utiliser des cryopompes (He liquide). Le pompage primaire est obtenu généralement à l'aide de pompes à sorption (zéolites). Le vide limite atteint peut être de quelques 10^{-11} Torr. La mesure de la pression est faite généralement à l'aide de jauges à ionisation du type Bayard-Alpert. L'analyse de la composition du gaz résiduel devant être faite au spectromètre de masse (quadrupoles).

- La préparation de surfaces propres (sous ultra-vide) est réalisée de diverses façons selon les cas

- i - des surfaces propres microscopiques contenant 10^3 à 10^5 atomes sont obtenues à l'extrémité de fines pointes en FEM et FIM (cf. § I-3) par nettoyage en désorption de champ

- ii - les surfaces macroscopiques d'aire importante (de l'ordre du cm^2) peuvent être préparées

a) dans le cas le plus favorable par clivage in-situ mais la technique est limitée à l'obtention de certaines surfaces pour quelques matériaux;

b) par traitement à haute température (se méfier des possibilités de ségrégation d'impuretés volumiques à la surface);

c) par des réactions chimiques en surface: exemple oxydation du carbone ou du soufre à la surface des métaux;

d) par la préparation de films évaporés, mais attention au contrôle des impuretés et difficulté souvent à obtenir des films monocristallins;

e) par bombardement ionique (canon à ion Ar^+) conduisant à une abrasion de la surface suivi de recuit (divers cycles) pour éviter une perturbation trop grande de la surface.

- 3 - CARACTERISATION

Une description des propriétés de surface suppose que l'on réponde aux questions suivantes :

- i. Quelles sont les espèces atomiques présentes à la surface ?
- ii. Quel est leur arrangement ?
- iii. Quelle est la distribution des électrons de valence ?
- iv. Quels sont les déplacements atomiques ?

Différentes mesures expérimentales sont appropriées à chaque réponse :

→ La diffraction d'électrons lents (DEL) convient le mieux pour la détermination de la géométrie des surfaces macroscopiques.

→ La diffusion inélastique conduit à la détermination des relations de dispersion des branches de surface des spectres d'excitation électronique des solides.

→ Les spectroscopies d'excitation de niveaux de coeur et d'émission sont appropriés à l'identification des espèces adsorbées présentes à la surface.

Selon DUKE (E_1) les critères à remplir par les différentes techniques doivent être :

- i- sensibilité à la surface
- ii- complétude et quantitativité
- iii- convenance
- iv- non destructivité

- I - impose que la particule incidente (in) ou de sortie (out) utilisée au cours d'expériences de diffusion ou d'émission interagisse fortement avec la surface. Ainsi des électrons de faible énergie $E < 500$ eV, des atomes "thermiques" i.e. $E \sim 0,1$ eV et des ions lents i.e. $E < 500$ keV sont de bonnes sondes des propriétés de surface. Cependant il faut coupler la forte interaction avec la non destructibilité ce qui favorise en général les électrons et les photons.

Notons que l'impératif de sensibilité de surface est très contraignant et demande l'analyse soignée des phénomènes physiques qui interviennent quand une particule (électron, proton, atome, ion) interagit avec la matière condensée. En effet, l'interprétation des mesures de section efficace est compliquée par les effets des collisions inélastiques, de multidiffraction et pour les ions de neutralisation.

Si l'interaction particule solide était si faible que l'on puisse négliger ces effets alors les expériences réalisées mesureraient plutôt des propriétés de volume que de surface ce qui est typiquement le cas avec des rayons X.

Un examen de l'échelle des distances de différents phénomènes physiques permettra de préciser ceux qui seront sensibles aux propriétés de surface.

→ Les radiations électromagnétiques pénètrent sur des distances de l'ordre de 10^4 \AA pour des fréquences correspondant au visible ou plus élevées.

+ Des champs électriques statiques pénètrent sur $1-10 \text{ \AA}$ pour les métaux, $10^3 - 10^6 \text{ \AA}$ pour les semi-conducteurs ou les isolants.

+ Des électrons lents $10 \text{ eV} \leq E \leq 10^3 \text{ eV}$ ont des libres parcours moyens de 2 à 10 Å environ.

+ Des atomes de faible énergie $E \leq 10 \text{ eV}$ ne pénètrent pas la surface.

L'utilisation de ces différents phénomènes conduit à des techniques variées qui reposent sur l'utilisation de sondes appropriées qui peuvent être des flux de particules: électrons, ions, neutres, photons, voire des neutrons si l'on dispose de grandes aires spécifiques, des champs électriques ou magnétiques ou bien encore la température ou des ondes acoustiques de surface.

A l'exception des champs magnétiques toutes ces sondes donnent lieu à l'émission de particules: électrons, photons, ions ou neutres selon le cas. En analysant la particule émise on peut rechercher quatre types d'information :

- i identification de la particule
- ii distribution spatiale
- iii distribution énergétique
- iv nombre

Suivant CZANDERNA (Ref. 0_g) nous pouvons donner une classification des principales méthodes d'analyse des surfaces à partir du choix de la sonde utilisée (in) pour produire des particules émises (out) détectables.

A) Température + neutres (out) $\begin{cases} \text{Désorption flash} \\ \text{Désorption isotherme} \end{cases}$

Méthode très simple à mettre en oeuvre mais pas si simple à interpréter.

Principe : désorption des espèces physi-ou chimisorbées sous l'effet de la température, c'est donc une méthode cinétique; les grandeurs mesurées i.e. énergie d'activation de désorption, fréquence de désorption sont des grandeurs cinétiques; on ne peut remonter à des grandeurs plus fondamentales (e.g. thermodynamiques) que par l'intermédiaire de modèles souvent compliqués.

La vitesse de désorption des espèces adsorbées sera fonction de l'énergie de liaison, d'un facteur de fréquence de l'ordre de la cinétique et de la vitesse de montée en température.

On utilise en général une équation cinétique globale: équation de Wigner donnant le flux de désorption mais qui ne dit rien sur les mécanismes, d'où la nécessité de développer des modèles spécifiques pour en savoir plus

$$-\frac{dN}{dt} = \nu(N) \cdot N^x(t) \exp - \{E_{des}(N) / k T(t)\}$$

où N désigne le nombre des espèces adsorbées par cm^2 , x l'ordre de la cinétique, $\nu(N)$ le terme de fréquence, E_{des} l'énergie d'activation de désorption, k la constante de Boltzman, T la température, t le temps.

En général les espèces désorbées sont neutres, on les détecte donc avec les techniques de détection des neutres

- spectro de masse et mesure de $\dot{N}(t)$: thermo-désorption (en anglais TDS thermal desorption spectroscopy)
- spectroscopie Auger et mesure de N(t) notamment en désorption isotherme.

B) Electrons in

C'est la sonde la plus utilisée car il est facile avec des canons à électrons d'obtenir des faisceaux d'électrons d'énergie contrôlée et de densité connue. Avec une sonde électronique on peut engendrer quatre types de particules donnant lieu aux différentes spectroscopies indiquées sur la Figure I-2.

B-1 Electrons out

→ On analyse le plus souvent des électrons out car la détection des électrons est relativement simple. Analysant des électrons, on peut mesurer le nombre d'électrons émis, leur distribution énergétique, leur distribution spatiale.

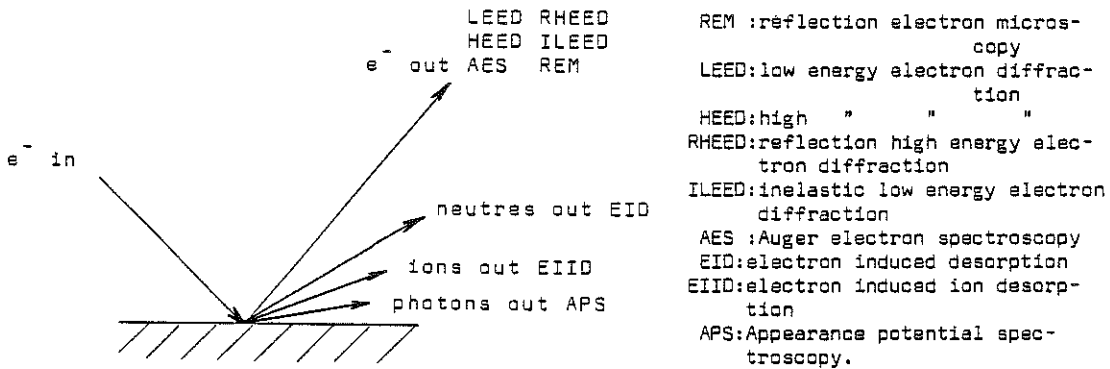


Figure I-2 Schéma illustrant différentes techniques utilisant une sonde électronique.

- Si l'on détecte les primaires réfléchis (en repoussant les électrons ayant perdu de l'énergie par des potentiels répulsifs adéquats) et si l'on considère leur distribution spatiale on a la technique LEED (DEL : diffraction d'électrons lents) qui sera discutée en détail dans le cours de BURGGRAF.

Intérêt : + visualisation directe du réseau réciproque de surface (périodicité)

+ détermination de la structure de la surface (dans des cas simples(!) par analyse des intensités diffractées.

En RHEED : diffraction d'électrons rapides (DER) en incidence rasante (faible pénétration) on obtient le réseau réciproque de surface dans un azimuth donné.

Intérêt particulier : détermination du mode de croissance in-situ d'un dépôt sur un substrat : Epitaxie. Un nouveau développement récent de la technique permet d'obtenir en REM (microscopie par réflexion) une image de la surface avec une excellente résolution et notamment la visualisation directe de phases bidimensionnelles (cf. § IV-3 et V-2) adsorbées.

Les techniques précédentes renseignent essentiellement sur la périodicité des structures de surface. On a affaire essentiellement aux électrons primaires réfléchis élastiquement ou quasi élastiquement.

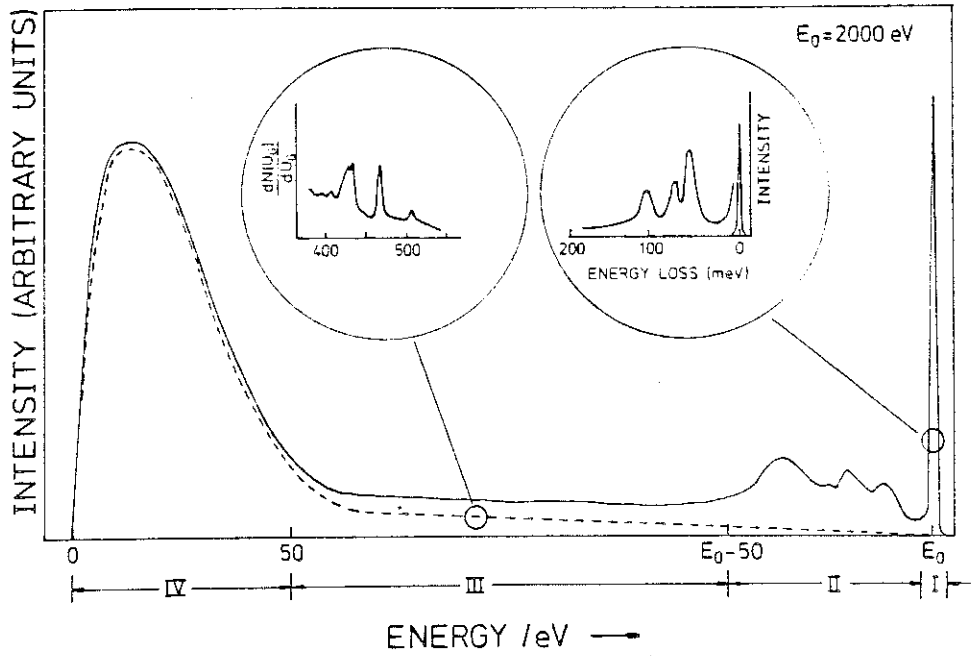


Fig. I-3

Spectre des électrons inélastiques. La distribution angulaire des différentes contributions est très différente. Les intensités relatives dépendent donc de l'angle d'acceptance. En insert on montre les transitions Auger et les pertes par excitation de phonons (d'après O_5).

Mais de nombreuses autres techniques utilisent des électrons diffusés inélastiquement ou des électrons secondaires. La figure I-3 donne l'allure du spectre des électrons émis par un solide soumis à une irradiation d'électrons de 2 KeV. Des électrons de différentes origines sont observés dans quatre régions distinctes.

- i - Région I : pic élastique des électrons diffractés élastiquement contenant l'information sur la structure de surface comme souligné plus haut; des pertes d'énergie de l'ordre du meV dues à l'excitation de phonons sont résolues avec des spectromètres à haute résolution.

- ii - Région II: pertes d'énergie caractéristiques dues à des excitations électroniques (e.g. plasmons) et des pertes par ionisation.

- iii - Région III et IV : la ligne en pointillé correspond aux secondaires dont la plupart, surtout ceux contenus dans la large bosse à basse énergie (IV), résulte d'un processus en cascade et sont donc de peu d'intérêt analytique sinon en microscopie à balayage. Les secondaires engendrés par un processus Auger, dont le principe est indiqué à la figure I-4 sont indiqués en médaillon figure I-3. Ils donnent lieu à la principale méthode d'analyse chimique des surfaces: la spectroscopie AUGER décrite en détail dans le cours de BURGGRAF, nous n'en donnons donc ici que les bases.

Un électron incident d'énergie suffisante peut arracher un électron de coeur d'un atome. L'état excité de l'atome peut se relaxer jusqu'à l'état fondamental par divers chemins possibles. L'un de ceux-ci consiste en ce qu'un électron d'un niveau plus élevé comble le trou du niveau précédent. L'énergie libérée peut être émise sous forme de photon donnant lieu à l'émission X habituelle caractéristique. Il est également possible que l'énergie d'excès soit transmise à un autre des électrons d'un niveau supérieur de l'atome qui a alors assez d'énergie pour quitter l'atome. Son énergie cinétique est alors déterminée uniquement par la différence d'énergie des niveaux précédents.

L'analyse énergétique de ces électrons AUGER permet ainsi une identification chimique de la même façon qu'une analyse du rayonnement X caractéristique émis, mais toutefois avec une beaucoup plus grande sensibilité de surface du fait de la faible profondeur

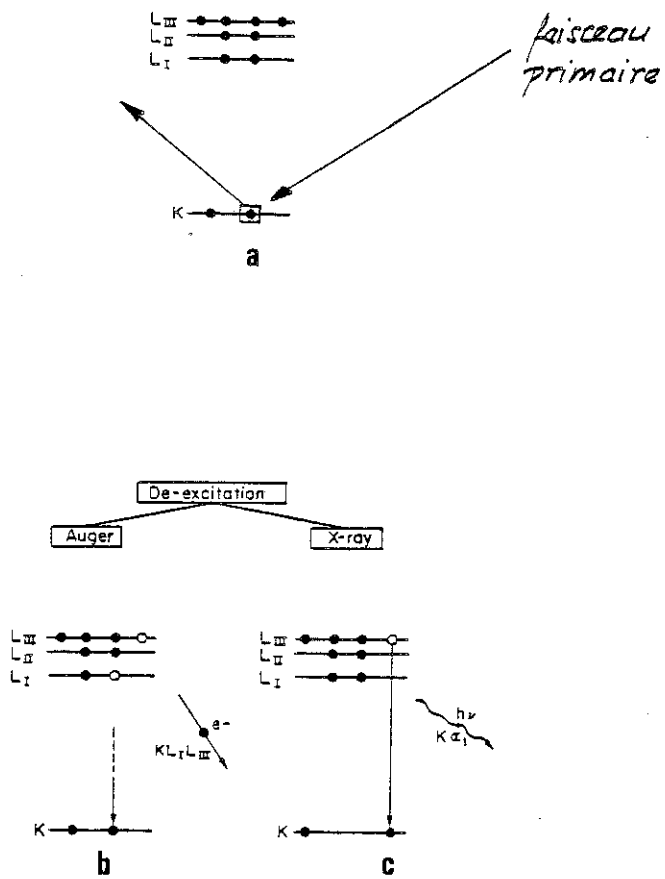


Fig. I-4 Excitation d'un atome et processus de désexcitation.

a) Création d'une lacune au niveau K

b) Processus de désexcitation non radiatif: émission Auger

c) Processus de désexcitation radiatif: émission X

d'échappement des électrons.

En spectroscopie de pertes d'énergie (ELS energy loss spectroscopy) on fait une analyse énergétique des électrons ayant subi des collisions inélastiques. A l'aide de spectromètres à haute résolution on peut en particulier étudier des vibrations de surface et par ce biais déterminer indirectement le site d'adsorption d'une espèce adsorbée par exemple.

C) Photons in

Grâce au développement de sources intenses: Laser et rayonnement synchrotron, l'utilisation de photons comme sonde est en plein essor. Les problèmes abordés sont très différents selon la gamme de longueur d'onde. Les techniques se distinguent également selon la particule émise analysée (voir Figure I-5).

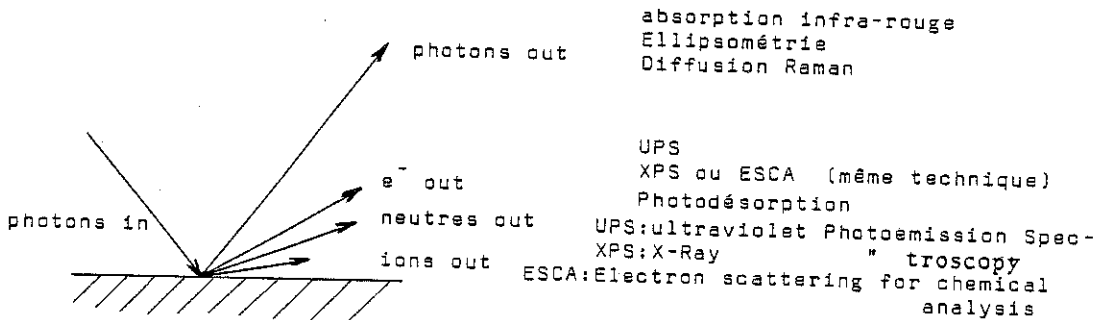


Figure I-5. Schéma illustrant différentes techniques utilisant des photons comme sonde.

C-1 Photons out.

On peut distinguer quatre régions de longueur d'onde: infra-rouge, visible, ultra-violet et Rayons X. Des photons de longueur d'onde dans l'une ou l'autre de ces régions donnent des informations sur des aspects très différents de la surface.

- I- Photons IR : Ils interagissent avec la monocouche de la surface et sont capables d'exciter des états vibratoires pour des espèces adsorbées actives en IR. Cette restriction et la faiblesse des signaux en surface privilégient la méthode de spectroscopie des pertes d'énergie caractéristiques à haute résolution décrite plus haut.

- II - Photons visibles : Une ancienne technique, connue depuis fort longtemps des opticiens, l'Ellipsométrie, est utilisée avec un regain d'intérêt par les expérimentateurs des surfaces et des interfaces. En effet, c'est la seule technique qui permette d'expérimenter dans des conditions réelles -par exemple en présence de réactifs gazeux ou même liquides.

En ellipsométrie un faisceau de lumière parallèle et monochromatique, polarisé rectilignement et à 45° du plan d'incidence, illumine le plan de surface du substrat. A la réflexion son état de polarisation est modifié. Sur un substrat parfaitement transparent et propre, la lumière réfléchie reste polarisée linéairement. De façon plus générale, si le substrat est absorbant ou opaque, la polarisation de la lumière réfléchie est elliptique; on la caractérise par son ellipticité γ et son azimuth α . Ces deux grandeurs sont reliées au déphasage Δ et à l'amplitude Ψ des composantes normale et tangentielle de l'onde réfléchie. Sur un substrat transparent ou opaque Δ varie notablement et Ψ reste pratiquement constant si l'on adsorbe une espèce non absorbante. Dans le cas contraire Δ et Ψ varient tous deux.

La méthode est très sensible et permet de détecter des espèces adsorbées correspondant à des taux de recouvrement nettement inférieurs à 10^{-2} . Nous verrons ultérieurement (§ V-1) une application intéressante de cette technique.

C-2 Electrons out : Spectroscopies de photoélectrons.

Le processus photons in \rightarrow électrons out est évidemment l'effet photoélectrique bien connu. On a essentiellement deux spectroscopies: XPS avec des photons X d'énergie de l'ordre du keV et UPS avec des photons ultra-violetts d'énergie 10 eV - 40 eV.

Principe : Les électrons sont libérés de leurs états liés d'énergie E_b par interaction avec le rayonnement et l'on mesure leur énergie cinétique donnée par

$$E_c = h\nu - E_b$$

où $h\nu$ est l'énergie connue de la radiation incidente, et éventuellement leur distribution spatiale (photoémission angulaire). La profondeur d'information en UPS est de l'ordre de 5-10 Å alors qu'elle est de l'ordre de 20-30 Å en XPS qui est donc moins sensible à la surface.

En principe, les applications suivantes sont possibles :

- i - analyse chimique de la surface en XPS grâce à la détermination des énergies de liaison des électrons de coeur;
- ii - information sur la charge atomique à partir des "déplacements chimiques" des énergies de liaison des électrons de coeur;
- iii - détermination de la densité d'état des électrons de valence en UPS.

Notons cependant qu'en XPS l'analyse chimique (ESCA) est moins sensible qu'en spectroscopie AUGER et que de plus la résolution (~1 eV) est nettement moins bonne du fait de la largeur de raie de la source X. Par contre, l'interprétation des déplacements chimiques est plus simple qu'en spectroscopie AUGER où l'on a affaire à un processus à deux électrons.

En UPS on peut obtenir d'excellentes résolutions 10-50 meV et par exemple donc étudier des états vibratoires. Grâce à l'utilisation de sources de rayonnement synchrotron suffisamment intenses pour permettre de faire de la photoémission résolue angulairement, cette technique est en plein essor.

D) Ions in

Compte tenu de la masse des ions, l'échange d'énergie cinétique peut être considérable, il est donc essentiel de s'assurer, quand on utilise des sondes ioniques que la surface n'est pas détruite avant d'obtenir l'information recherchée.

La figure I-6 indique quelles sont les techniques principales.

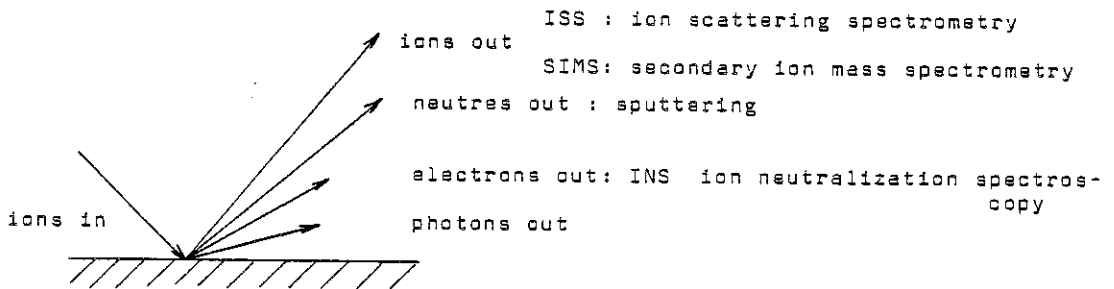


Figure I-6. Schéma illustrant des techniques utilisant des sondes ioniques.

D-1 Ions out

Une sonde ionique peut donner des ions primaires réfléchis ainsi que des ions secondaires positifs ou négatifs.

En ISS on analyse en énergie les primaires réfléchis

En SIMS on utilise un spectro de masse (quadrupole) pour analyser avec une très grande sensibilité (10^{-7}) les ions secondaires émis; l'inconvénient de la méthode est qu'elle est destructive, toutefois on peut faire du balayage ainsi qu'une analyse en profondeur (depth profiling).

D-2 Neutres out

Sputtering : technique utilisée pour nettoyer in-situ les surfaces par abrasion (cf. § I-2).

D-3 Electrons out.

En INS on utilise des ions de faible énergie: quand l'ion approche de la surface il est neutralisé et l'énergie de neutralisation peut être transférée à un électron en surface qui peut être alors émis et que l'on peut analyser en énergie. La méthode est intéressante mais moins pratique qu'avec des sondes à électrons ou à photons.

E) Neutres in → neutres out.

La seule technique est la diffraction d'atomes. Elle a été peu utilisée du fait de la difficulté à obtenir des faisceaux bien contrôlés d'atomes. Mais cette difficulté surmontée, cette méthode peut s'avérer sans doute très prometteuse notamment pour l'étude des surfaces reconstruites à grande maille comme par exemple Si(111) 7 x 7 (cf. Réf. A₈). L'intérêt principal de la diffraction d'atomes provient de ce que les atomes ne pénètrent pas et le processus de diffraction, que l'on peut analyser assez simplement en terme de collision, est dû uniquement à la toute dernière couche atomique.

F) Champs électriques et magnétiques in.

Les champs considérés ici sont continus ou ne varient que très lentement comparativement aux radiations électromagnétiques.

F-1 Champs électriques et magnétiques out.

Signalons ici les techniques bien connues employées en volume de résonance magnétique nucléaire et de résonance paramagnétique électronique, mais qui du fait de leur faible sensibilité à la région de surface ont trouvé jusqu'ici peu d'applications.

Par contre, une mesure couramment pratiquée et qui peut être rendue très sensible est la mesure du travail de sortie et de ses variations par exemple au cours de l'adsorption.

F-2 Electrons out.

Les techniques fondamentales sont la microscopie à émission de champ (FEM) et la microscopie ionique de champ (FIM). Le mécanisme de base consiste en l'application d'un champ électrique suffisamment élevé à la surface de façon à ce que des électrons puissent traverser la barrière du potentiel de surface par effet tunnel. Comme la probabilité d'effet tunnel dépend fortement de l'état exact de la surface où passent les électrons, le nombre d'électrons qui traversent par effet tunnel varie d'un endroit à l'autre comme varient les détails de la surface. On obtient donc une information très riche sur des variations spatiales avec une résolution quasi-atomique.

- i - En FEM on applique un champ qui extrait les électrons de la surface par effet tunnel. On mesure leur nombre et/ou on^{les} accélère vers un écran fluorescent pour obtenir une image des variations du travail de sortie.

- ii - En FIM, on applique un champ inverse et l'on fait passer les électrons par effet tunnel d'un gaz (He...) monoatomique vers la surface ce qui produit des ions positifs que l'on accélère vers un écran pour obtenir encore une image des variations du potentiel de surface.

Bien sûr, il est impossible d'obtenir des champs assez élevés avec une surface plane. Il faut donc utiliser des pointes de rayon de courbure de quelques centaines d'Angströms. Les matériaux doivent de plus résister à des champs très élevés; l'utilisation de ces techniques est donc surtout réservée aux métaux réfractaires.

Signalons qu'en FIM on a une information très détaillée sur la structure de surfaces microscopiques, on peut notamment observer la position d'atomes individuels.

Une modification récente de la technique appelée sonde atomique est particulièrement intéressante: on fait une image de la surface et l'on sélectionne un atome; par application d'un champ électrique excédentaire sous forme de pulse on extrait cet atome (désorption de champ) puis par une mesure de spectrométrie de temps de vol on identifie par sa masse l'atome en question.

Les limitations de ces méthodes proviennent évidemment des matériaux utilisables; encore que l'utilisation de whiskers étende largement leur gamme, la présence de très fort champ, la nécessité de travailler en FIM à la température de l'hélium liquide.

Pour clore cet exposé rapide et non exhaustif des principales méthodes d'analyse des surfaces, nous renvoyons le lecteur au cours de BURGGRAF pour une étude plus approfondie des techniques essentielles. Mais nous retiendrons que toute expérience sur des surfaces doit combiner, dans la mesure du possible, diverses méthodes d'analyse de façon à rassembler un maximum d'informations complémentaires et/ou se recoupant.

II - DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS ET CRISTALLOGRAPHIE A DEUX DIMENSIONS

II - 1 - Comme on l'a indiqué, la technique la plus utilisée pour la détermination des structures de surfaces est la diffraction d'électrons lents.

En effet, des électrons d'énergie 10-200 eV ont des longueurs d'onde de de Broglie associées convenables

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad \rightarrow \quad V = 100 \text{ V} \quad \lambda \sim 1 \text{ \AA}$$

et surtout ont des libres parcours moyens dans les solides très faibles: typiquement quelques Å (cf. Figure II-1).

La pénétration du faisceau incident est donc limitée aux premières couches, l'information provenant des électrons diffractés élastiquement venant également de ces toutes premières couches.

En principe le cliché de diffraction est juste la transformée de Fourier du cristal, et donc dans ce cas des premières couches. On pourrait donc espérer déterminer la structure de la surface en utilisant les techniques d'évaluation utilisées en rayons X.

Cependant de nombreuses difficultés inhérentes à la méthode viennent compliquer l'analyse :

- i - La plupart des sources d'électrons sont insuffisamment monochromatiques et parallèles si bien que la zone de diffraction cohérente sur la surface est petite ~ 100 Å (cf. § III).

- ii - La faible pénétration est due à de fortes interactions et donc les effets de multidiffraction et les processus inélastiques sont très importants. Il faut donc normalement pour une étude structurale correcte utiliser une théorie dynamique complète. Les moyens de calcul à mettre alors en oeuvre sont généralement considérables. Aussi en pratique, les analyses de structure en théorie dynamique ne sont conduites que par un petit nombre d'équipes et de toute façon les études sont limitées à de petites mailles de surface.

Cependant, nous verrons qu'une simple inspection du cliché de diffraction et/ou son analyse dans le cadre d'une théorie cinématique donnent déjà des renseignements fondamentaux sur la structure.

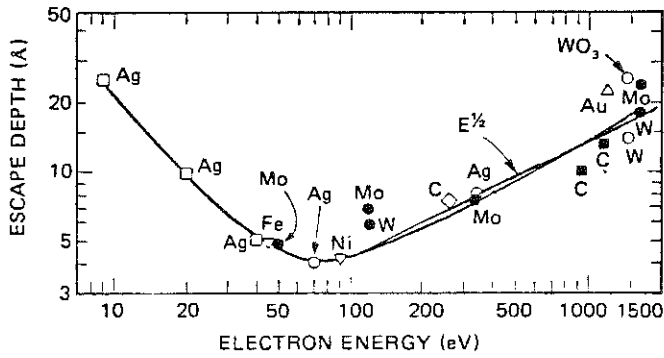


Fig. II-1 Libre parcours moyen des électrons dans les solides métalliques (d'après la référence 0₁).

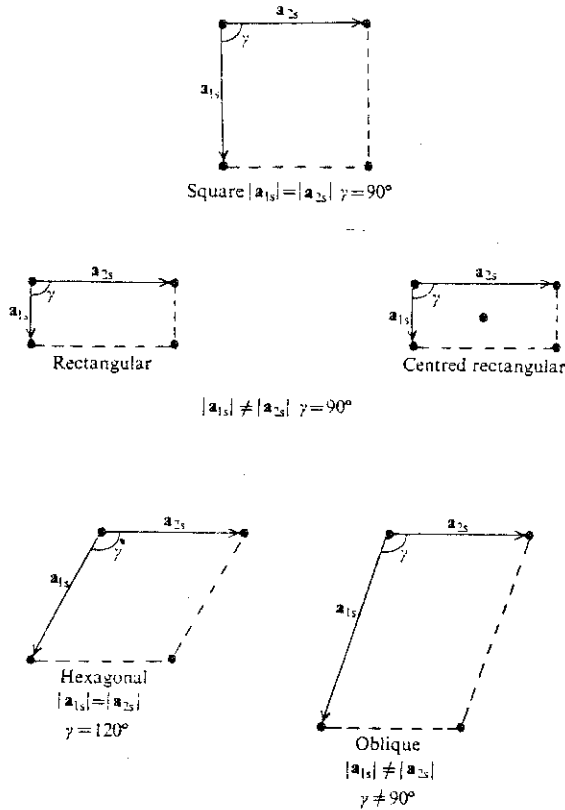


Fig. II-2 Mailles conventionnelles des cinq réseaux de Bravais 2D. (d'après la référence 0₃).

- 2 - CLASSIFICATION DES STRUCTURES BIDIMENSIONNELLES (2D)

Comme pour les cristaux tridimensionnels, les structures 2D périodiques des surfaces peuvent être classées dans certains types de réseau :

- 5 réseaux de Bravais 2D (cf. Figure II-2)
- 17 groupes spatiaux de symétrie 2D

La notion des structures de surface la plus fréquemment utilisée est celle de Wood; elle ne s'applique cependant que si l'angle entre les vecteurs de base \vec{a}' et \vec{b}' de la maille de surface est le même que celui des vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} du plan du volume correspondant.

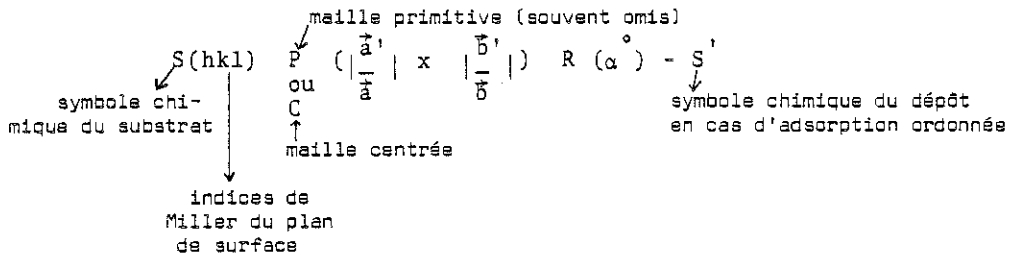
→ Notation de Wood

Maille du substrat : \vec{a}, \vec{b}

Maille de surface : \vec{a}', \vec{b}'

Orientation relative : $(\vec{a}', \vec{a}) = (\vec{b}', \vec{b}) = \alpha$

Notation :



Exemple :
 -i- Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R(30°) - Ag
 (cf. Fig. II-3) -ii- Fe(100) $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R(45°) - S
 -iii- Fe(100) c (2x2) - S

On remarque que la notation n'est pas forcément univoque; c'est le cas de -ii- et -iii- qui sont deux notations possibles pour la même surstructure.

Dans le cas où l'angle (\vec{a}', \vec{b}') diffère de l'angle (\vec{a}, \vec{b}) on utilise alors une notation matricielle.

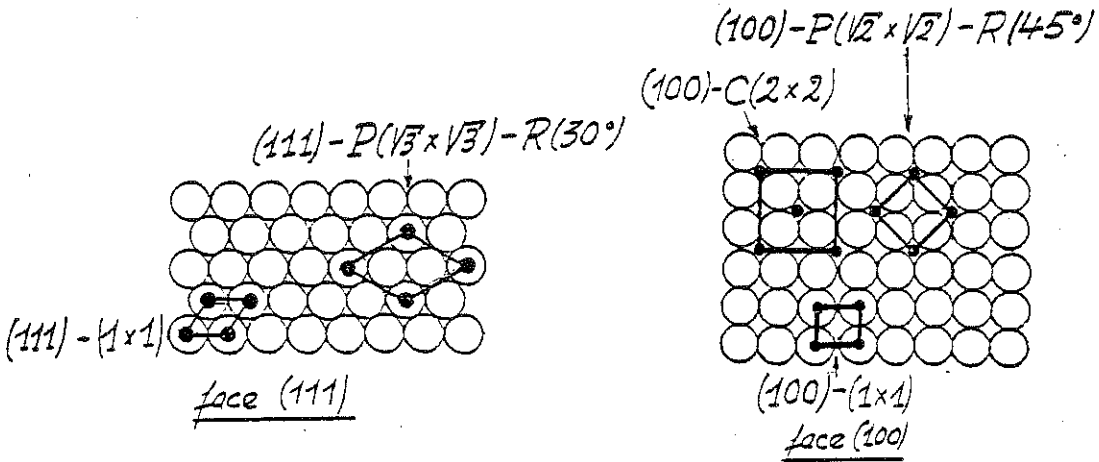


Fig. II-3 Exemples de surstructures - Notation de Wood.

Surface structure.

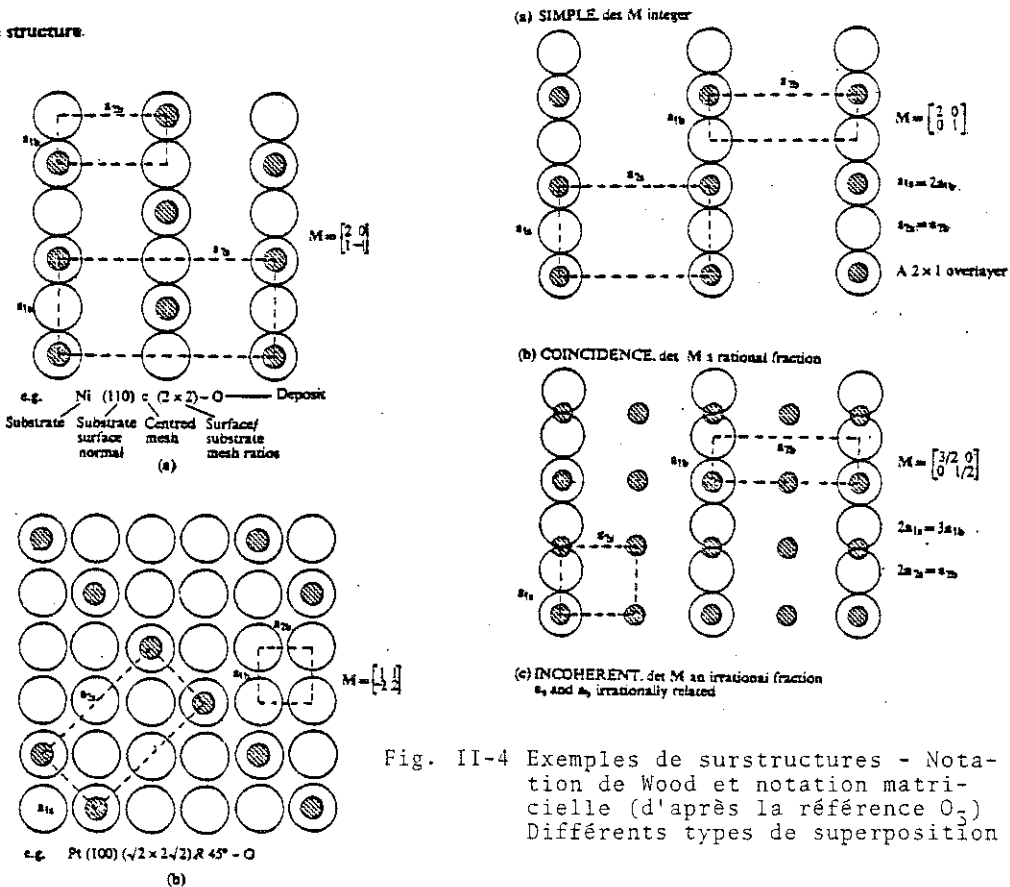


Fig. II-4 Exemples de surstructures - Notation de Wood et notation matricielle (d'après la référence O₃)
 Différents types de superposition

→ Notation matricielle

de façon générale dans le réseau direct :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= m_{11} \vec{a} + m_{12} \vec{b} \\ \vec{b}' &= m_{21} \vec{a} + m_{22} \vec{b} \end{aligned} \quad (M) = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

On note alors comme précédemment :

$$S(hkl) (M) -S'$$

La figure II-4 donne quelques exemples et la correspondance entre la notation matricielle et celle de Wood quand cela est possible.

$$\begin{aligned} \text{Si } A &= |\vec{a} \wedge \vec{b}| \quad \text{est l'aire de la maille du substrat} \\ \text{et } A' &= |\vec{a}' \wedge \vec{b}'| \quad \text{celle de la maille de surface} \end{aligned}$$

alors évidemment : $A' = A \det(M)$

Les valeurs de $\det(M)$ servent à définir le type de superposition qui existe entre la maille de surface \vec{a}' , \vec{b}' et la maille \vec{a} , \vec{b}

- i - si $\det(M)$ est entier superposition simple
- ii - si $\det(M)$ est une fraction rationnelle : coïncidence
- iii - si $\det(M)$ est une fraction irrationnelle : superposition (surstructure incommensurable) incohérente

→ Passage au réseau réciproque

La maille réciproque de surface est obtenue directement par inspection visuelle du cliché de DEL en négligeant les différences d'intensité et en ne considérant que les positions des taches de diffraction (les taches normales du substrat sont en général sensiblement plus intenses que les taches de surstructure, en cas de reconstruction).

Cette maille réciproque est définie par ses vecteurs de base

$$\begin{aligned} \vec{a}'^* &= m_{11}^* \vec{a}^* + m_{12}^* \vec{b}^* \\ \vec{b}'^* &= m_{21}^* \vec{a}^* + m_{22}^* \vec{b}^* \end{aligned} \quad (M^*) = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix}$$

où \vec{a}^{\times} et \vec{b}^{\times} sont définis de façon habituelle par :

$$\vec{a}^{\times} = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad \vec{c} \text{ vecteur } \underline{\text{unitaire}}$$

$$\vec{b}^{\times} = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad \text{perpendiculaire à la surface}$$

On a évidemment les relations

$$(M) = (\tilde{M}^{\times})^{-1} \quad \text{et} \quad (M^{\times}) = (\tilde{M}^{-1})$$

(le signe \sim indiquant la transposée)

qui permettent aisément le passage du réseau direct au cliché de DEL et inversement.

III. DEFAUTS DE SURFACE

- 1 - On a considéré jusqu'ici des surfaces idéales atomiquement planes et parfaitement périodiques. En réalité, il y a toujours des défauts. Ils ont une incidence sur le cliché de diffraction (DEL). En effet, une surface parfaite et un instrument parfait donneraient un cliché de DEL formé de taches ponctuelles sans aucune intensité entre elles.

Mais évidemment les limitations instrumentales :

- i - imparfaite monochromacité du faisceau d'électrons essentiellement due aux fluctuations d'énergie thermique de la cathode émettrice donnant une incohérence temporelle ($\rightarrow \Delta E$)

- ii - parallélisme imparfait du faisceau due à la taille finie de la source et aux imperfections de focalisation donnant une incohérence spatiale (\rightarrow ouverture angulaire du faisceau β_s)

conduisent à une zone de cohérence de diamètre L finie où

$$L \approx \frac{\lambda}{2\beta_s (1 + \Delta E/E)}$$

Pour $E > 50$ eV $\Delta E/E$ est négligeable et seule intervient en pratique l'incohérence spatiale.

En prenant des valeurs typiques en DEL, c'est-à-dire diamètre de la source 0,5 mm à 10 cm de la surface, $\lambda = 1$ Å, on obtient $L \sim 100$ Å.

La taille des régions de la surface pour lesquelles on peut obtenir une information sur les déviations à la périodicité est donc fixée.

- i - Si le diamètre moyen d de ces régions est inférieur à L alors la forme des taches de diffraction est fixée par d (addition cohérente des amplitudes).

- ii - Si $d > L$ alors la taille des taches est imposée par L (addition incohérente des intensités). C'est la raison pour laquelle on peut obtenir d'excellents clichés de DEL de surfaces qui apparaissent macroscopiquement très perturbées.

- Nature des défauts de surface (cf. Figure III-1).

On peut évidemment avoir des défauts à 0,1 ou 2 dimensions.

- i - dimension zéro: défauts ponctuels (lacunes, ad-atomes, atomes d'impuretés isolés;
- ii - une dimension : gradins atomiques, joints entre domaines de surstructure...
- iii - 2 dimensions : altération de la surface en facettes ou en couche de surface amorphe.

→ On peut visualiser directement des défauts ponctuels en FIM, des défauts à une dimension en microscopie électronique de haute résolution en utilisant des techniques de décoration, soit en transmission après amincissement, soit par l'intermédiaire de répliques transfert, ou tout récemment des gradins et des phases 2D in situ par microscopie par réflexion à haute résolution sous ultra-vide (cf. Référence A₁₄).

→ Indirectement la DEL donne des informations très intéressantes sur les défauts dans le cadre de l'approximation cinématique (présence et forme des taches. En effet, une séparation entre taches est toujours réciproque d'une distance qui intervient fréquemment; ce peut être la distance atomique régulière due à la structure du substrat ou à une surstructure ou bien la distance moyenne entre groupes d'atomes adsorbés par exemple.

De plus, la taille des taches indique l'étendue de la zone de diffraction cohérente (en phase).

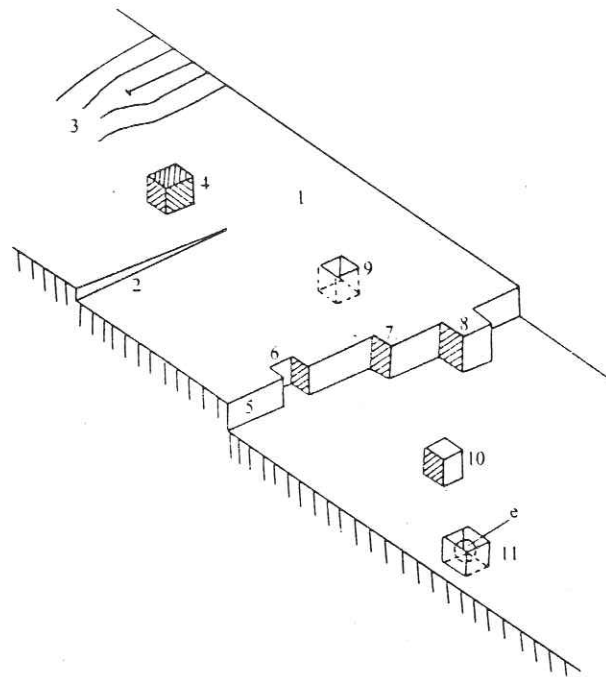
Classiquement en effet l'intensité diffractée est donnée par

$$I = A^2 = F^2 \cdot G^2$$

F : facteur de structure de la maille qui contient toutes les informations sur les effets de multidiffraction etc... et qui donc devrait être évalué dans le cadre d'une théorie dynamique;

G : fonction d'interférence provenant de la répétition d'unités identiques.

Pour des structures périodiques, ou presque, le facteur de structure n'a des valeurs appréciables que pour des angles définis



Some simple defects that are often found on a low-index crystal face.
 1. The perfect flat face itself – a terrace; 2. an emerging screw dislocation; 3. the intersection of an edge dislocation with the terrace; 4. an impurity adatom (adatoms are discussed in Chapter 6); 5. a monatomic step in the surface – a ledge; 6. a vacancy in the ledge; 7. a step in the ledge – a kink; 8. an adatom of the same kind as the bulk atoms situated upon the ledge; 9. a vacancy in the terrace; 10. an adatom on the terrace; 11. a vacancy in the terrace where an electron is trapped – in an alkali halide this would be an F-centre.

Fig. III-1 Exemple de défauts en surface (d'après O_3).

et à leur voisinage (cliché de taches). Si F varie peu avec l'angle, l'existence et la forme des taches est déterminée par G (théorie cinématique).

Le cliché de diffraction peut alors être obtenu par calcul direct, ou par diffraction optique (laser) sur un réseau représentant l'arrangement atomique étudié (cf. Figure III-2).

Nous allons dans la suite examiner quelques types de défauts.

- 2 - DYNAMIQUE DE SURFACE.

Comme dans le cas de la diffraction des rayons X, l'intensité des taches en DEL décroît quand la température augmente du fait des vibrations atomiques. Ces vibrations peuvent être considérées comme représentant un défaut par rapport au cristal parfait rigide.

L'atténuation du faisceau correspondant au vecteur de diffusion \vec{K} est

$$I = I_0 \exp(-2M)$$

où $2M = K^2 \langle u_K^2 \rangle$

$\exp(-2M)$: facteur de Debye-Waller

$\langle u_K^2 \rangle$: amplitude quadratique moyenne de vibration dans la direction \vec{K} .

En utilisant un modèle de Debye pour le solide on obtient $\langle u^2 \rangle$

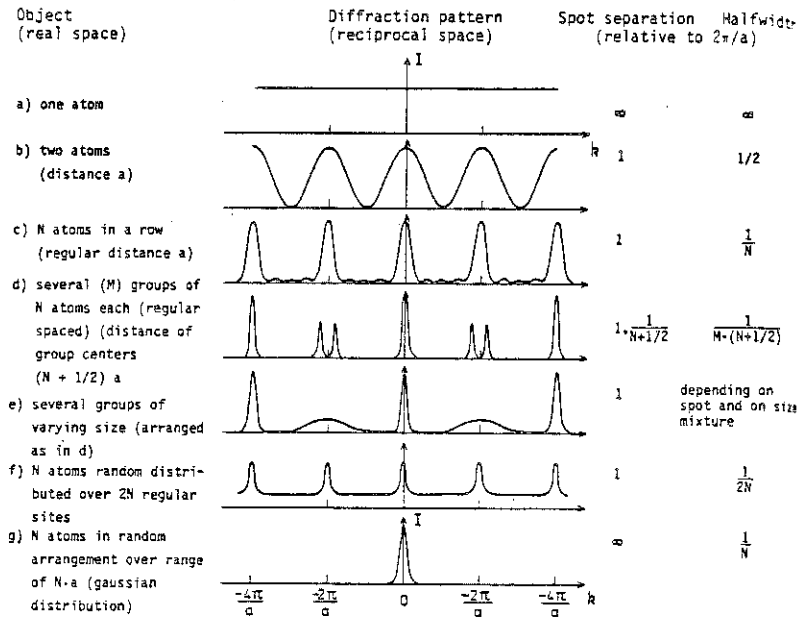
Exemple : Ni(110) étudié par MAC RAE (1964)

Le faisceau incident de longueur d'onde λ , angle d'incidence ϕ , est diffracté en tache 00 donc l'intensité à la température T est donnée par :

$$I_{00}(T) = I_{00}(0) \exp\left(-\frac{12h^2}{M k} \left(\frac{\cos\phi}{\lambda}\right)^2 \frac{T}{\Theta}\right)$$

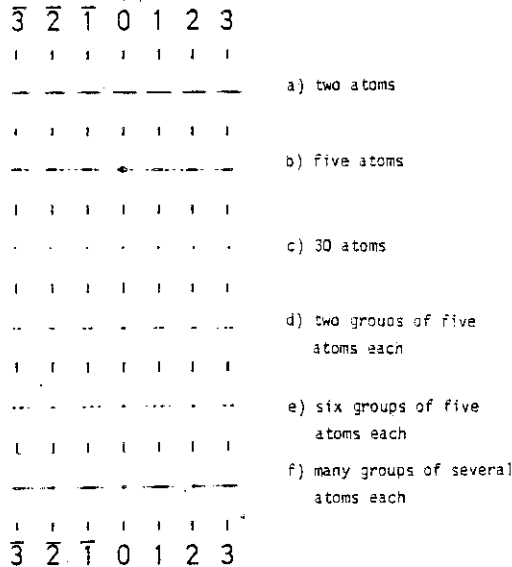
\uparrow $$ $$ $$
réseau rigide $\phantom{}$ Constante de Boltzmann $\phantom{}$
masse atomique

1. Calcul : théorie cinématique.



Schematic representation of atom arrangements and the corresponding diffraction patterns together with numbers on spot separation and half width in reciprocal space

2. Diffraction optique de l'arrangement.



Diffraction patterns on some atom arrangements produced by optical diffraction of a grating with a slit arrangement representing the indicated atom arrangement

Fig. III-2 Quelques exemples de clichés de diffraction pour divers arrangements atomiques à une dimension

θ est la température de Debye de surface que l'on obtient en traçant $L_n I_{00}(T)$ en fonction de T . Dans le cas considéré on a $\theta = 220^\circ\text{K}$ en surface contre 390°K en volume (cf. Figure III-3).

Cela est un résultat général; comme on peut s'y attendre les vibrations en surface (du moins dans la direction perpendiculaire à la surface) sont de plus grande amplitude qu'en volume comme le montre le tableau ci-dessous (Réf. 0₃).

Some surface vibrational data derived from LEED observations

Material and Surface	Reference	$\theta(\text{surface})$ (K)	$\theta(\text{bulk})$ (K)	$(u_n^2)_{\text{surface}}$
				$(u_n^2)_{\text{bulk}}$
Xe(111)	Tong (1973)	30-5	43	3.5-2
Bi(0001)	Goodman (1970)	48	116	2.4
Ni(110)	MacRae (1964)	220	390	1.8
Cr(110)	Kaplan (1971)	333	800	1.3

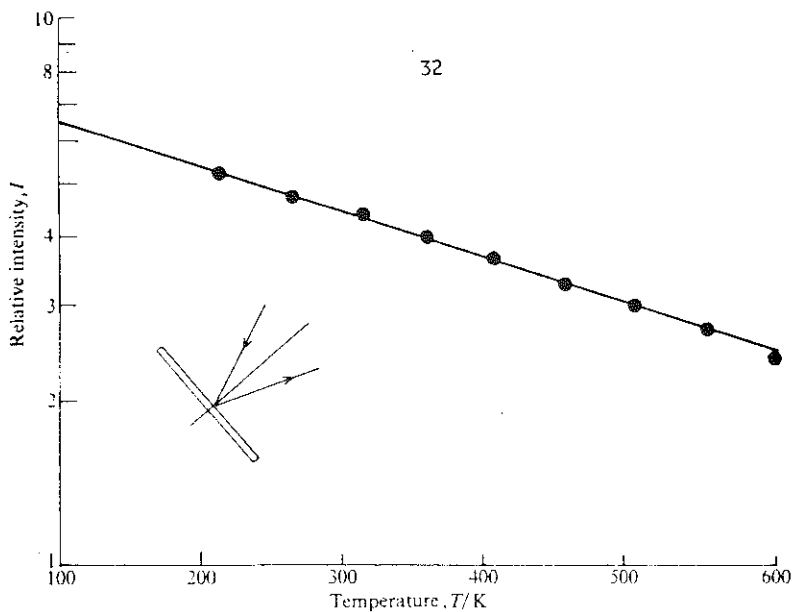
(u_n^2) is the mean-square vibrational amplitude normal to the surface.

- 3 - ARRANGEMENT REGULIER DE GRADINS - FACES VICINALES

Les clichés de DEL des faces de haut indices, vicinales d'une face de bas indices, (obtenues en coupant un cristal à un petit angle bien défini par rapport à une face de bas indices) présentent des doublets à certaines énergies (cf. Figure III-4).

En fait, ces faces sont constituées de terrasses de plans de bas indices séparées par des marches généralement monoatomiques. La largeur des terrasses est calculée à partir de la séparation des doublets; la hauteur des marches est déduite de l'étude des intensités.

En effet, la DEL étant sensible à quelques couches atomiques, des interférences entre terrasses voisines interviennent du fait du déplacement vertical et horizontal selon la longueur d'onde et l'angle entre l'onde incidente et diffractée, les interférences sont constructives (\rightarrow pas de changement de la forme de la tache par rapport au cristal idéal) ou destructives (\rightarrow dédoublement ou élargissement de la tache).



A plot of the measured intensity I (on a logarithmic scale) versus temperature T for the specular LEED spot of Ni(110) at 35 eV. The slope yields a value of 220 K for the Debye temperature. (After MacRae 1964.)

Fig. III-3 Variation de l'intensité de la réflexion spéculaire de Ni(110) en fonction de la température selon MAC RAE (1964) (d'après O₃).

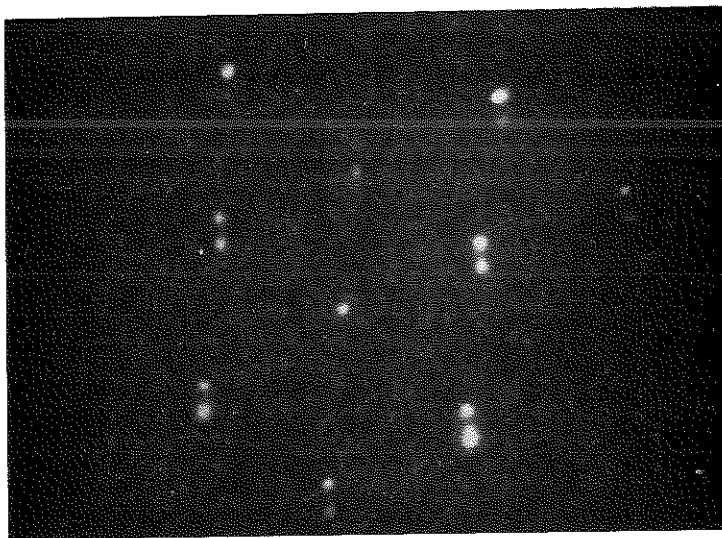
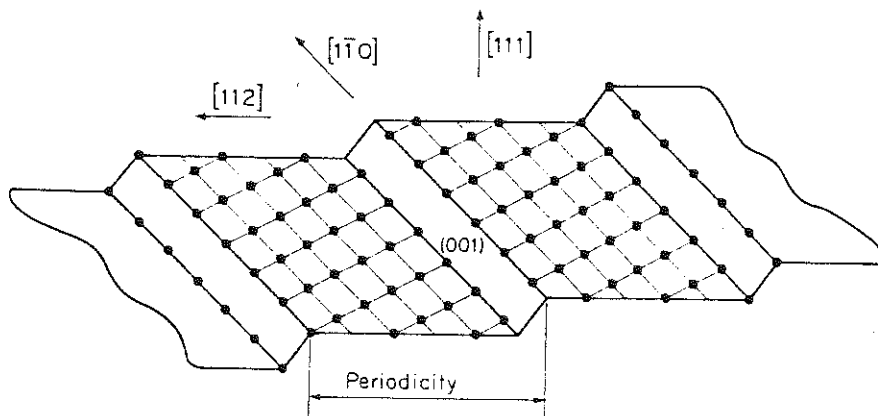
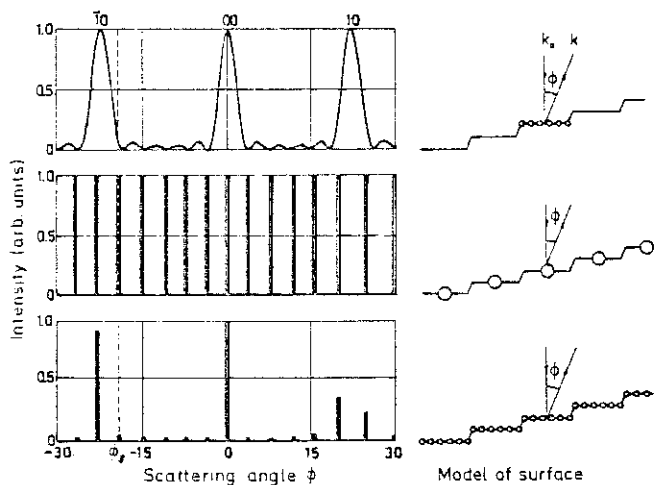


Fig. III-4-a: Cliché de DEL d'une face vicinale du platine



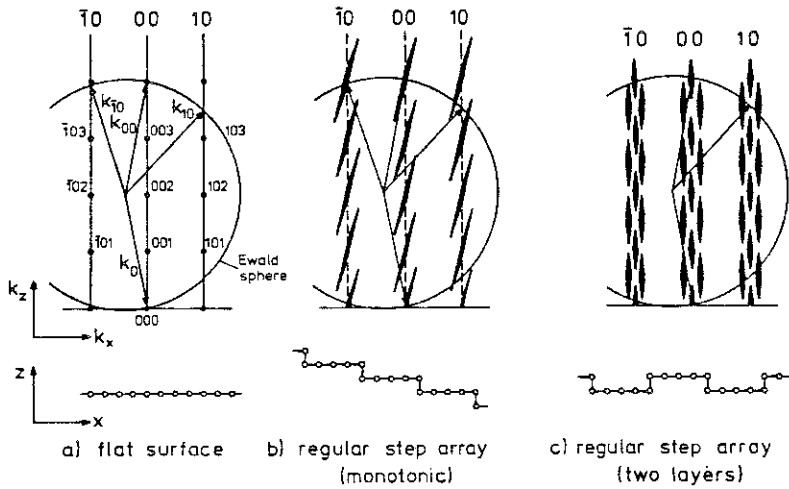
Schematic representation of the platinum surface that exhibits ordered atomic steps.

Fig. III.4.b : Representation d'une face vicinale (Réf. O₂)



Demonstration of spot splitting due to regular step arrays. Upper portion: atom arrangement and diffraction pattern of a single terrace, center portion: regular array of identical (arbitrary) scatterers, lower portion: atom arrangement is produced by folding of the upper two-diffraction pattern by multiplication. ϕ_s is the angle of specular reflection at the inclined face (two times the angle of inclination)

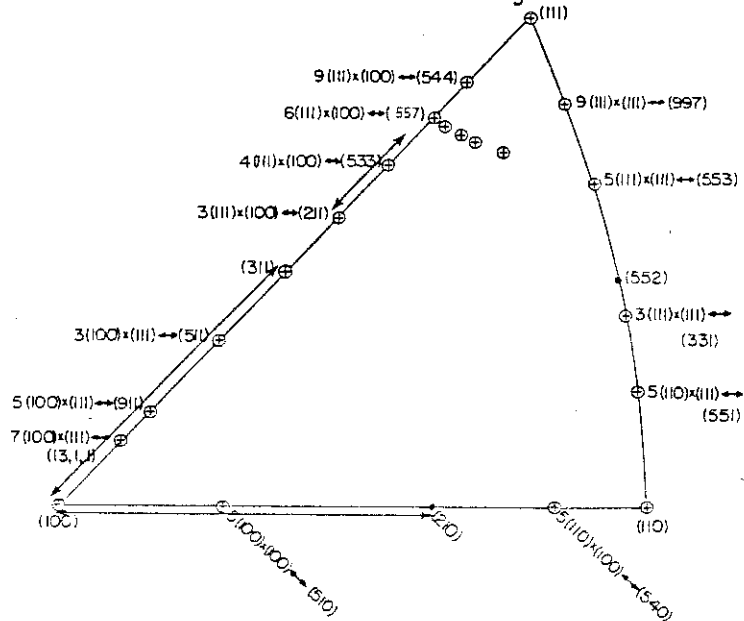
Fig. III-5-4 Interprétation des clichés de DEL de faces vicinales
Théorie cinématique.



Reciprocal space with Ewald sphere for three forms of surfaces. k_0 denotes the wave vector of the incident beam, k_{00} , k_{10} , and k_{10} that of the diffracted beams with indices 00, 10, and 10, respectively. With the shown position of Ewald sphere the 00 beam reflects in-phase condition, the beam out-of-phase condition between adjacent terraces

Fig. III-5-2 Interprétation des clichés de DEL de faces vicinales

Construction d'Ewald (d'après HENZLER, Réf. 05).



A stereographic triangle of a platinum crystal depicting the various high Miller index surfaces of platinum that were studied.

Fig. III-6-1

Position de différentes faces de hauts indices dans le triangle stéréographique.

La figure III-5 donne deux démonstrations de cette interprétation.

-i- En S_1 le cliché est construit en considérant le cliché de diffraction d'une terrasse seule (identique ici à un réseau optique à six fentes). La largeur du faisceau est due à la largeur finie des terrasses. Quand l'énergie croît (c'est-à-dire quand λ décroît) les taches se déplacent vers la tache 00 fixe comme toujours pour une surface plane.

Un arrangement périodique de diffuseurs identiques dans le réseau direct donne une série périodique de pics de Dirac dans le réseau réciproque. Du fait de l'inclinaison macroscopique de la face vicinale par rapport au plan de la terrasse, le faisceau spéculaire est réfléchi à l'angle double, ϕ_s , de l'angle d'inclinaison. Quand l'énergie des électrons croît les taches se déplacent donc vers l'angle de réflexion spéculaire.

Le cristal étant décrit par la convolution d'une terrasse simple avec son arrangement périodique, le cliché de diffraction de la face vicinale, selon le théorème de convolution est donné par le produit des deux clichés. Ainsi le cliché est constitué de taches simples et doubles selon la position relative des larges maxima et des fonctions δ . Comme cette situation change avec l'énergie on peut s'attendre à un changement périodique de chaque tache, alternativement simple ou doublet. Des taches satellites peuvent également apparaître selon l'allure exacte du cliché de diffraction d'une terrasse seule.

- ii- En S_2 la construction d'Ewald conduit au même résultat.

Une surface plane donne des taches fines dans le cliché de DEL car les rangées réciproques sont fines dans la direction normale à la surface.

Pour une surface vicinale présentant un arrangement périodique de gradins, le réseau réciproque est formé de rangées fines dans la direction perpendiculaire au plan de haut indice correspondant (incliné par rapport au plan de bas indice constituant les terrasses). Du fait de la structure des terrasses, l'influence des rangées réciproques n'est importante qu'au voisinage des rangées réciproques du

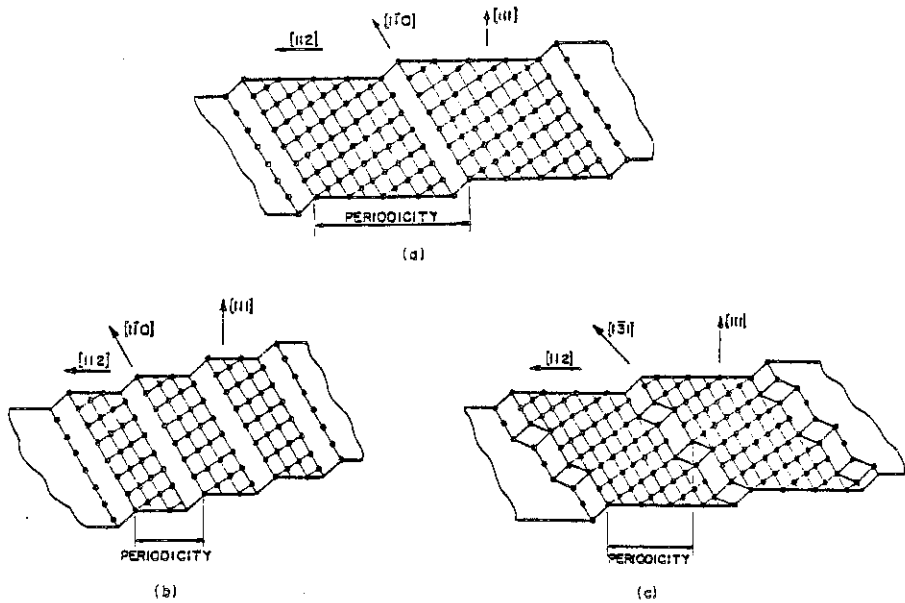
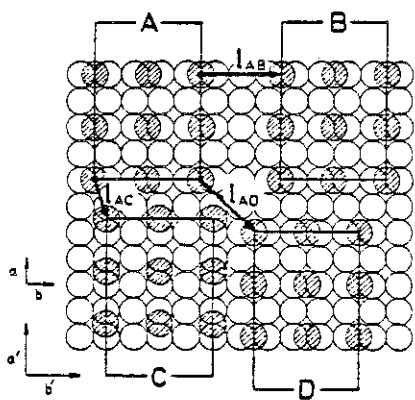


Fig. III-6-2

Topographie de trois surfaces vicinales
(d'après la référence R_3)



Schematic presentations of four domains A-D of the same superstructure (unit vectors of superstructure are twice the length of substrate vectors) which are shifted against each other by the vectors l_{AB} , l_{AC} , and l_{AD}

Fig. III-7 Exemple de domaines décalés donnant lieu à différents types d'interférences.

plan de bas indice correspondant. La construction d'Ewald donne alors pour chaque faisceau diffracté une seule tache ou un doublet selon l'orientation et le diamètre de la sphère d'Ewald, par exemple dans le cas de la figure la tache 00 est simple alors que la tache 10 est dédoublée.

Notation : Les surfaces vicinales sont indiquées par le postscript S (stepped surfaces) suivi de l'indication de la largeur et de l'orientation des terrasses ainsi que de la hauteur et de l'orientation des marches :

par exemple Pt (S) - $[M(111) \times N(100)]$

où M(111) désigne une terrasse d'orientation (111) et de largeur M rangées atomiques et N(100) désigne une marche d'orientation (100) haute de N couches atomiques (si les marches sont monoatomiques on omet N = 1).

L'intérêt de l'étude des surfaces vicinales est manifeste en catalyse où l'on espère de la sorte se rapprocher, dans des conditions de propreté et de caractérisation excellentes, des conditions d'utilisation réelle des catalyseurs.

Ainsi en utilisant différentes faces vicinales on dispose de sites de réactivités différentes de densité connue et variable. On peut donc contrôler leur influence sur des réactions catalytiques. Des études systématiques dans ce sens ont été menées par SOMORJAI (Références O₂ et R₃).

La figure III-6₁ indique ainsi un certain nombre de faces de hauts indices étudiées; la topographie de trois d'entre elles est donnée à la figure 6₂.

IL est clair (cf. § I-1) que ces faces de hauts indices ne sont pas des faces d'équilibre des monocristaux de platine. Cependant, celles qui, sur la figure 6, se trouvent éloignées des flèches présentent une remarquable stabilité thermique (d'où leur importance en catalyse). Toutefois à 1200°C ces faces se désorganisent, mais par refroidissement à 800°C l'arrangement ordonné des marches est à nouveau réalisé.

Par contre, dans la région indiquée par les flèches, les faces de hauts indices se restructurent par chauffage et donnent des fa-

cettes aisément décelables en DEL

par exemple : $(510) \rightarrow (100) + (210)$

- 4 - DOMAINES

On observe fréquemment en DEL des taches (extra spots) de surstructure qui ne s'expliquent pas par les positions du plan volumique correspondant.

Exemple : Au(100), Si(111), etc.... (cf. § IV).

Si la surface est recouverte d'une surstructure parfaitement périodique alors toutes les taches (supplémentaires et normales) sont fines.

Si par contre, la superpériodicité ne porte que sur une distance limitée et disparaît ou change au-delà de cette distance, alors la forme des taches en est affectée.

On appelle domaine une région où la surstructure est parfaitement périodique.

L'interprétation des clichés de DEL en présence de domaines de taille finie dépend de cette taille d .

- i - Si $d < L$ (L largeur de cohérence cf. § III-1) et si de plus un domaine au maximum se trouve dans chaque zone de cohérence alors il n'y a pas d'interférence entre les domaines. Seul d est responsable de la forme des taches. Plus la taille d est petite plus larges seront les taches de diffraction (ce qui permet de mesurer d).

En particulier, si des domaines sont étirés, comme cela est souvent le cas lors de l'adsorption sur des surfaces présentant des sillons à l'échelle atomique (ex. faces (110)) alors on pourra observer des élongations et même des raies.

- ii - Si d est nettement plus grand que L , c'est L alors qui fixe le diamètre des taches et l'on ne sait rien sur d . Toutefois, si différentes surstructures (toutes ayant des tailles $d > L$) coexistent on a alors superposition de leurs clichés de diffraction

ce qui en passant garantit l'existence des domaines.

Exemple : Si(111) 5×1 -Au + Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R(30°)-Au
cf. § V-2.

- iii - Un cas plus sophistiqué et intéressant concerne l'existence de domaines adjacents identiques (même surstructure) (c'est le cas notamment d'une phase 2D présente sous forme d'îlots sur la surface) mais décalés l'un par rapport à l'autre et se trouvant dans la même région de diffraction cohérente.

Comme plusieurs domaines (deux au moins) contribuent au même cliché de diffraction des interférences interviennent pour chaque tache. Ceci est illustré sur la Figure III-7.

En effet, le déphasage entre les ondes diffusées par les différents domaines est donné par

$\Delta \phi = \vec{K} \cdot \vec{l}$ où \vec{K} est le vecteur de diffusion et \vec{l} le vecteur reliant un domaine à l'autre (Ex.: l_{AB} , l_{AC} , l_{AD} sur la figure)

avec $\vec{K} = 2\pi(h \vec{a}^* + k \vec{b}^*)$ où les indices h et k ont des valeurs fractionnaires pour des taches de surstructure

et $\vec{l} = l_a \vec{a} + l_b \vec{b}$

donc $\Delta \phi = 2\pi(h l_a + k l_b)$

Si la somme entre parenthèses donne un entier, les deux domaines considérés diffusent en phase : la tache hk conserve sa finesse.

On peut envisager différents cas :

+ Si \vec{l} est un vecteur du substrat (l_a , l_b entiers) comme dans le cas des domaines A et B, toutes les taches normales restent fines; par contre, certaines taches supplémentaires seront affectées de dédoublement ou d'élargissement selon la taille des domaines et leur distribution (situation analogue à l'arrangement régulier de gradins discutée plus haut).

+ Si \vec{l} n'est pas un vecteur du substrat (l_a , l_b non entiers) comme pour les domaines A,C certaines taches normales sont aussi affectées quand la parenthèse n'est pas entière, ce peut-être notamment le cas quand existent des domaines anti-phases.

→ Si \vec{l} est un vecteur de la surstructure, comme pour les domaines A et D, la parenthèse est alors toujours entière et aucune tache n'est affectée par des interférences destructrices.

Evidemment la situation peut être plus complexe avec une distribution des tailles des domaines.

IV. PHENOMENES DE RELAXATION ET DE RECONSTRUCTION DE SURFACE

- 1 - RELAXATION

La discontinuité dans la direction normale que la création d'une surface introduit laisse présager de façon générale l'existence d'une relaxation (peut être dirigée vers l'extérieur ou l'intérieur mais à coup sûr amortie fortement vers l'intérieur) se traduisant notamment par une distance interréticulaire d_{\perp} à la surface différente de ce qu'elle est en volume.

Dans le cas où seule une relaxation intervient, c'est-à-dire si la périodicité latérale du volume est conservée (maille 1 x 1) alors des calculs dynamiques de DEL peuvent être menés à terme et confrontés aux courbes expérimentales $I_{hk}(V)$ de variations d'intensités des taches normales hk en fonction de l'énergie.

Alternativement des calculs ab initio et/ou semi-empiriques peuvent également être entrepris soit à l'aide des méthodes de la chimie théorique pour de petits amas, soit à l'aide des méthodes de la physique du solide telles que des méthodes de pseudopotentiel self-consistantes.

Nous allons voir grâce à trois exemples récents que les paramètres de la relaxation obtenus peuvent correspondre d'un substrat à l'autre à des situations nettement différentes.

- i - Pt(111) 1 x 1 (Références A_1 et A_2)

A la surface, les calculs de DEL dynamiques conduisent à une valeur optimale

$$d_{\perp} = 2,29 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad \text{contre} \quad 2,265 \text{ \AA} \text{ en volume}$$

ce qui correspond à une très faible expansion de 1%.

- ii - Si(111) 1 x 1 (Référence A_7)

Les plus récents calculs de pseudopotentiels self-consistants

conduisent après minimisation de l'énergie totale du système à une relaxation vers l'intérieur de 0,16 Å, correspondant à une longueur de liaison de 2,30 Å qui représente la moyenne entre la liaison en volume (2,35 Å) et la liaison moléculaire Si₂ (2,25 Å); l'énergie gagnée au cours de la relaxation étant évaluée à 0,13 eV par atome de surface.

- iii - GaAs (110) 1 x 1 (Référence A₁₅).

Ici les calculs dynamiques de DEL confrontés à des calculs cinématiques et aux courbes I(V) mesurées conduisent à retenir une structure de surface de Ga As (110) où la couche externe subit une rotation rigide de 27,34° et une contraction de 0,05 Å vers l'intérieur, avec cependant un déplacement vers l'extérieur des atomes d'arsenic et un déplacement vers l'intérieur des atomes de gallium correspondant à un cisaillement vertical relatif de 0,65 Å. En seconde couche, le cisaillement relatif est de 0,12 Å pour un déplacement de 0,06 Å des atomes d'arsenic vers l'intérieur et de 0,06 Å des atomes de gallium vers l'extérieur. La distorsion disparaît en troisième couche.

En conclusion, on retiendra que même si la distorsion peut être sévère en première couche, il semble que d'une façon générale elle soit très rapidement amortie vers l'intérieur.

- 2 - RECONSTRUCTION DES METAUX

A notre connaissance peu de surfaces de métaux sont reconstruites hormis les faces (100) de l'or, du platine et de l'irridium qui présentent respectivement des surstructures 5 x 20, 5 x 14 et 5 x 1 stables.

Evidemment seuls des calculs du type de ceux évoqués précédemment pour la relaxation pourraient donner la solution de la structure. Malheureusement pour l'instant les calculs restent prohibitifs pour d'aussi grandes mailles. On est donc conduit à proposer des modèles géométriques raisonnables sur la base d'autres arguments, arguments physiques et critères de symétrie notamment.

Il convient d'ailleurs de souligner ici, en passant, que la recherche du meilleur modèle géométrique a priori est essentielle, y compris dans l'optique de calculs ultérieurs.

Pour la discussion de ces reconstructions nous suivons la démarche de BIBERIAN (Référence A₃) nous limitant dans un premier temps à la surstructure Ir(100) 5 x 1.

Le modèle le plus généralement accepté suppose un arrangement hexagonal des atomes de surface, six rangées de la couche hexagonale de surface coïncidant avec cinq rangées du substrat, ce qui implique une compression d'environ 5% de cette couche et surtout l'addition de 20% de plus d'atomes en surface. (cf. Figure IV-1a).

Un autre modèle (Figure IV-1b) a été proposé par BURTON et JURA avec l'avantage de ne pas requérir la présence en surface d'atomes excédentaires. Les atomes de deux rangées sont décalés de façon à occuper une situation de pont. Toutefois ce modèle ne convient pas car il a été montré par des calculs de dynamique du réseau que cette situation est instable: aux grandes longueurs d'ondes les atomes déplacés retournent vers les sites quaternaires. BIBERIAN suggère alors un type de déplacement différent: les atomes qui dans le modèle de BURTON et JURA se trouvaient en situation de pont viendraient occuper les sites triangulaires formés par deux rangées adjacentes non décalées et les atomes situés dans la couche sous-jacente du substrat selon la Figure IV-2 où l'on indique deux possibilités de "relaxation".

Un certain nombre d'arguments peuvent être avancés en faveur de cette nouvelle version du modèle de rangées décalées :

- i - La présence du même nombre d'atomes dans la surstructure 5 x 1 que dans le plan (100) non reconstruit;
- ii - La mise en évidence récente d'une structure 1 x 1 métastable se transformant par recuit en 5 x 1. Selon ce dernier modèle un très faible mouvement coopératif (déplacement d'une chaîne atomique) suffit à expliquer la transition.
- iii - A température ambiante 10 à 20% d'impuretés transforme la structure 5 x 1 en surface 1 x 1 non reconstruite: ce qui milite comme précédemment en faveur d'une reconstruction "douce": ici la présence d'impuretés rompt les chaînes et donc fait disparaître la surstructure.

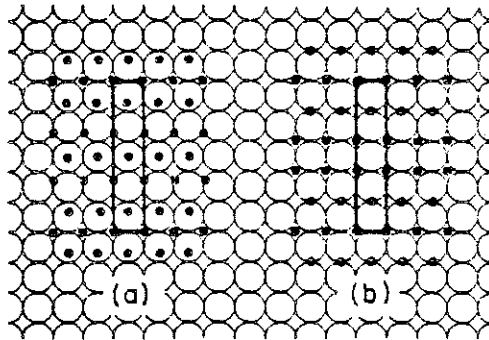


Fig. IV-1 Modèles de reconstruction de Ir(100) 5 x 1

- a) Modèle "hexagonal"
- b) Modèle de BURTON et JURA

Les points noirs indiquent la position des atomes de la couche externe (d'après la référence A₃).

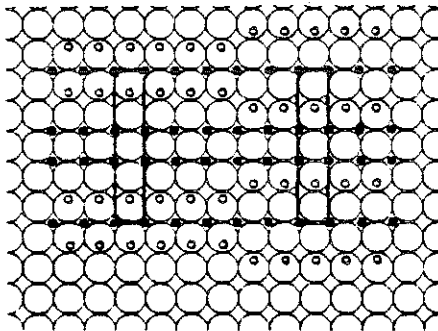


Fig. IV-2

Modification du modèle de BURTON et JURA proposée par BIBERIAN; les rangées déplacées sont indiquées par les petits cercles blancs, deux types de "relaxation" sont figurés. (d'après la référence A₃).

- iv - Au cours de la transformation $1 \times 1 \rightarrow 5 \times 1$ on note une décroissance de 150 meV du travail de sortie de Ir(100) ceci s'interprète bien selon ce modèle car alors la rugosité de surface augmente (contrairement au cas du modèle hexagonal où la rugosité diminuant on s'attendrait à une augmentation du travail de sortie).

Les structures à grandes mailles de l'or et du platine (100) : 5×20 et 5×14 peuvent être interprétées toujours selon BIBERIAN, et comme c'est souvent le cas pour des structures complexes rencontrées en chimisorption (cf. Cours de OUDAR), à partir de domaines anti-phase de structures plus simples, dans le cas présent à partir de la structure 5×1 telle qu'on vient de la décrire.

Signalons enfin pour compléter cette étude des reconstructions de surface des métaux l'existence de surstructures métastables de la face (100) du molybdène et du tungstène obtenus par refroidissement :

pour W(100) une structure commensurable $W(100) \sqrt{2} \times \sqrt{2} R(45^\circ)$
(Ref. A_5 et A_6)

et pour Mo(100) une structure incommensurable (cf. § II-2) qui peut être décrite en termes de distorsion périodique de réseau de longueur d'onde $= \sqrt{2}, 2 a$ où a est le paramètre du réseau (Réf. A_4)

- 3 - RECONSTRUCTION DES SEMI-CONDUCTEURS

C'est là que l'on trouve les exemples les plus nombreux et les plus connus et étudiés de reconstruction.

Nous nous limiterons ici à une brève description des surstructures de la face (111) du silicium. Il existe à ce sujet une littérature considérable, aussi nous renvoyons le lecteur intéressé à quelques références des plus récentes (R_4 , A_7 à A_{14}).

La surface idéale (111) d'un semi-conducteur de type diamant comme le silicium est représentée sur la figure IV-3. La rupture des liaisons sp^3 par création d'une surface (111) laisse des liaisons pendantes occupées par 1 électron, situation, on le conçoit bien, éminemment instable. On s'attend donc à ce que la structure électro-

nique de la surface soit modifiée - des états de surface sont effectivement mis en évidence expérimentalement - et, corrélativement, la structure géométrique.

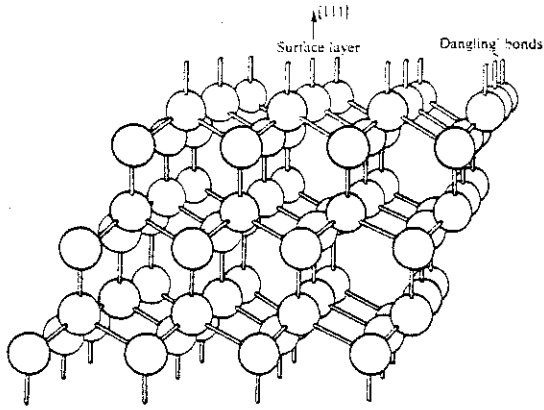
→ On observe en effet après clivage sous ultra-vide une surstructure Si(111) 2×1 (cf. Fig. IV-2), métastable existant sous forme de domaines selon les trois orientations correspondant à la symétrie ternaire du substrat, l'orientation préférentielle des domaines étant toutefois fixée par la direction $\langle 211 \rangle$ qui se trouve la plus proche de la direction de clivage.

La géométrie associée à cette reconstruction correspond au modèle de HANEMAN représenté sur la Figure IV-5. Les paramètres de la reconstruction ont été déterminés par des calculs de DEL dynamiques et conduisent à un abaissement de 0,31 Å d'une rangée sur deux et à un relèvement de 0,16 Å des autres donnant une ondulation de surface de 0,47 Å. Cette ondulation est obtenue pratiquement sans modification des longueurs de liaison (mais modification des angles) par de légers déplacements des atomes de la deuxième couche.

L'origine de cette reconstruction est due à un changement d'hybridation des atomes de surface par rapport à leur configuration sp^3 idéale, qui tendent à réaliser des liaisons à caractère sp^2 avec leurs voisins et ce qui abaisse ces atomes et confère à leur liaison pendante un caractère p plus prononcé; pour relaxer les contraintes qui apparaissent alors en surface une rangée sur deux est relevée, les atomes de ces rangées relevées présentant des liaisons pendantes ayant un caractère s plus prononcé. Il en résulte un transfert de charge de 0,3 électrons, les rangées s portant une charge négative, les rangées p une charge positive et donc une transition métal - semi-conducteur à la surface.

→ Après recuit la structure métastable 2×1 se transforme irréversiblement en la structure Si(111) 7×7 . Observée en DEL dès 1959 par SCHLIERER FARNWORTH c'est la reconstruction qui a été la plus étudiée. A notre connaissance une vingtaine de modèles géométriques différents ont été proposés.

La détermination de la géométrie exacte par des calculs dynamiques de DEL ou par minimisation de l'énergie totale du système ne semble pas possible pour l'instant pour une maille 7×7 .



'Dangling' bonds from the (111) surface of a covalently bonded diamond cubic structure.

Fig. IV-3 Surface Si(111) idéale. (d'après la référence O₃).

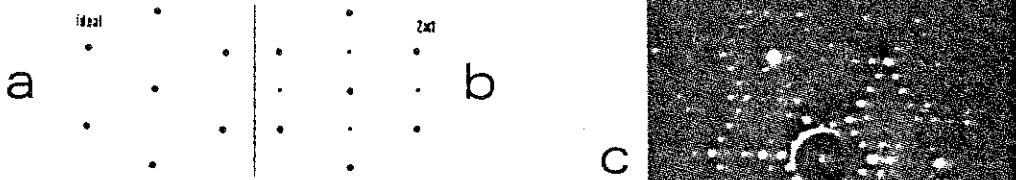


Fig. IV-4 Clichés de DEL
 a) Si(111) 1 x 1 idéale
 b) Si(111) 2 x 1 un seul domaine
 c) Si(111) 7 x 7

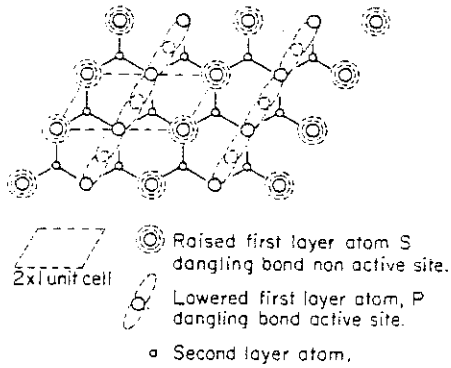


Fig. IV-5 Modèle de HANEMAN pour Si(111) 2 x 1 (Référence O₈).

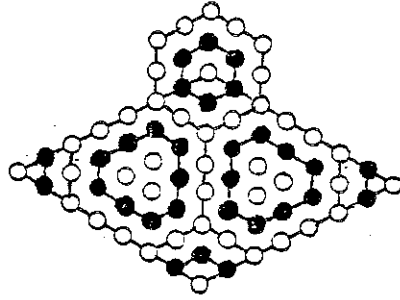


Fig. IV-6

Modèle de CHADI et al pour la structure Si(111) 7 x 7
 [d'après la référence A₁₀] cercles blancs atomes relevés
 cercles noirs atomes abaissés.

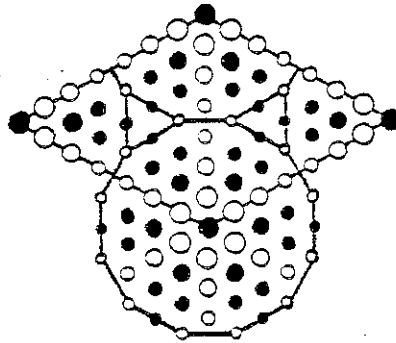
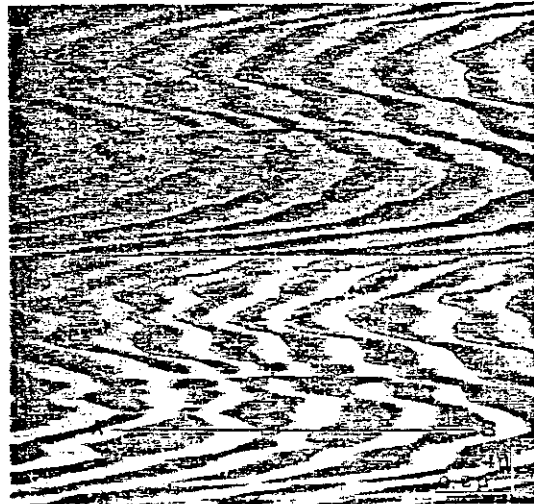


Fig. IV-7

Modèle proposé par l'auteur pour Si(111) 7 x 7
 cercles blancs atomes relevés } la taille des cercles est indicative
 cercles noirs atomes abaissés } de l'amplitude du déplacement vertical.

Fig. IV-8-a

Visualisation en
 microscopie par
 réflexion in-situ
 de la transition
 $1 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$ de
 Si(111)
 (d'après la réfé-
 rence A₁₄).



REM images showing phase transition process from the (1×1) to (7×7) structures on cooling across 830°C . The dark regions of the (7×7) structure have been preferentially formed at steps and expand over the terraces between the steps in the direction indicated by arrows from (a) to (b). The white horizontal lines indicated by arrow heads are out of phase boundaries in the area of the (7×7) structure.

Néanmoins en se limitant à une théorie cinématique de DEL on peut tester les divers modèles et procéder par élimination (cf. A_{11} et A_{12}) ainsi tous les modèles qui supposaient une très forte réorganisation en surface (contrairement au modèle de HANEMAN) peuvent être écartés, c'est le cas notamment du modèle lacunaire de LANDER et MORRISON qui a eu de très nombreux partisans jusqu'à ces dernières années.

Les études les plus récentes en photoémission (A_9 , A_{10}) semblent effectivement prouver que la nature de la reconstruction ne doit pas être très différente du modèle de HANEMAN dont la validité ne fait pas de doute pour la structure 2×1 de clivage.

Ceci conduit CHADI et al. (Réf. A_{10}) à proposer le modèle de la Figure V-6 qui constitue une variante, sous forme d'anneaux alternativement relevés et abaissés du modèle linéaire de HANEMAN pour la 2×1 ; les paramètres de la reconstruction déduits d'un calcul de minimisation d'énergie seraient d'ailleurs pratiquement identiques. Nous notons cependant que les auteurs ne spéculent pas sur cette séquence particulière d'anneaux dont on voit mal pourtant l'origine physique.

Nous avançons donc une nouvelle proposition (Réf. A_{13}), qui conserve encore les idées de base de HANEMAN, mais qui nous paraît reposer sur un mécanisme physique plus intuitif. Par analogie au modèle de la structure 2×1 où les rangées $\langle 110 \rangle$ adjacentes sont alternativement relevées et abaissées, nous faisons l'hypothèse que maintenant ce sont les voisins successifs autour des atomes situés aux coins de la maille (que l'on peut donc considérer comme étant à la "source" de la déformation) qui sont alternativement relevés et abaissés. Cette hypothèse donne une méthodologie unique pour construire une surstructure quelconque. Appliqué au cas de la 7×7 il conduit au modèle de la Figure V-7 pour lequel on a pris en considération de plus une atténuation latérale de la déformation autour de sa "source". En fait, il est clair que ce nouveau modèle est tout à fait analogue à des oscillations amorties.

Bien sûr ce modèle, comme les précédents, (ou d'autres encore) reste à tester. Néanmoins, l'observation récente (Réf. A_8) de pics d'ordre $1/7$ par diffraction d'atomes d'hélium sur la surface

Si(111) 7 x 7 (contrairement à la DEL les intensités diffractées le sont uniquement par la couche la plus externe cf. § I-3) devrait permettre rapidement, par des calculs semi-classiques, de faire ces tests. En tout état de cause ceci justifie la recherche d'un "bon choix" de modèles.

→ Au-delà de 800°C, la structure 7 x 7 subit une transition réversible $7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$ qui a pu être visualisée in-situ directement en microscopie par réflexion par OSAKABE et Al. (Réf. A₁₄).

Au refroidissement la structure 7 x 7 apparaît au bord (sommet) des marches et s'étend vers les terrasses comme l'indique la Fig.V-7.

→ Par refroidissement brusque de la surface Si(111) chauffée à environ 1000°C on peut observer à température ambiante une nouvelle surstructure Si(111) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R(+ 23°5) dont le cliché de diffraction est donné à la Figure V-8a. Il s'interprète à partir de deux domaines $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ tournés de plus ou moins 23°5 par rapport à la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Ainsi le cliché V-8a est dû à la superposition du cliché V-8b et de son symétrique par rapport à la ligne de réflexion 10.

A notre connaissance, un seul modèle (SEIWARTZ, 1964) géométrique a été proposé jusqu'ici pour cette surstructure, peu étudiée par ailleurs; il présuppose une très forte réorganisation en surface.

Ceci nous a incité, avec les mêmes hypothèses que pour la structure 7 x 7 à proposer le modèle de la Figure V-9 (Réf. A₁₃) où l'on remarque que la structure complexe $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R(33°5) peut être décrite une fois encore (comme cela l'était pour les structures Au(100) 5 x 20 et Pt(100) 5 x 14) à partir de domaines anti-phases de structure plus simple.

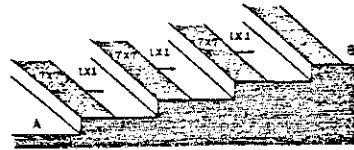


Fig. IV-8-b

A schematic illustration of phase transition process

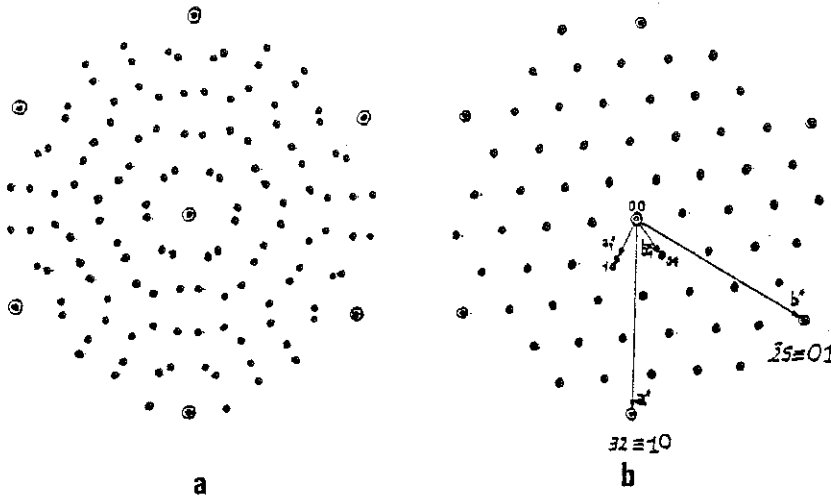
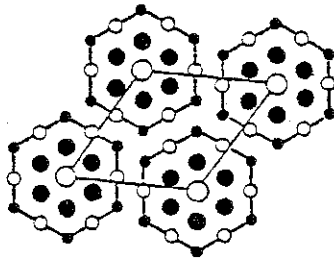


Fig. IV-9

- a) Cliché de DEL Si(111)- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -R($\pm 23^\circ 5'$)
 b) Le cliché (a) s'obtient par addition de ce cliché et de son symétrique par rapport à la ligne de réflexion 10.

Fig. IV-10. Modèle proposé par l'auteur pour Si(111)- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$

V. STRUCTURES DE SURFACES AVEC ADSORBATS

Nous traitons ici deux situations très différentes, mais qui illustrent bien nous semble-t-il ce que l'on peut faire au cours d'expériences d'adsorption menées dans des conditions optimales de caractérisation.

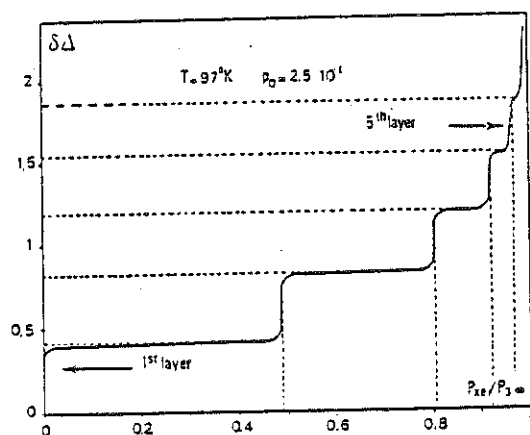
- 1 - UN EXEMPLE DE PHYSISORPTION: Xe/(0001) graphite (Références R₁ et R₂).

Les résultats les plus spectaculaires concernant les phases bidimensionnelles (2D) ont été obtenus à partir des tracés d'isothermes d'adsorption (cf. Cours Van DAMME notamment sur les systèmes gaz rares sur graphite.

- i - Classiquement les isothermes sont obtenues par des méthodes volumétriques (signalons les travaux de pionnier de THOMY et DUVAL qui nécessitent de grandes surfaces (plusieurs m²) on utilise donc du graphite exfolié de grande aire spécifique. A température constante, les couches (volume adsorbé en fonction de la pression partielle du gaz rare étudié) montrent plusieurs marches correspondant à la condensation de plusieurs couches successives: la croissance suit le mode de FRANCK et Van der MERWE.

- ii - Un résultat analogue a été obtenu par SUZANNE et al. en spectroscopie Auger en enregistrant la hauteur du pic à 40 eV du Xénon, mais cette fois sur un monocristal de surface d'environ quelques mm². Toutefois le domaine de pression exploré est limité à $P < 10^{-4}$ torr (utilisation d'électrons).

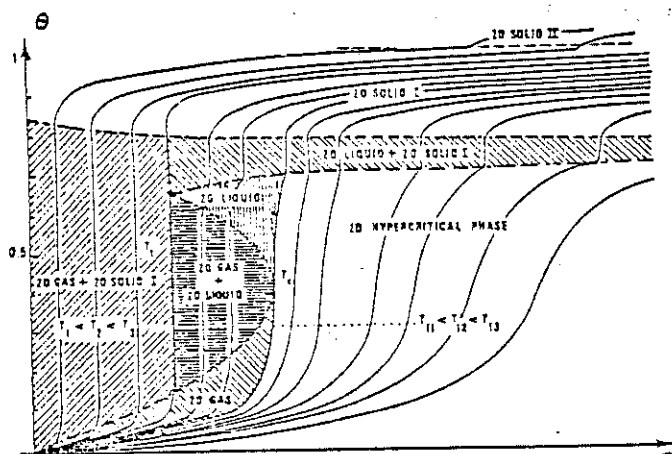
- iii - Cette limitation aux basses pressions est levée en ellipsométrie. QUENTEL et KERN ont ainsi obtenu sur 1 mm² de surface de monocristal l'isotherme d'adsorption présentée à la Figure V-1 où le signal ellipsométrique $\delta\Delta$ est porté en fonction de la pression partielle du Xe par rapport à la pression P₃₀₀ d'un cristal de Xe à 97°K.



Variation of the ellipsometric signal $\delta\Delta$ of the (0001) graphite substrate exposed to increasing partial pressures of xenon. Each step corresponds to the formation of a monolayer of xenon.

Fig. V-1

Isotherme d'adsorption du Xénon sur le graphite obtenu par ellipsométrie (d'après la Réf. R₁).



Adsorption isotherms of Xe, Kr or CH₄ on (0001) graphite. Various two-dimensional phases are stable [4]. The temperature of each isotherm increases from T_1 to T_3 .

Fig. V-2

Formation de la première monocouche et diagramme de phases (d'après la Réf. R₂).

Cinq marches apparaissent à sous-saturation.

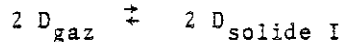
Nous notons ici que quand $P_{Xe}/P_{300} = 1$ la pression qui règne au-dessus du substrat de graphite est de quelques centaines de Torr. Le signal $\delta\Delta$ par monocouche est de l'ordre de $0,4^\circ$, ce qui peut être mesuré avec une grande précision car un bon ellipsomètre mesure aisément des variations de 10^{-3} degrés.

Dans ce cas d'un dépôt transparent, les auteurs ont montré qu'il y a proportionnalité directe entre $\delta\Delta$ et le taux de recouvrement θ à la surface.

La formation de la première monocouche a été étudiée en détail par les trois techniques citées (volumétrie, spectroscopie Auger, Ellipsométrie). Les résultats sont rassemblés dans la Figure V-2.

On observe ainsi successivement :

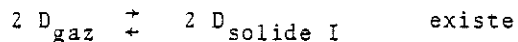
- i - à basse température et basse pression
une transition du premier ordre entre une phase diluée et une phase condensée :



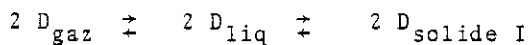
- ii - à température et pression intermédiaire
la marche se dédouble en deux sous-marches, la première sous-marche présente un plateau à $\theta \sim 0,7$, la deuxième sous-marche présente un plateau à $\theta \sim 0,9$.

- iii - à température et pression plus élevée vers la droite de la figure, la première sous-marche disparaît, ce qui signifie que la transition du 1er ordre devient continue, par contre la deuxième sous-marche est toujours très nette.

Le domaine de stabilité des différentes phases s'en déduit : en-dessous d'un point triple T_c seule la transition



les transitions successives



so-nt observées entre le point triple et une température critique T_c . Au-delà de T_c la mono-couche adsorbée subit une transition entre une phase hypercritique et un solide.

En regardant attentivement la figure V-2 on observe une autre sous-marche près de $\theta = 1$ à haute pression. Elle correspond comme les études structurales l'ont relevé à une transition entre deux solides 2D (transition continue pour le Xénon d'une structure délocalisée vers une structure localisée).

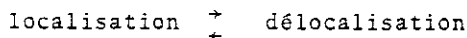
En effet, les clichés de DEL pendant la constitution de la première marche (portion verticale, montrent une structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R(30°) qui reste dans la portion horizontale. La structure du solide 2D qui en est déduite est montrée sur la figure V-3₁.

Toutefois, il faut signaler qu'un diffracteur d'électrons lents standard ne permet pas d'atteindre avec très grande précision la position des atomes. Ainsi la finesse des taches de diffraction en transmission à haute énergie a permis à VENABLES et al. de montrer qu'en réalité un désaccord paramétrique de 6% existe entre la couche de Xénon adsorbée et son support de graphite. En travaillant dans la région de la troisième sous-marche ils ont pu ainsi observer la transition du deuxième ordre indiquée plus haut :



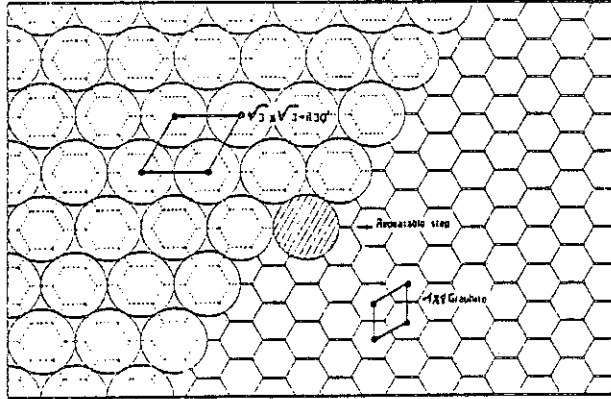
A partir de l'analyse des intensités diffractées VENABLES et al. sont conduits à adopter un modèle de la mono-couche cohérente de Xe différent du modèle parfait présenté à la Figure V-3₁ du fait de la présence d'un réseau hexagonal de dislocations interfaciales de type coin adaptant le désaccord paramétrique et permettant la transition du second ordre signalée. (voir Figure V-3₂).

La justification théorique de cette transition



a été donnée par NOVACO et al.

Ces auteurs ont montré que quand les paramètres des deux réseaux sont incommensurables, l'orientation la plus favorable d'une mono-couche sur un substrat n'est pas l'orientation parallèle des



Structure d'une monocouche de Xenon (grands cercles) en épitaxie sur une face (0001) de graphite; les sommets des hexagones correspondent aux atomes de carbone. La maille Xe ($V3 \times V3$) $R(30^\circ)$ est un multiple d'ordre 3 de la maille (1×1) du substrat.

Fig. V-3-1 Modèles structuraux de la monocouche de Xe sur une face (0001) du graphite (modèle parfait)

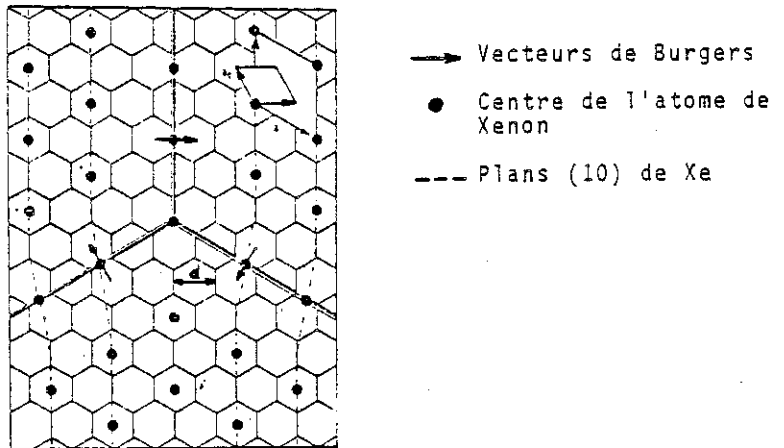


Fig. V-3-2 Modèles structuraux de la monocouche de Xe sur une face (0001) de graphite. Modèle avec dislocations interfaciales (d'après la réf. R1)

des deux réseaux.

Des considérations de dynamique du réseau montrent que la configuration d'équilibre correspond à une rotation d'un angle généralement petit, qui n'est pas un angle de symétrie et qui provient de la compétition entre les termes énergétiques de vibration causés par les phonons transverses (qui tendent à désorienter les deux réseaux) et longitudinaux (qui tendent à aligner les deux réseaux).

Ainsi notamment une désorientation de $\pm 2^\circ$ a été observée par FAIN et CHINN à l'aide d'un diffracteur d'électrons lents particulièrement performant pour la mono-couche de Krypton sur la (0001) graphite.

- 2 - UN EXEMPLE DE CHIMISORPTION : Au/Si(111).

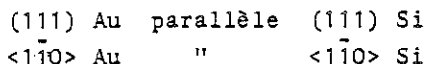
L'étude des interfaces semi-conducteur-métal est d'un très grand intérêt tant du point de vue fondamental que pour des raisons pratiques. Il n'est donc pas surprenant que l'on ait acquis récemment un grand nombre de données expérimentales notamment sur les systèmes silicium-métaux de transition d, grâce à l'utilisation de plusieurs méthodes spectroscopiques.

Le système Au/Si mérite une attention particulière car il est très largement utilisé en technologie des composants, pour cette raison, il a fait l'objet de très nombreuses études ces dernières années.

Comme c'est le cas pour la plupart des films métalliques évaporés sur des surfaces propres de semi-conducteurs, et par opposition à l'interface argent-silicium qui est très abrupt, l'interface or-silicium est diffus. Nous verrons cependant que l'interdiffusion ici correspond à un mécanisme complexe, contrairement au cas du système palladium-silicium par exemple, dont les propriétés sont dominées par la formation d'un composé défini.

Nous décrirons, dans ce qui suit, les propriétés structurales et électroniques de l'interface Au/Si(111) préparé par évaporation sous ultra-vide de quantités d'or parfaitement contrôlées sur une surface propre de silicium obtenu par clivage in-situ et/ou recuit (Si(111) 7×7).

Le plateau ($\theta > 1,5$) correspond au début de la croissance 3D de cristallites d'or, dont l'orientation épitaxiale parallèle



est mise en évidence in-situ en DER en incidence rasante, et qui peuvent être visualisés en microscopie électronique de répliques transfert. La croissance suit donc un mécanisme de STRANSKI-KRASTANOV.

La première partie linéaire correspond successivement au remplissage de la structure 2D 5×1 ($\theta = 2/5$) puis de la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R(30^\circ)$ ($\theta = 1$).

Une transition réversible $5 \times 1 \rightleftharpoons 1 \times 1$ a été visualisée directement in-situ par YAGI et al (Réf. A₂₃) en microscopie par réflexion.

La seconde partie linéaire $1 \leq \theta \leq 1,5$ correspond au remplissage de la structure 6×6 . Le changement de pente correspond à un écrantage des atomes d'or par des atomes de silicium; la structure est celle d'un composé Au-Si de composition voisine de celle de l'eutectique en volume.

- ii - Des isothermes de désorption tracées en spectroscopie AUGER révèlent quatre étapes cinétiques distinctes (Figure V-9). La première correspond à la désorption des cristallites 3D, les trois autres qui peuvent être reliées aux trois surstructures observées en DEL témoignent de la présence de trois phases bidimensionnelles distinctes qui désorbent selon une cinétique d'ordre voisin de zéro (quasi-linéarité de chaque segment). A partir d'un réseau d'isothermes et par l'intermédiaire d'un modèle spécifique où l'on considère la désorption indirecte d'îlots 2D par l'intermédiaire d'un gaz 2D dilué adsorbé, on peut déterminer des grandeurs thermodynamiques i.e. l'énergie de demi-cristal de chaque phase et la fréquence de vibration de ses atomes.

On obtient ainsi : (Réf. A₁₇)

phase 6×6	$E = 76 \text{ K cal mole}^{-1}$	$\nu = 9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
phase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$E = 82 \text{ K cal mole}^{-1}$	$\nu = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
phase 5×1	$E = 85 \text{ K cal mole}^{-1}$	$\nu = 1,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

+ pour étudier l'émission des niveaux de coeur Si 2p et Au 4f avec également une grande sensibilité de surface, car dans ce cas l'énergie cinétique des électrons photoémis se trouve aux alentours du large minimum de la profondeur d'échappement ($\sim 5 \text{ \AA}$, cf. Fig.II-1).

L'effet le plus remarquable, noté à nouveau dans ces expériences, est la modification radicale de l'émission à partir des états de surface (pic S). Ce pic dû aux liaisons pendantes de Si(111) diminue très fortement quand θ augmente.

A bas taux de recouvrement l'or est dispersé, essentiellement atomique car les pics A et B correspondent au couplage spin-orbite des états atomiques 5d, et la largeur de ces pics indique quelque interaction des atomes d'or avec les atomes avoisinants (essentiellement Si).

Puis à nouveau dans la région de recouvrement intermédiaire l'émission due à l'or a un caractère de moins en moins atomique: en particulier l'écart entre les deux structures principales A et B de la région Au 5d augmente rapidement ce qui peut s'expliquer par l'installation d'un champ cristallin capable de produire une densité d'états qui devient de plus en plus proche de celle de l'or pur.

Néanmoins il est clair que même à fort recouvrement $\theta \sim 160$ le spectre diffère sensiblement de celui de l'or pur ce qui va dans le sens des études structurales.

B) Région des hautes températures ($T > 400^\circ\text{C}$)

- i - Les courbes de la condensation obtenues en spectroscopie AUGER (Figure V-8) sont nettement différentes de celles obtenues à température ambiante. De plus, le pic Si LVV à 92eV ne se dédouble pas et l'on observe en DEL (cf. Figure V-4) trois surstructures successives :

5 x 1	complète à	$\theta = 2/5$
$\sqrt{3} \times \sqrt{3} R(30^\circ)$	"	à $\theta = 1$
6 x 6	"	à $\theta = 1,5$

au long des deux portions linéaires des courbes.

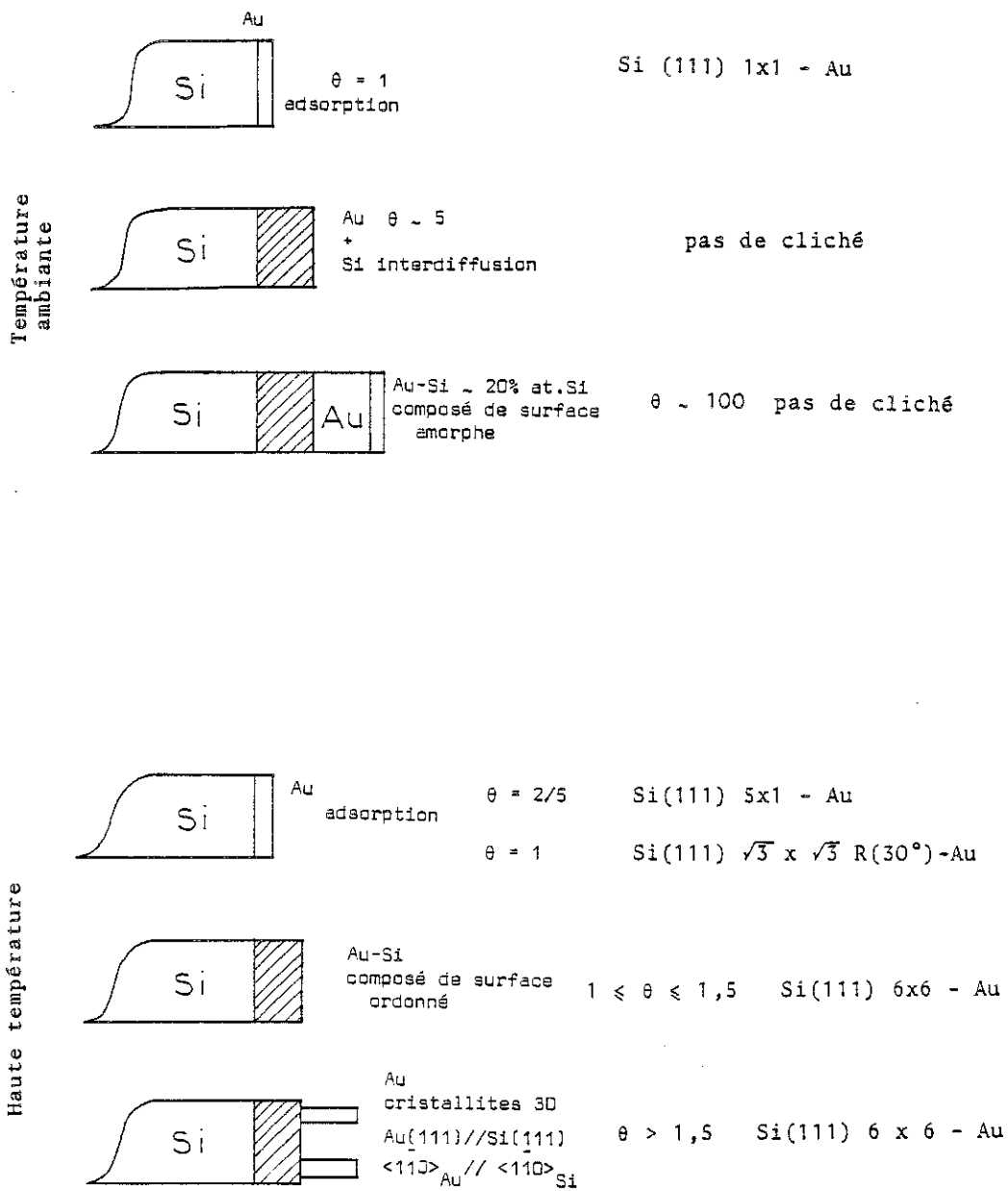


Figure V.4 Représentation schématique de la structure de l'interface Au/Si (111).

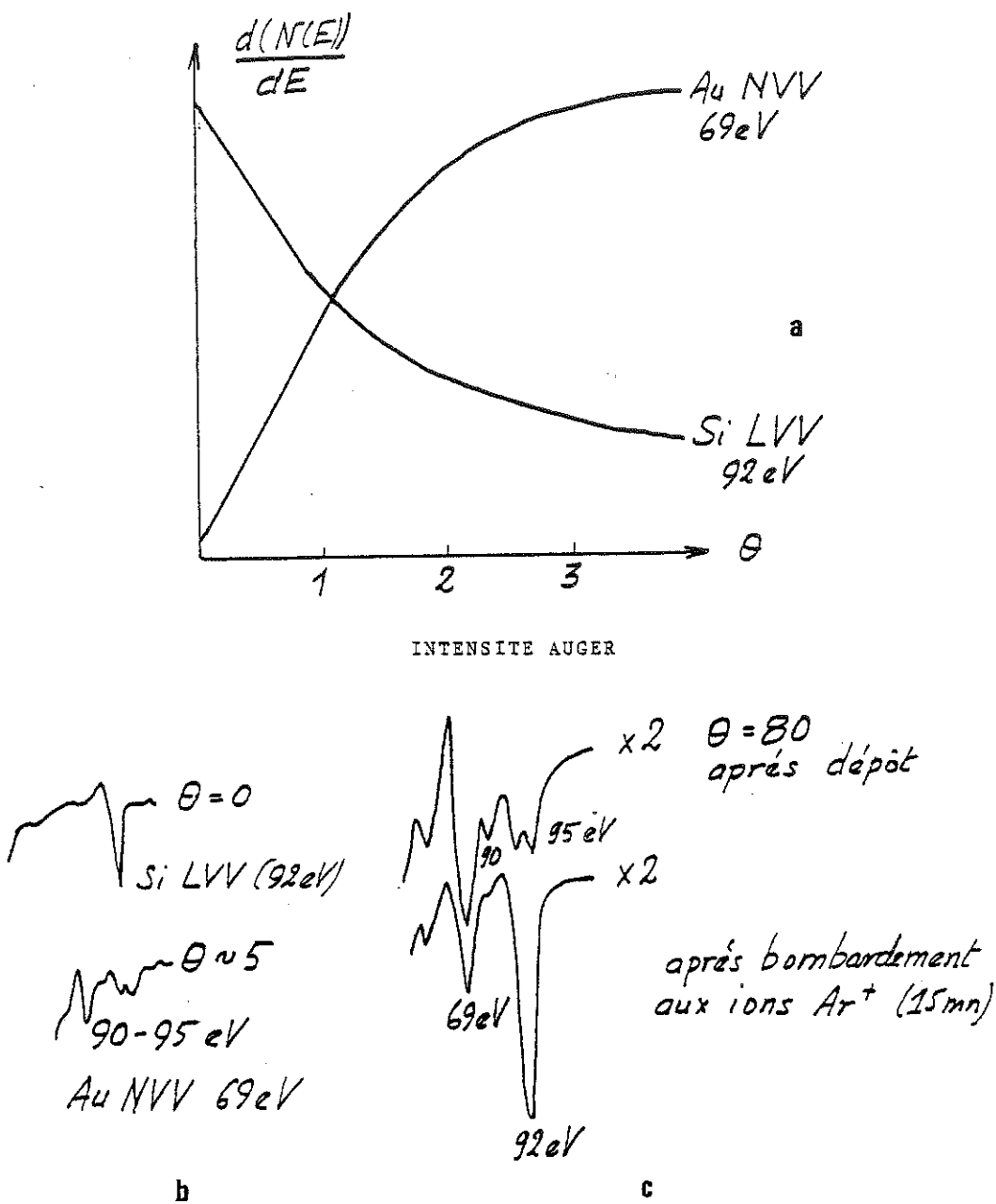


Fig. V-5

- a) Variations des signaux Auger en fonction de θ à température ambiante.
- b) Elargissement et dédoublement du pic LVV à 92 eV de Si.
- c) Analyse en profondeur d'un film déposé à température ambiante.

la présence de silicium au-dessus du film déposé, un fait expérimental qui témoigne de la vitesse de diffusion surprenante du silicium dans les films d'or à température ambiante.

- iv - Si l'on abrase le film déposé par bombardement d'ions d'Argon (Figure V-5c) et si l'on enregistre à intervalle régulier les intensités AUGER on obtient un profil qui confirme la présence
 - d'une monocouche de surface riche en silicium (composition voisine de l'eutectique en volume, c'est-à-dire environ 20% atomique Si)
 - d'un film d'or pur
 - d'une interface diffus d'environ 20 Å au-dessus de la surface du silicium

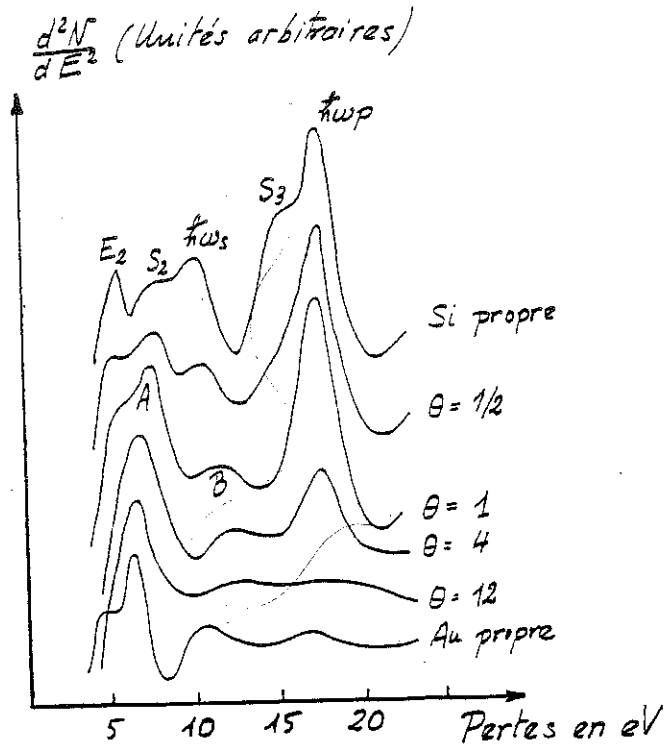
- v - Les résultats de spectroscopie des pertes d'énergie caractéristiques (Réf. A₁₉ à A₂₁) montrent les changements des états électroniques des atomes de surface de silicium (voir Figure V-6). Quand θ augmente les structures bien connues de volume et de surface du silicium, correspondant à des excitations de plasmons et à des transitions interbandes disparaissent rapidement. Deux nouveaux pics A ~ 7,5 eV et B ~ 11 eV sont visibles à $\theta = 1$.

Le pic A se déplace progressivement vers 6 eV durant la formation des couches mixtes Au-Si et reste fixe au-delà de $\theta = 12$.

Pour $\theta = 100$ le spectre est identique à celui obtenu pour $\theta = 12$ mais encore notablement différent du spectre d'un échantillon d'or pur bien que le pic à 6 eV leur soit commun. Ainsi les mesures de spectroscopie de pertes confirment les déductions faites à la suite de l'analyse AUGER.

- vi - Des conclusions analogues peuvent être tirées des résultats de photoémission obtenus à Stanford par SPICER et al (Réf. A₁₈) à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron. Les trois énergies de photons incidents de la Figure V-7 sont utilisées respectivement:

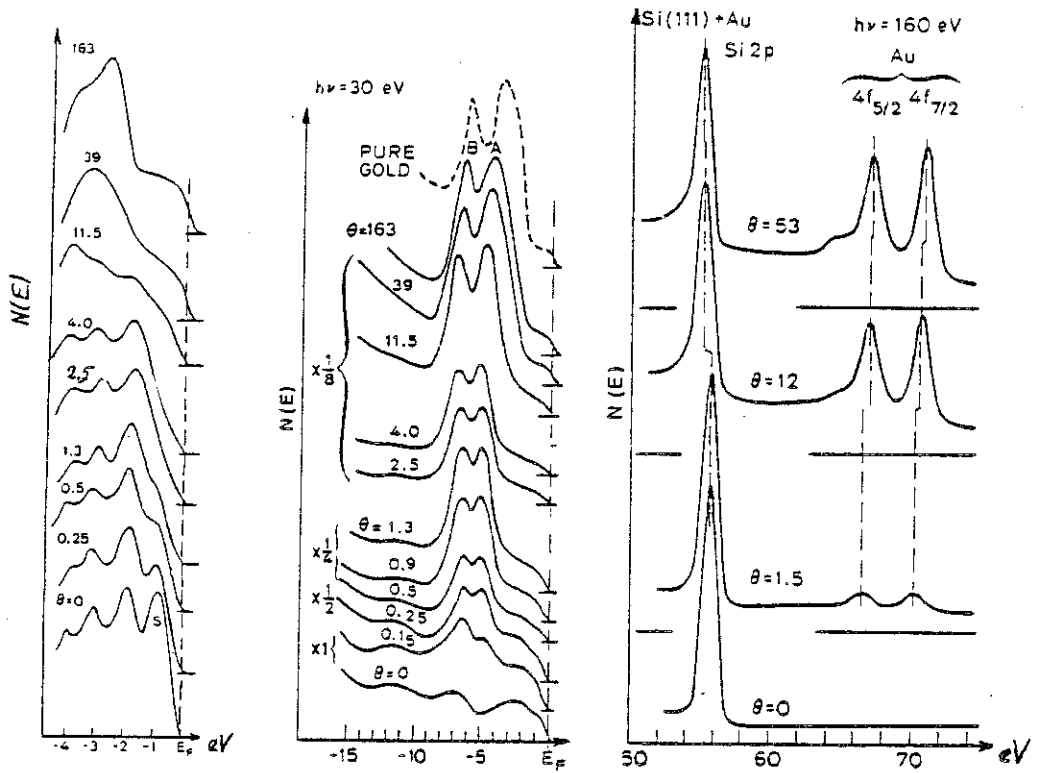
- pour étudier les états de surface avec une grande sensibilité (10,2eV);
- pour explorer entièrement la bande de valence du système Au-Si avec une très bonne sensibilité pour les électrons 5d de l'or (30eV);



E_2 transitions interbandes du Si

S_2 , S_3 transitions électroniques à partir des états de surface

Fig. V-7 Spectres de pertes d'énergie du système Au/Si(111) d'après la Réf. A19.



Energie à l'état
initial
 $h\nu = 10.2$ eV

S est dû aux états
de surface intrin-
sèques

Energie à l'état
initial
 $h\nu = 30$ eV

Les structures A+B
proviennent des
électrons 5d de l'or

Energie cinétique
 $h\nu = 160$ eV

Courbes de photo-
émission normalisées
par rapport au pic
Si 2p

Fig.V-7 - Courbes de photoémission Au/Si (111) à température ambiante (d'après la réf. A18).

La plupart des résultats présentés ont été obtenus à Marseille, toutefois les expériences de photoémission ont été réalisées à Stanford, d'autres équipes ont également obtenus des résultats, notamment en spectroscopie de pertes d'énergie, analogues à ceux de Marseille (voir les références R₁ et A₁₆ à A₂₂).

Pour la clarté de l'exposé, nous discuterons deux régions de température de dépôt: température ambiante et haute température au-delà de 400°C à la lumière de quelques spectroscopies d'électrons :

- spectroscopie AUGER
- spectroscopie de perte d'énergie caractéristiques
- spectroscopie de photoémission

en relation directe avec des observations structurales en DEL ou diffraction d'électrons rapides (DER) et microscopie électronique en incidence rasante in-situ, ou microscopie électronique en transmission de répliques transfert.

A) A température ambiante les faits suivants ont été établis :

- i - Dans la première monocouche, où $\theta = 1$ correspond à un atome d'or par atome de surface de Si(111), un processus de simple adsorption intervient seul, comme le montre la croissance (décroissance) linéaire initiale du signal AUGER de l'or (du silicium) (voir Figures V 4 et 5a) et la disparition de toutes les taches de surstructures du silicium.

- ii - Au-delà de $\theta = 1$ une interdiffusion entre les deux matériaux intervient, la réaction donnant un composé de surface amorphe (disparition de tout cliché de DEL); le pic de silicium à 92 eV dans le spectre AUGER correspondant à des transitions LVV s'élargit et se sépare ($\theta \sim 4$) en un doublet à 90 eV et 95 eV caractéristique d'atomes de silicium formant des liaisons métalliques avec des atomes d'or (alliage Au-Si). (Figure V-5b).

- iii - En poursuivant la condensation la forme du doublet reste la même mais son intensité décroît alors que l'intensité du pic à 69 eV de l'or augmente. Même à $\theta \sim 100$ la spectroscopie AUGER révèle

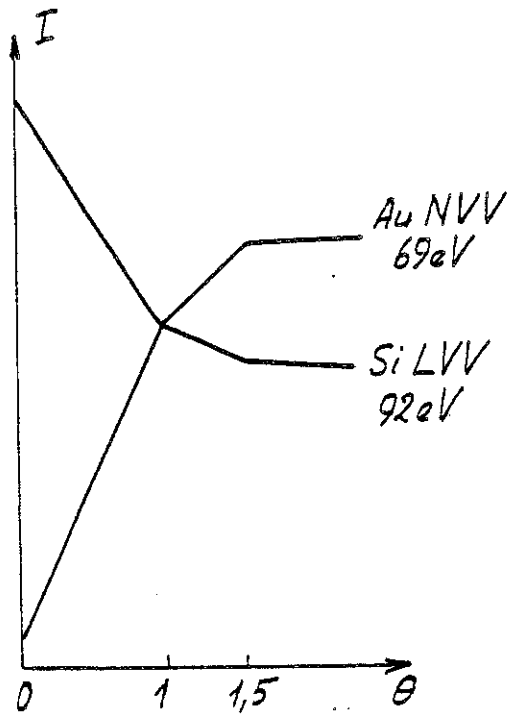


Fig.V-8 Courbes de condensation (SA) de Au/Si(111) à 700°C.

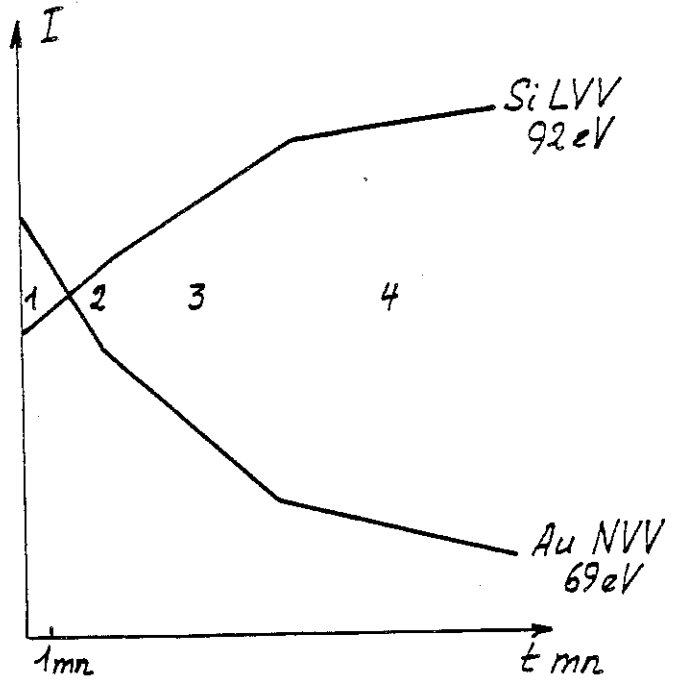


Fig.V-9 Isothermes de désorption Au/Si (111) obtenues en spectroscopie Auger à 865°C.

-iii - Une fois encore les mesures de spectroscopie de pertes d'énergie indiquent une étroite corrélation entre les propriétés électroniques et structurales (Figure V-10). Quand l'or est condensé à $T > 400^\circ\text{C}$ on ne voit plus d'évolution dans les spectres au-delà de $\theta = 1,5$. Les spectres présentent tous les aspects caractéristiques du domaine de la monocouche. Cela est à relier au fait que même à taux de recouvrement élevé $\theta > 100$ les cristallites 3D ne recouvrent qu'une fraction ($\sim 20\%$) de la surface du substrat; les signaux en spectroscopie de pertes proviennent donc essentiellement de la monocouche adsorbée sur laquelle reposent les cristallites 3D.

Un comportement analogue est obtenu si l'on recuit au-delà de 400°C un dépôt réalisé à température ambiante.

- iv - Le domaine des températures intermédiaires $20^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ a été étudié par GREEN et BAUER (Réf. A₂₂). Des transitions du composé amorphe de surface vers différents alliages bidimensionnels ordonnés, selon les conditions, ont été observés en DEL.

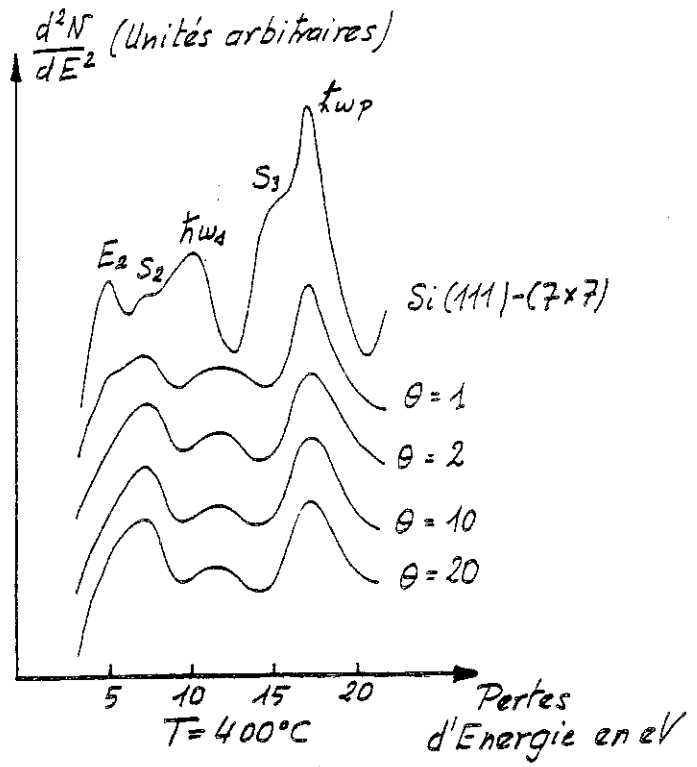


Fig. V-10 Spectres de pertes d'énergie à 400°C (d'après la Réf. A₁₉)

REFERENCES

I. ECOLEES PRECEDENTES SUR LES SURFACES.

- E₁ - "Ecole d'été Enrico Fermi" "Dynamic aspects of surface Physics" 25/6 - 7/7 - 73 Varenna di Como
Ed. F.O. GOODMAN Edition Compositori Bologna 1974.
- E₂ - "Ecoles d'été méditerranéennes sur les états de surface et la liaison chimique"
8-20/9/75 Casamari Italie
1-10/9/77 Florence Italie
1- 8/9/79 Grenade Espagne
Secrétariat M. BOURG, Université Aix-Marseille I
- E₃ - "Ecole d'Hiver sur la physico-chimie des surfaces"
17/2-2/3 1978 Les Houches

II. OUVRAGES DE REFERENCE

- O₁ - Low energy electrons and surface chemistry. - G. ERTL et J. KÜPPERS. Monographs in Modern Chemistry 4, 1974. Verlag Chemie.
- O₂ - Principles of Surface Chemistry. - G.A. SOMORJAI, 1972. Fundamental topics in Physical Chemistry. Prentice-Hall, Inc.
- O₃ - Surface Physics. - M. PRUTTON, Oxford Physics Series 11, 1975, Clarendon Press, Oxford.
- O₄ - Low energy electron diffraction. - J.B. PENDRY, Techniques of Physics 2, 1974, Academic Press.
- O₅ - Electron Spectroscopy for Surface Analysis. - H. IBACH ed. Topics in Current Physics 4, 1977, Springer-Verlag.
- O₆ - Surface Physics of Phosphors and Semiconductors. - C.G. SCOTT et C.E. REED ed. 1975, Academic Press.
- O₇ - Handbook of Surfaces and Interfaces. - L. DOBRZYNSKI ed - Galand -
- O₈ - Methods of surface analysis - CZANDERNA ed.

III. ARTICLES DE REVUE RECENTS

R₁ - Surface - Epitaxie

"Basic mechanisms in the early stages of Epitaxy"
R. KERN, G. LELAY et J.J.METOIS dans "Current Topics in
Materials Science" 3 E.KALDIS ed. 1979 North-Holland
Pub. Comp.

R₂ - Adsorption sur le graphite

"Two dimensional phase transitions of simple molecules
adsorbed on graphite". M. BIENFAIT dans "Current Topics
in Materials Science" 4 E.KALDIS, ed. 1980, North-Holland
Pub. Comp.

R₃ - Surface - Catalyse

"Active sites in Heterogeneous Catalysis" G.A.SOMORJAI
dans Advances in Catalysis 26 (1977)

R₄ - Silicium

" Physics of reconstructed silicon surfaces" W.MÜNCH,
Surf. Sc. 86 (1979) 672

IV. ARTICLES SPECIFIQUES RECENTS

Métaux :

- A₁ Pt(111) D.L. ADAMS et al. Phys. Rev.B 20 (1979) 4789
A₂ L.L. KESMODEL et al. Surf. Sc., 64 (1977), 342
A₃ Au {100}
Pt {100} J.B. BIBERIAN Surf. Sci., 97 (1980), 257
Ir {100}
A₄ Mo (100) R.A. BARKER et al. Surf. Sci., 94 (1980), 162
A₅ } M.K. DEBE et al. Phys. Rev. Lett., 39(1977) 708
A₆ } W (100) R.A. BARKER et al. Sol. Stat.Com., 25 (1978), 375

Si(111)

- A₇ 1x1 relaxation - J. IHM et al. Phys.Rev., B 21 (1980) 1527
A₈ 7x7 diffraction H_e - M.J.CARDILLO et al., Phys.Rev.Lett. 42
(1979), 508
A₉ 7x7 UPS F.HOUZAY et al. Surf.Sci. (à paraître)
A₁₀ 7x7 Modèles D.J.CHADI et al. Phys.Rev.Lett., 44, (1980), 799

A ₁₁		D.J. MILLER et al. J.Vac.Sci.Technol.16 (1979), 1270
A ₁₂		D.J. MILLER et al. Surf.Sci.94(1980), 555
A ₁₃	7x7 $\sqrt{19}$ x $\sqrt{19}$	G. LELAY Surf.Sci., (à paraître)
A ₁₄	7x7 \leftrightarrow 1x1 REM	N.OSAKABE et al. Japan J.Appl.Phys.19(1980), 2309
A ₁₅	As Ga (110)	R.J. MEYER et al. Phys.Rev.B 19(1979),5194

Au/Si (111)

A ₁₆	Structure	G. LELAY et al., Surf.Sci.,69,(1977), 295
A ₁₇	ITDS	G. LELAY et al., Surf.Sci.,65, (1977),261
A ₁₈	UPS	L. BRAICOVICH et al.Phys.Rev.,B 20(1979)5131
A ₁₉	ELS	F. SALVAN et al.
A ₂₀		K. OKUNO et al., Sol.Stat.Comm.,34(1980)493
A ₂₁		P. PARFETTI et al. à paraître
A ₂₂	Silicides	A.K. GREEN et al., J.Appl.Phys.,47(1976)1284
A ₂₃	5x1 \leftrightarrow 1x1 REM	K. YAGI et al., Proceedings of ICCG 6 Moscou 1980, J.Cryst.Growth, à paraître

CHAPITRE II

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE DES SURFACES

par Y. LAHRER

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE DES SURFACES.

Y. LARHER

I. PRINCIPALES NOTATIONS

I.1 Grandeurs extensives et leurs densités.

U : énergie interne

S : entropie

V : volume

A : aire

N_i : nombre de moles du constituant i .

La densité volumique ou superficielle d'une grandeur extensive quelconque Y sera représentée par la lettre minuscule y :

$$y = \frac{Y}{V} \quad \text{ou} \quad y = \frac{Y}{A}$$

Toutefois pour la densité superficielle des divers constituants nous utiliserons la notation traditionnelle Γ_i :

$$\Gamma_i = \frac{N_i}{A}$$

Exceptionnellement dans la section VII la lettre minuscule y désignera une densité molaire :

$$y = \frac{Y}{N}$$

La fraction molaire du constituant i sera désignée par x_i :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^I N_i}$$

Les grandeurs relatives aux phases volumiques seront affectées des indices supérieurs α et β ; celles relatives aux phases superficielles de l'indice supérieur S .

I.2. Grandeurs intensives.

T : température
 p : pression
 σ : tension superficielle
 μ_j : potentiel chimique de constituant i

I.3. Potentiels thermodynamiques.

H : enthalpie
 F : énergie libre de HELMHOLTZ
 G : énergie libre de GIBBS
 Ω : grand potentiel

II. INTRODUCTION

Une surface physique se prête à des mesures de grandeurs macroscopiques de natures très diverses : grandeurs mécaniques (la tension superficielle), chimiques (une quantité de matière adsorbée), calorimétriques (la chaleur dégagée au cours de l'adsorption). Nous savons que ces grandeurs ne sont pas indépendantes : ainsi, une augmentation de la quantité adsorbée provoque à la fois une variation de la tension superficielle et un dégagement de chaleur. La thermodynamique des surfaces a pour objet de déduire les relations entre ces diverses grandeurs macroscopiques d'un nombre restreint de postulats et de définitions. Il serait plus correct de l'appeler thermostatique pour la distinguer de la thermodynamique des processus irréversibles qui ne sera pas traitée dans ce cours. Il convient aussi de la différencier de la thermodynamique statistique qui vise notamment à relier les grandeurs macroscopiques à des paramètres moléculaires. Les relations de la thermostatique sont au contraire établies indépendamment de toute description moléculaire.

Le but essentiel de ce cours est d'exposer le formalisme de la thermostatique des interfaces. Nous présenterons un certain nombre d'applications à des systèmes simples afin de familiariser le lecteur avec le formalisme et aussi de démontrer un certain nombre de relations qui sont utilisées dans d'autres cours de cette école.

La première contribution importante à la thermodynamique des interfaces est due à GIBBS. Elle se trouve incluse dans le mémoire intitulé "On the equilibrium of heterogeneous substances" (1) qui constitue d'ailleurs la base de la théorie moderne de l'équilibre des phases. Notre exposé suivra les grandes lignes de la théorie gibbsienne, aussi bien en ce qui concerne l'équilibre des phases volumiques que celui des "phases superficielles". En effet, il nous semble utile de faire un rappel succinct de la thermostatique des phases volumiques pour deux raisons. D'une part, une interface n'a pas d'existence autonome : par définition même elle ne peut exister qu'en contact avec deux phases volumiques, si bien que nous aurons besoin de relations concernant ces deux phases. D'autre part, il est particulièrement commode de développer la thermodynamique des surfaces en parallèle avec celle des phases volumiques.

Dans ce cours nous utiliserons la présentation moderne de la thermodynamique gibbsienne due à TISZA (2). On en trouvera un exposé didactique dans l'ouvrage de thermodynamique de CALLEN (3). Pour ce qui concerne la thermodynamique des surfaces nous nous sommes surtout inspiré d'un cours de GRIFFITHS (4). Mais il existe un nombre impressionnant d'ouvrages ou d'articles traitant du même sujet (5-9). La liste des références que nous donnons ne prétend pas être exhaustive.

La thermostatique des interfaces est particulièrement simple tant qu'il s'agit de surfaces planes séparant des phases fluides. Elle devient plus délicate lorsqu'on a

affaire à des surfaces courbes ou à des surfaces limitant une ou deux phases solides. Ces deux sujets ne seront pas traités dans leur généralité, mais seulement dans des conditions particulières où le problème se simplifie, tout en restant pratiquement intéressant. Pour le cas le plus général nous nous contenterons de préciser la nature des difficultés rencontrées et de donner une bibliographie.

III. RAPPEL SUCCINCT DE LA THERMOSTATIQUE DES PHASES VOLUMIQUES

Dans tout le cours nous supposerons qu'il n'existe ni champ extérieur, ni réaction chimique et dans ce chapitre particulier nous négligerons en outre les phénomènes de surface.

Toute l'information thermostatique relative à une phase homogène est contenue dans son équation primitive fondamentale :

$$U^\alpha = U^\alpha (S^\alpha, V^\alpha, N_1^\alpha, \dots, N_C^\alpha) \quad [3.1]$$

où U^α est l'énergie interne, S^α l'entropie et N_i^α le nombre de moles du constituant i . La différentielle première de cette équation :

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i^\alpha \quad [3.2]$$

définit les paramètres intensifs : T température, p (pression) et μ_i (potentiel chimique du constituant i).

La fonction U^α est une fonction homogène du premier ordre des variables $S^\alpha, V^\alpha, N_1^\alpha, \dots, N_C^\alpha$. Cette propriété est liée au fait que l'équation [3.1] ne contient que des grandeurs extensives. On a donc d'après le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes (voir annexe A).

$$U^\alpha = TS^\alpha - pV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i N_i^\alpha \quad [3.3]$$

Si l'on écrit la différentielle de [3.3] et qu'on la compare à [3.2], on en déduit :

$$S^\alpha dT - V^\alpha dp + \sum_{i=1}^c N_i^\alpha d\mu_i = 0 \quad [3.4]$$

L'équation [3.4] est l'équation de GIBBS-DUHEM de la phase α . De telles équations jouent un rôle essentiel en thermodynamique des phases volumiques. L'équation [3.4] montre que pour une phase à c constituants, des $c + 2$ paramètres intensifs ($T, p, \mu_1, \dots, \mu_c$) seuls $c + 2 - 1 = c + 1$ sont indépendants. Pour un système à φ phases volumiques seuls $c + 2 - \varphi$ seront indépendants (Règle des phases de GIBBS).

L'équation primitive fondamentale possède certaines propriétés de convexité, dont on déduit les conditions de stabilité de l'équilibre, par exemple :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N_i} = \frac{T}{C_V} > 0 \quad [3.5]$$

où C_V est la capacité calorifique à volume constant.

L'équation primitive fondamentale s'exprime en fonction de variables extensives seulement. Il est souvent commode d'utiliser d'autres équations fondamentales, s'exprimant partiellement en fonction de paramètres intensifs. Ces équations sont des transformées de LEGENDRE de [3.1] (voir annexe B). Des exemples bien connus sont l'enthalpie $H(S, p, N_1, \dots, N_c)$, l'énergie libre de GIBBS $G(T, p, N_1, \dots, N_c)$. Pour un système échangeant de la chaleur et de la matière avec un réservoir défini par sa température T et les potentiels chimiques μ_1, \dots, μ_c de ses constituants, l'équation fondamentale qui s'impose est le grand potentiel :

$$\Omega^\alpha(T, V^\alpha, \mu_1, \dots, \mu_c) = U^\alpha - TS^\alpha - \sum_{i=1}^c \mu_i N_i \quad [3.6]$$

Compte tenu de [3.3] on a :

$$\Omega^\alpha = -pV^\alpha \quad [3.7]$$

En dehors de points singuliers (les points critiques par exemple) ces équations fondamentales contiennent la même information que l'équation primitive fondamentale. Cette propriété ne vaut évidemment pas pour les équations d'état qui sont des dérivées premières d'équations fondamentales, les plus connues étant les dérivées de G :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_i} = V(T, p, N). \text{ Equation d'état } [3.8] \\ \text{thermique}$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i} = S(T, p, N). \text{ Equation d'état } [3.9] \\ \text{calorique}$$

Notons que les équations fondamentales sont aussi désignées sous le nom d'équations caractéristiques ou de potentiels thermodynamiques.

IV. SURFACE SEPARANT DEUX PHASES FLUIDES

IV.1. Surface de division de Gibbs. Grandeurs d'excès.

Considérons une surface plane d'aire A séparant deux phases fluides α et β . Dans le cadre de la théorie développée dans la section précédente, on peut écrire pour une grandeur extensive quelconque Y la relation

$$Y^t = Y^\alpha + Y^\beta = y^\alpha V^\alpha + y^\beta V^\beta \quad [4.1]$$

où Y^t se rapporte à l'ensemble des deux phases (quantité totale de la grandeur Y). Cette relation exprime l'additivité des grandeurs extensives. Dans cette description la surface est considérée comme un concept purement géométrique. La relation [4.1] ne peut être rigoureuse que dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire lorsque toutes les dimensions R du système tendent vers l'infini, les grandeurs superficielles qui croissent en R^2 devenant alors négligeables par rapport aux grandeurs volumiques qui croissent en R^3 . Pour un système fini un moyen simple de donner un contenu physique au concept de surface est d'écrire :

$$Y^t = Y^\alpha + Y^\beta + Y^S = y^\alpha V^\alpha + y^\beta V^\beta + y^S A \quad [4.2]$$

Y^S est une grandeur extensive que l'on affecte à la surface. Elle se présente comme une grandeur d'excès. On peut donc définir pour la surface un ensemble de grandeurs extensives $U^S, S^S, N_1^S, \dots, N_C^S$. Ce faisant nous convenons implicitement de remplacer la région inhomogène séparant les phases α et β par une surface mathématique, généralement appelée surface de division de Gibbs, les densités volumiques des grandeurs extensives étant supposées constantes dans chacune des phases jusqu'à cette surface. Notons bien qu'il s'agit là d'une convention faite dans le cadre d'une théorie macroscopique et non d'une hypothèse sur le profil réel de la région inhomogène. Sauf au voisinage des points critiques, l'épaisseur de cette dernière est de l'ordre de grandeur du diamètre des molécules, si bien qu'une description détaillée de son profil ne peut être conçue que dans le cadre d'une théorie moléculaire.

La convention que nous avons faite semble présenter une difficulté, les grandeurs extensives superficielles définies par [4.2] dépendant de la localisation précise de la surface de division. Considérons en effet (Figure 4.1) une section cylindrique d'aire A , perpendiculaire à la

surface de division et limitée par les plans $z = a$ et $z = b$ situés respectivement dans les phases α et β , z désignant l'ordonnée selon un axe perpendiculaire à la surface. Si la surface de division est prise en z_1 nous aurons :

$$\gamma^S = y^S A = \gamma^t - y^\alpha A(z_1 - a) - y^\beta A(b - z_1) \quad [4.3]$$

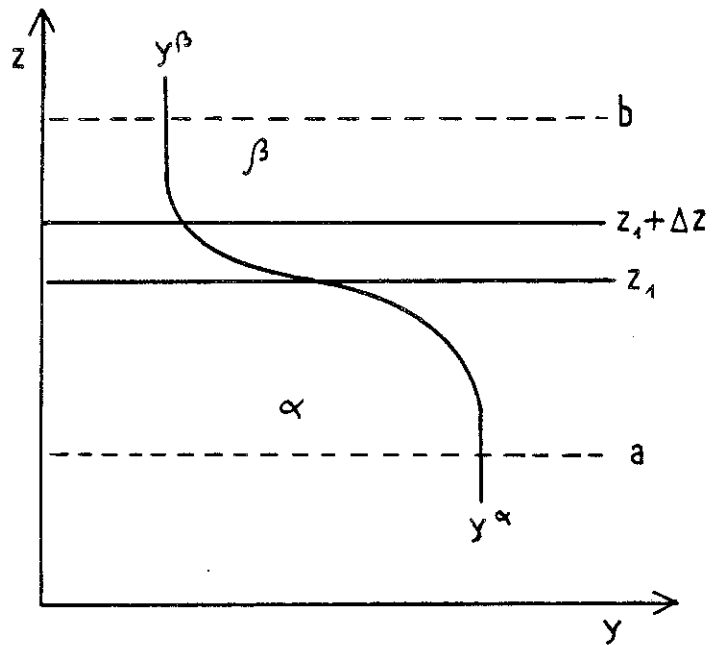


Figure 4.1 : Région inhomogène séparant deux phases α et β .

où

$$Y^t = A \int_a^b y dz \quad [4.4]$$

a une valeur bien définie indépendante de z_1 . De l'équation [4.3] il résulte qu'un déplacement de la surface de division de Δz conduit à une variation de Y^S :

$$\Delta Y^S = A \Delta y^S = - A (y^\alpha - y^\beta) \Delta z \quad [4.5]$$

De prime abord il semble gênant que les grandeurs extensives associées à une surface dépende d'une convention. Nous verrons dans la suite que ceci n'entraîne aucune difficulté. Pour l'instant notons que grâce à l'équation [4.5] les variations de densité superficielle dues à un changement de la position de la surface de division sont bien contrôlées. En particulier le rapport $\frac{\Delta y^S}{y^\alpha - y^\beta}$ est le même pour toutes les grandeurs extensives :

$$\frac{\Delta y^S}{y^\alpha - y^\beta} = \text{constante} \quad [4.6]$$

IV.2. Tension superficielle. Equation d'adsorption de Gibbs.

Ayant introduit un ensemble de grandeurs extensives superficielles $U^S, S^S, N_1^S, \dots, N_C^S$, nous définissons la phase homogène superficielle par son équation primitive fondamentale :

$$U^S = U^S(S^S, A, N_1^S, \dots, N_C^S) \quad [4.7]$$

Cette définition procède par analogie avec celle d'une phase volumique. Notons que, contrairement aux autres grandeurs extensives, le paramètre géométrique A , qui remplace le volume V , a une valeur bien définie indépendante

de la position de la surface de division. Pour l'instant la définition [4.7] doit être considérée comme un postulat dont il importe de montrer qu'il conduit à une description thermodynamique cohérente de l'interface. La différentielle de l'équation [4.7]

$$dU^S = TdS^S + \sigma dA + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i^S \quad [4.8]$$

définit les paramètres intensifs. Il apparaît un nouveau paramètre intensif :

$$\sigma = (\partial U^S / \partial A)_{S, N_i^S} \quad [4.9]$$

dont il nous faut dégager la signification physique. Considérons un cylindre dont la section est un carré de côté ℓ et dans lequel coulisse un piston (Figure 4.2). Dans ce cylindre coexistent deux phases α et β séparées par une surface A parallèle à l'une des faces du cylindre. Notre système étant isolé adiabatiquement, un déplacement réversible dx du piston conduit à une variation de l'énergie interne :

$$\left\{ dU \right\}_{S, N_i} = - (p\ell^2 - \sigma\ell) dx \quad [4.10]$$

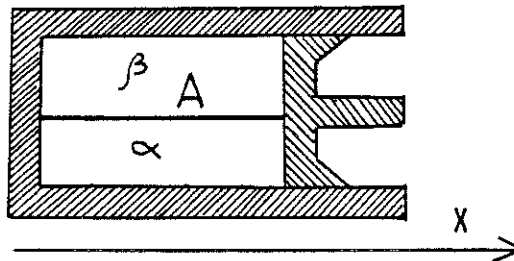


Figure 4.2

Cette relation définit la force extérieure, $-(p\ell^2 - \sigma\ell)$, s'exerçant sur le piston. Le système exerce donc sur le piston une force opposée, $p\ell^2 - \sigma\ell$. Le premier terme, $p\ell^2$, est la force de pression. Le second, $-\sigma\ell$, qui s'y oppose, si $\sigma > 0$, est une force par unité de longueur, qui représente la tension existant dans la surface. σ est par définition la tension superficielle.

Nous postulons pour la fonction [4.8] la même propriété d'homogénéité que pour la fonction [3.1], d'où la relation :

$$U^S = TS^S + \sigma A + \sum_{i=1}^C \mu_i N_i^S \quad [4.11]$$

Procédant comme dans la section III, nous en déduisons la relation de GIBBS-DUHEM de l'interface :

$$S^S dT + A d\sigma + \sum_{i=1}^C N_i^S d\mu_i = 0 \quad [4.12]$$

connue sous le nom d'équation d'adsorption de GIBBS.

Le grand potentiel de l'interface est défini par :

$$\Omega^S = U^S - TS^S - \sum_{i=1}^C \mu_i N_i^S \quad [4.13]$$

si bien que d'après [4.11] :

$$\Omega^S = \sigma A \text{ et } \sigma = \frac{\Omega^S}{A} \quad [4.14]$$

La tension superficielle σ est donc la densité superficielle du grand potentiel et peut s'exprimer par une énergie par unité d'aire, dont la dimension est identique à celle d'une force par unité de longueur.

La tension superficielle est une grandeur physique directement mesurable. Sa valeur doit donc être indépendante de toute convention sur la localisation de la surface de

division. Il doit en être de même du produit σA c'est-à-dire du grand potentiel. Or dans le cadre de notre formalisme, ceci n'est nullement évident, Ω^S étant défini par une somme algébrique de termes dont les valeurs dépendent de cette convention. Cependant, on vérifie aisément que Ω^S n'en dépend pas. En effet soit $\Delta\Omega^S$ sa variation pour un déplacement Δz de la surface de division :

$$\Delta\Omega^S = \Delta U^S - T\Delta S^S - \sum_{i=1}^C \mu_i \Delta N_i^S \quad [4.15]$$

soit, compte tenu de [4.5]

$$\begin{aligned} \Delta\Omega^S = - A\Delta z \left\{ (u^\alpha - T_s^\alpha - \sum_{i=1}^C \mu_i n_i^\alpha) \right. \\ \left. - (u^\beta - T_s^\beta - \sum_{i=1}^C \mu_i n_i^\beta) \right\} \end{aligned} \quad [4.16]$$

et donc d'après [3.3]

$$\Delta\Omega^S = - A\Delta z \left[- p + p \right] = 0 \quad [4.17]$$

Notons que le grand potentiel est le seul potentiel thermodynamique dont la valeur ne dépend pas de la localisation de la surface de division.

Nous avons indiqué dans l'introduction que des complications apparaîtraient dans le cas des surfaces solides ou courbes. Toutefois les relations [4.13] et [4.14] restent toujours valables et doivent être considérées comme définissant la tension superficielle. Rappelons donc cette définition sous une forme plus condensée :

$$\sigma = u^S - T_s^S - \sum_{i=1}^C \mu_i \Gamma_i = f^S - \sum_{i=1}^C \mu_i \Gamma_i \quad [4.18]$$

Les conditions d'équilibre thermodynamique s'obtiennent en recherchant le minimum de

$$U^t = U^\alpha + U^\beta + U^s \quad [4.19]$$

compte tenu des liaisons du système :

$$S^\alpha + S^\beta + S^s = \text{constante} \quad [4.20a]$$

$$N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s = \text{constante} \quad 1 \leq i \leq c \quad [4.20b]$$

$$V^\alpha + V^\beta = \text{constante} \quad [4.20c]$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange conduit à :

$$T^\alpha = T^\beta = T^s \quad [4.21a]$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^s \quad 1 \leq i \leq c \quad [4.21b]$$

$$p^\alpha = p^\beta \quad [4.21c]$$

Ultérieurement nous rechercherons les conditions d'équilibre pour des systèmes où les interfaces ne sont pas planes. Les conditions d'équilibre thermique et chimique [4.21 a et b] resteront inchangées. Pour l'établissement des conditions d'équilibre mécanique il suffira alors de rechercher le minimum à T , μ_i et $V^\alpha + V^\beta$ constants du grand potentiel :

$$\Omega^t = \Omega^\alpha + \Omega^\beta + \Omega^s \quad [4.22]$$

IV.3 Interface gaz.liquide pour un système à un constituant.

Pour un système à un constituant l'équation de GIBBS s'écrit :

$$S^S dT + N^S d\mu + A d\sigma = 0 \quad [4.23]$$

Cette équation se simplifie si on choisit la surface de division de telle sorte que $N^S = 0$. On aura alors :

$$d\sigma = - s^S dT \quad [4.24]$$

$$s^S = - \frac{d\sigma}{dT} \quad [4.25]$$

et d'après [4.11]

$$u^S = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad [4.26]$$

Si la surface de division est choisie de telle sorte que $N^S \neq 0$, il faut se référer à l'équation [4.23]. On est tenté d'en déduire que :

$$s^S = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\mu} \quad \text{FAUX} \quad [4.27]$$

Toutefois une telle équation n'a pas de sens. En effet le système est monovariant si bien que μ est une fonction de T . Ceci résulte de l'existence de deux équations de GIBBS-DUHEM distinctes pour les phases liquide (α) et vapeur (β) de part et d'autre de la surface :

$$S^\alpha dT - V^\alpha dp + N^\alpha d\mu = 0 \quad [4.28]$$

$$S^\beta dT - V^\beta dp + N^\beta d\mu = 0 \quad [4.29]$$

d'où il résulte :

$$\frac{d\mu}{dT} = - \frac{s^\alpha - s^\beta}{n^\alpha - n^\beta} \quad [4.30]$$

4.23] et [4.30] on déduit :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\left(s^S - r \frac{s^\alpha - s^\beta}{n^\alpha - n^\beta} \right) \quad [4.31]$$

devant être indépendant de la convention fixant la position de la surface de division, le membre de droite de l'équation [4.31] doit l'être également. Et en effet, on vérifie facilement en utilisant la relation [4.6]. Il faut à nouveau que le fait que les grandeurs extensives dépendent de la localisation de la surface de division ne produise pas de difficulté. De façon générale dans les situations d'intérêt pratique il apparaît toujours des combinaisons de grandeurs extensives invariantes dans un changement de convention.

La difficulté soulevée par l'équation [4.27] est due au fait qu'une phase superficielle ne peut être conçue de façon autonome. Sinon $c+1$ des $c+2$ paramètres intensifs qui la caractérise $(T, \sigma, \mu_1 \dots \mu_c)$ pourraient être considérés comme indépendants. Mais du fait de la présence de deux enthalpies volumiques contiguës leur nombre se trouve réduit à une façon commode de supprimer cette difficulté consiste de diminuer d'une unité le nombre de variables dont dépend l'équation fondamentale. Cela se fait le plus simplement en posant à zéro l'une de ces variables, ce qui équivaut à choisir une surface de division particulière. Pour un système à un constituant, il est particulièrement commode de prendre $N_1^S = 0$.

Certains auteurs préfèrent décrire une interface comme une tranche de matière limitée par deux plans parallèles, laissant la région inhomogène. Cela se traduit d'une part par l'introduction d'une variable extensive supplémentaire, le volume, dans l'équation fondamentale de la phase

superficielle, d'autre part par l'addition d'une seconde surface de division. La localisation de cette deuxième surface va réduire d'une unité le nombre de variables indépendantes, si bien qu'en définitive cette autre façon de décrire une interface se révèle équivalente à celle de GIBBS.

En conclusion il nous semble que la méthode la plus simple et la plus sûre consiste à décrire une interface par une seule surface de division et, pour exclure toute difficulté mathématique liée à l'existence de variables non indépendantes, de localiser cette surface par la convention la plus commode.

La théorie moléculaire des interfaces, c'est-à-dire la thermodynamique statistique des régions inhomogènes, est un sujet difficile que nous n'aborderons pas dans ce cours. Nous conseillons aux lecteurs intéressés l'ouvrage récent de CROXTON (10) et un article de revue de ROWLINSON (11).

IV.4. Surface d'un mélange liquide binaire.

Il est commode d'appeler le constituant 1 le solvant, et le constituant 2 le soluté et de fixer la surface de division par la convention $\Gamma_1 = 0$. L'équation de GIBBS [4.12] s'écrit alors :

$$S^S dT + A d\sigma + N_2^S d\mu_2 = 0 \quad [4.32]$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T = - \Gamma_2 \quad [4.33]$$

On peut simplifier cette équation dans deux cas particuliers :

i) La vapeur du soluté est un gaz parfait, si bien que

$$(d\mu_2)_T = RT \, d \ln p \quad [4.34]$$

et [4.33] devient :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Gamma_2 RT}{p} \quad [4.35]$$

ii) La solution est très diluée et peut être considérée comme idéale si bien que :

$$(d\mu_2)_T = RT \frac{dx_2}{x_2} \quad [4.36]$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T = - \frac{\Gamma_2 RT}{x_2} \quad [4.37]$$

On constate qu'une adsorption ou une ségrégation à la surface du soluté ($\Gamma_2 > 0$) conduisent à un abaissement de la tension superficielle (voir le cours de M. OUDAR). Les corps tensio-actifs ont la propriété particulière de se fixer préférentiellement aux interfaces et d'abaisser ainsi la tension superficielle. Il arrive même qu'en ajoutant un tensio-actif à un mélange eau-huile on réalise une situation où $\sigma < 0$. Mais il ne peut s'agir que d'un état métastable. Le système va alors former une micro-émulsion, c'est-à-dire augmenter sa surface jusqu'à ce que Γ_2 ayant suffisamment diminué, σ devienne positif ou nul. A l'équilibre stable

$$\sigma \geq 0$$

[4.38]

Il n'y a pas d'autres inégalités en thermodynamique des surfaces. Une relation telle que [3.5] se démontre en considérant une seule phase autonome et n'a donc pas d'équivalent pour les interfaces.

V. SURFACE COURBE SEPARANT DEUX PHASES FLUIDES.

Nous n'envisageons que le cas de systèmes où l'épaisseur de la région inhomogène est beaucoup plus faible que les rayons de courbure principaux de la surface. Dans le cas contraire l'équation [4.8] contient un terme supplémentaire faisant intervenir la courbure. En outre σ devient une fonction de la courbure. Ces problèmes sont examinés en détail dans un article de MELROSE (12) où le lecteur trouvera de nombreuses références intéressantes sur le sujet.

Dans cette section nous traiterons seulement le problème de l'équilibre mécanique d'une gouttelette sphérique de rayon r (phase α) en équilibre avec une phase β . La condition $\delta\Omega^t = 0$, sachant que $\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$ s'écrit :

$$(-p^\alpha + p^\beta)\delta V^\alpha + \sigma\delta A = 0 \quad [5.1]$$

Mais V^α et A ne sont pas des variables indépendantes. On a :

$$\delta A = \frac{2}{r} \delta V^\alpha \quad [5.2]$$

d'où la condition d'équilibre

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{r} \quad [5.3]$$

C'est un cas particulier de la relation de YOUNG et LAPLACE qui s'écrit pour une surface de rayons de courbure principaux r_1 et r_2 :

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [5.4]$$

Du fait de cette différence de pression une petite gouttelette d'un liquide pur aura une tension de vapeur différente de celle d'une phase limitée par une surface plane (rayon de courbure infini). En effet, dérivons [5.3] :

$$dp^\alpha - dp^\beta = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad [5.5]$$

et écrivons la condition d'équilibre chimique :

$$du^\alpha = du^\beta \quad [5.6]$$

soit

$$v^\alpha dp^\alpha = v^\beta dp^\beta \quad [5.7]$$

De [5.5] et [5.7] on déduit :

$$\frac{v^\beta - v^\alpha}{v^\alpha} dp^\beta = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad [5.8]$$

Si l'on suppose $v^\alpha \ll v^\beta$ et $v^\beta = \frac{RT}{p^\beta}$ (gaz parfait), on obtient :

$$\frac{dp^\beta}{p^\beta} = \frac{v^\alpha}{RT} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad [5.9]$$

Si nous admettons en outre v^α indépendant de la pression, nous obtenons par intégration de [5.9] l'équation de KELVIN :

$$\ln \frac{p^\beta(r)}{p^\beta(\infty)} = \frac{2\sigma v^\alpha}{rRT} \quad [5.10]$$

Une petite gouttelette sphérique de rayon r a donc une tension de vapeur $p(r)$ supérieure à celle $p(\infty)$

d'une phase limitée par une surface plane. On peut montrer facilement que dans le cas d'un ménisque sphérique concave on aurait, au contraire, un abaissement de la tension de vapeur, l'équation [5.10] restant valable au signe près.

VI. SURFACE DES CRISTAUX

Dans le cas de surfaces cristallines il apparaît deux complications supplémentaires, la première étant que les forces dans un milieu cristallin ne peuvent plus être représentées par une pression isotrope dans le volume et une tension superficielle isotrope à la surface. Un traitement rigoureux des surfaces solides implique donc l'utilisation de tenseurs de contraintes aussi bien en surface qu'en volume et ceci complique considérablement le problème. Cependant, selon CABRERA (13) il semble probable que l'effet de ces contraintes anisotropes reste faible tant que le cristal a des dimensions supérieures à 1000 Å. Nous n'en tiendrons pas compte dans ce cours. Le lecteur pourra se reporter aux articles de CABRERA (13), HERRING (14) et MULLIN (15) où la thermodynamique des surfaces solides est traitée dans le détail.

Nous examinerons au contraire la seconde complication qui soulève peu de difficultés. Elle est liée au fait que la tension superficielle n'est plus une grandeur isotrope. Elle dépend de l'orientation de la face cristalline considérée. Pour rendre compte des variations de σ avec l'orientation hkl d'un plan donné on utilise une représentation polaire. A partir de l'origine 0 on trace normalement au plan considéré un vecteur $0\vec{P}$ de longueur proportionnelle à σ_{hkl} , ou σ_p en abrégé. La figure 6.1 montre l'aspect d'une telle courbe pour un cristal plan. Nous allons montrer comment la forme d'équilibre d'un cristal s'obtient à partir d'une telle surface.

Notre raisonnement est calqué sur celui de la section précédente. Compte tenu de l'anisotropie de la tension superficielle l'équation [5.1] devient

$$(-p^\alpha + p^\beta) \delta V^\alpha + \sum_p \sigma_p \delta A_p = 0 \quad [6.1]$$

Notons que si l'on tenait compte des contraintes le dernier terme du membre de gauche de [5.1] aurait une expression plus compliquée.

Si le cristal est un polyèdre possédant un centre de symétrie il est défini par les longueurs h_p des normales à ses faces

$$V^\alpha = V^\alpha (h_1, \dots, h_p, \dots, h_f) \quad [6.2]$$

et

$$dV^\alpha = \sum_{p=1}^f A_p dh_p \quad [6.3]$$

Mais V^α est une fonction homogène d'ordre 3 des variables h_p et donc, d'après le théorème d'Euler (Annexe A) :

$$3V^\alpha = \sum_{p=1}^f h_p \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial h_p} \right) = \sum_{p=1}^f h_p A_p \quad [6.4]$$

En différenciant la dernière relation et en la comparant à [6.3], on obtient :

$$dV^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^f h_p dA_p \quad [6.5]$$

d'où la condition d'équilibre mécanique :

$$\sum_{p=1}^f \left[\left(-p^\alpha + p^\beta \right) \frac{h_p}{2} + \sigma_p \right] \delta A_p = 0 \quad [6.6]$$

c'est-à-dire

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma_p}{h_p} \quad [6.7]$$

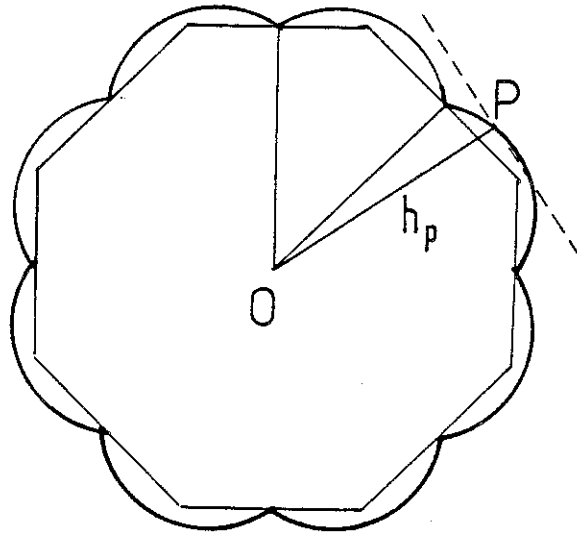


Figure 6.1 . Représentation polaire de la tension superficielle d'un cristal plan. Construction de WULFF.

C'est la relation de WULFF. La construction de la forme d'équilibre d'un cristal s'en déduit aisément. On trace l'ensemble des plans normaux aux rayons vecteurs $O\vec{P}$. Leur

enveloppe interne est la forme d'équilibre. Cette construction est illustrée dans la figure 6.1 dans le cas d'un cristal plan.

A basse température la surface engendrée par le point P a des points de rebroussement très accentués correspondant aux faces les plus denses du cristal si bien que la forme d'équilibre sera un polyèdre où ces faces prédominent. A plus haute température l'agitation thermique peut estomper l'anisotropie de σ si bien que le cristal pourra présenter un profil plus arrondi. Le lecteur trouvera dans les références (13,14,15) un traitement plus général de la forme d'équilibre d'un cristal n'impliquant pas a priori l'existence d'une forme polyédrique.

Appliquons la relation [6.7] à un problème simple, celui d'un cristal pur (constituant 2) en équilibre avec sa solution dans un solvant (constituant 1). La concentration d'équilibre de la solution sera différente selon qu'elle sera en équilibre avec un petit cristal ou un grand cristal. On aura

$$\Delta u_2^\beta = \mu_2^\alpha (h_1, \dots, h_f) - \mu_2^\alpha (\infty) \quad [6.8]$$

Sachant que $[du]_T = v dp$ on en déduit

$$\Delta u_2^\beta = \frac{2\sigma_p}{h_p} v^\alpha \quad [6.9]$$

C'est la seconde équation du cours de M. BOISTELLE.

VII. ADSORPTION D'UN GAZ SUR UN SOLIDE INDEFORMABLE.

Les forces mises en jeu dans l'adsorption physique sont en général beaucoup plus faibles que les forces de cohésion de l'adsorbant. De ce fait l'adsorption provoque une déformation très faible du substrat et l'on peut en première approximation considérer ce dernier comme indéformable. Notons par l'indice 1 l'adsorbant et par l'indice 2 l'adsorbat et posons $N_1^S = 0$. L'équation d'adsorption de Gibbs s'écrit :

$$S^S dT + Ad\sigma + N_2^S d\mu_2 = 0 \quad [7.1]$$

Pour l'adsorbant sous vide on peut écrire :

$$S_0^S dT + Ad\sigma_0 = 0 \quad [7.2]$$

Soustrayons [7.2] de [7.1]. Il vient :

$$(S^S - S_0^S) dT + Ad(\sigma - \sigma_0) + N_2^S d\mu_2 = 0 \quad [7.3]$$

Il est commode d'introduire les nouvelles variables :

$$\phi = \sigma_0 - \sigma \quad [7.4]$$

$$S^a = S^S - S_0^S \quad [7.5]$$

$$N^a = N_1^S \quad [7.6]$$

[7.3] s'écrit alors :

$$S^a dt - Ad\phi + N^a d\mu = 0 \quad [7.7]$$

Cette façon de procéder revient en fait à décrire la phase

l'adsorbée par une équation fondamentale (16)

$$U^a = U^a(S^a, A, N^a) \quad [7.8]$$

où

$$U^a = U^S - U_0^S \quad [7.9]$$

U^a, S^a, N^a apparaissent comme des grandeurs d'excès par rapport à la surface propre. La différentielle de l'équation [7.9] :

$$dU^a = T dS^a - \phi dA + \mu dN^a \quad [7.10]$$

définit le paramètre intensif :

$$\phi = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S^a, N^a} \quad [7.11]$$

appelé pression d'étalement ou pression superficielle.

Dans cette section nous souhaitons montrer comment une chaleur d'adsorption mesurée calorimétriquement peut être reliée à une grandeur déduite d'un réseau d'isothermes d'adsorption, la chaleur isostérique q_{st} , définie par :

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Gamma \quad [7.12]$$

où

$$\Gamma = \frac{N^a}{A} \quad [7.13]$$

Si l'adsorbat gazeux est un gaz parfait :

$$d\mu = - s^g dT + RT d \ln p \quad [7.14]$$

d'où

$$q_{st} = T \left[s^g + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_T \right] \quad [7.15]$$

La différentielle de l'énergie libre de HELMHOLTZ de la phase adsorbée s'écrit :

$$dF^a = - S^a dT - \phi dA + \mu dN^a \quad [7.16]$$

On en déduit la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_T = - \left(\frac{\partial S^a}{\partial N^a} \right)_T \quad [7.17]$$

d'où

$$q_{st} = T \left[s^g - \left(\frac{\partial S^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} \right] \quad [7.18]$$

De [7.10] on déduit :

$$\left(\frac{\partial U^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} = T \left(\frac{\partial S^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} + \mu \quad [7.19]$$

si bien que q_{st} s'écrit encore :

$$q_{st} = h^g - \left(\frac{\partial U^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} \quad [7.20]$$

Analysons maintenant le fonctionnement d'un calorimètre utilisé couramment (17) pour la mesure de chaleur d'adsorption. Il est représenté schématiquement dans la figure 7.1. Il s'agit d'un calorimètre à flux,

isotherme. Nous supposerons que l'état final est proche de l'état initial si bien que les variations des grandeurs d'état pourront être représentées par leur différentielle première : dN^g , dN^a , dU , ($dT = 0$). Le volume V qu'occupe le gaz dans l'ampoule d'adsorption est constant. Toutefois le système étant ouvert, il est commode de le fermer par un piston fictif de sorte que

$$dN^a + dN^g = 0 \quad [7.21]$$

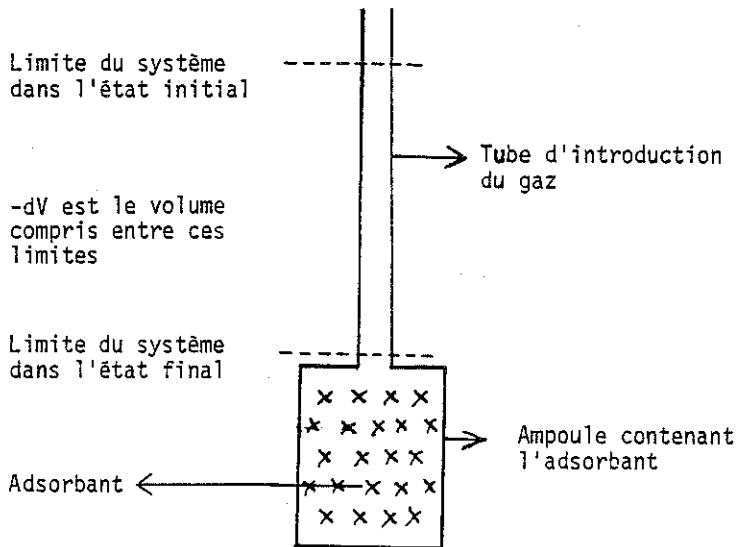


Figure 7.1 : Schéma d'un calorimètre à flux utilisé pour la mesure de chaleur d'adsorption.

Le déplacement de ce piston correspond à un travail des forces extérieures, $-pdV$. dQ étant la chaleur dégagée, on aura :

$$dU = -dQ - pdV \quad [7.22]$$

soit

$$dQ = -pdV - u^g dN^g - \left(\frac{\partial U^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} dN^a \quad [7.23]$$

L'adsorbat gazeux étant supposé parfait :

$$pdV + Vdp = RT dN^g \quad [7.24]$$

Compte tenu de cette dernière relation et de [7.21] on aura :

$$dQ = Vdp + \left[h^g - \left(\frac{\partial U^a}{\partial N^a} \right)_{T,A} \right] dN^a \quad [7.25]$$

et donc d'après [7.20]

$$q_{st} = \frac{dQ}{dN^a} - V \frac{dp}{dN^a} \quad [7.26]$$

Cette dernière relation semble suggérer que les mesures calorimétriques ne sont pas utiles dès l'instant où l'on a déterminé un réseau d'isothermes d'adsorption. Il faut ajouter cependant qu'une mesure calorimétrique plus directe sera souvent plus précise.

ANNEXES

ANNEXE A - Théorème d'Euler

Soit $f(x,y,z)$ une fonction homogène d'ordre m , c'est-à-dire pour laquelle on a :

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^m f(x,y,z)$$

on démontre que

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = m f(x,y,z)$$

La réciproque est vraie.

ANNEXE B - Transformée de Legendre

Soit $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ une fonction de x_1, \dots, x_n dont les dérivées premières seront désignées par $m_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$. Une transformée de Legendre de f est définie par

$$g = g(m_1, \dots, m_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = f - \sum_{i=1}^k m_i x_i$$

En dehors de points singuliers, elle contient la même information que f . Pour une fonction à une variable il est aisé de voir que la transformation de Legendre fait passer de l'équation ponctuelle d'une courbe à son équation tangentielle.

- REFERENCES -

- (1) GIBBS J.W. (1961). The scientific papers of J.W. Gibbs. Dover, New-York.
- (2) TISZA L. (1966). Generalized thermodynamics. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts.
- (3) CALLEN H.B. (1960). Thermodynamics. Wiley, New-York.
- (4) GRIFFITHS R.B. (1980). An introduction to the thermodynamics of surfaces, dans : Phase transitions in surface films
Eds. J.G. Dash et J. Ruvalds, Plenum Press, New-York.
- (5) DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A. et EVERETT D.H. (1966). Surface tension and adsorption. Longmans, Londres.
- (6) CAHN J.W. (1979). Thermodynamics of solid and fluid surfaces, dans :
Interfacial segregation. Eds. W.C. JOHNSON et J.M. BLAKELEY, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- (7) BLAKELEY J.M. (1973). Introduction to the properties of crystal surfaces. Pergamon Press, Oxford.
- (8) LANDAU L.D. et LIFSHITZ E.M. (1980). Statistical physics. Tome 1, Pergamon Press, Oxford 517-537.
- (9) REGNIER P. (1978). Surface tension and surface energies, dans : Handbook of surfaces and interfaces, vol. 2. Ed. L. DOBRZYNSKI, Garland STPM Press, New-York.
- (10) CROXTON C.A. (1980). Statistical mechanics of the liquid surface, Wiley, New-York.
- (11) ROWLINSON J.S. (1978). The surface of a liquid. Chem. Soc. Rev. 7, 329-343.
- (12) MELROSE J.C. (1970). Thermodynamics of surface phenomena, dans : Comptes rendus de la conférence internationale de thermodynamique, Cardiff, Butterworths, Londres.

- (13) CABRERA N. (1964). The equilibrium of crystal surfaces. Surf. Sci. 2, 320-345.
- (14) HERRING C. (1953). The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems, dans : Structure and properties of solid surfaces. Ed. R. GOMER, The University of Chicago Press, Chicago 5-81.
- (15) MULLIN W.W. (1963). Metal surfaces. The American Society for Metals, Ohio.
- (16) LARHER Y. (1965). Thermodynamique de l'adsorption physique sur les surfaces solides. J. Chim. Phys. 62, 604-611.
- (17) ROUQUEROL J. (1971). Calorimétrie d'adsorption aux basses températures. Colloques Internationaux du CNRS, 201, Paris 537-545.

CHAPITRE III

L'ADSORPTION

par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT

L'ADSORPTION

H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT

Ce cours traite essentiellement de l'adsorption à l'interface solide-gaz, bien que de nombreux concepts et développements puissent être étendus à l'interface solide-solution. Il décrit les approches classiques qui ont été à la base des progrès dans ce domaine. Lorsque le choix est possible, l'accent est délibérément mis sur les aspects cinétiques et dynamiques plutôt que sur la thermodynamique.

I. CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION

I.1. Description générale du processus d'adsorption.

Considérons un solide en contact avec une phase gazeuse où la pression n'est pas négligeable (le solide est appelé adsorbant et le gaz, adsorbat). Si le gaz est parfait, l'énergie cinétique moyenne des molécules gazeuses est uniquement une fonction de la température tandis que la fréquence des chocs avec la surface du solide, Z , est fonction de la température et de la pression :

$$\overline{E_C} = \frac{3}{2} k T \quad (1)$$

$$Z \text{ (collisions cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} = P / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (2)$$

Par exemple, pour un gaz tel que l'oxygène sous une pression de 10^{-2} torr à température ambiante, $Z \approx 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pour un métal où il y a environ 10^{15} atomes cm^{-2} en surface, chaque atome de surface reçoit donc déjà plus de 3000 chocs s^{-1} dans ces conditions. C'est considérable.

Que se passe-t-il lorsqu'une molécule s'approche de la surface du solide ? Considérons d'abord le cas irréal où il n'y aurait pas de forces d'attraction entre les molécules du gaz et les atomes de la surface. Dans un diagramme d'énergie en fonction de la distance z perpendiculairement à la surface, la situation est la suivante, en prenant comme zéro d'énergie potentielle, l'énergie d'une molécule isolée infiniment

éloignée de la surface :

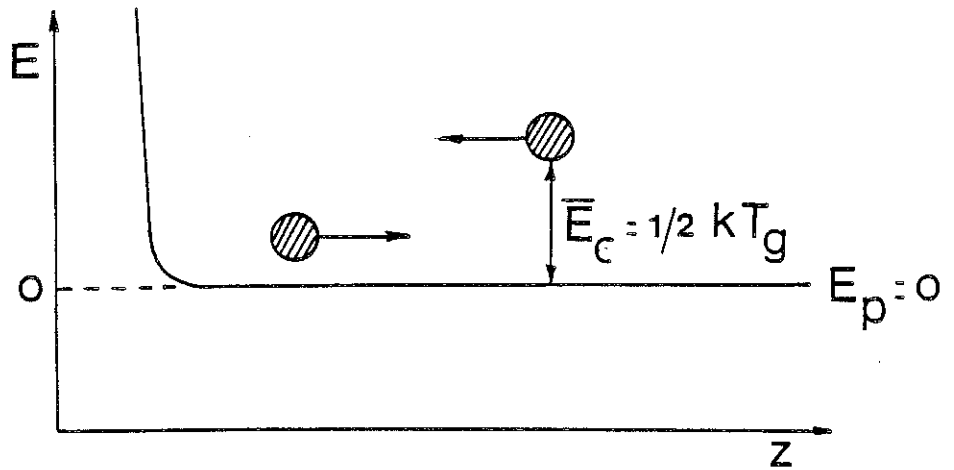


Figure 1

Tant que le choc avec la surface n'a pas eu lieu, l'énergie potentielle de la molécule demeure nulle et sa vitesse reste constante. Suivant la direction z , elle a une énergie cinétique moyenne de $1/2 k T_g$. Lorsque les nuages électroniques de la molécule et des atomes de la surface commencent à s'interpénétrer, des forces de répulsion considérables prennent naissance et l'énergie potentielle de la molécule augmente très rapidement. La molécule perd au cours de ce processus une partie de son énergie cinétique qui est transférée aux phonons du solide. En d'autres termes, une onde de compression se propage dans le solide à partir du site d'impact. Comme il n'y a pas de forces d'attraction, le temps de choc est court et l'énergie transférée est faible : le choc est quasi élastique. La molécule repart simplement avec une énergie cinétique légèrement inférieure à son énergie d'arrivée. Sa trajectoire a pu être modifiée au cours du choc : il y a eu diffusion.

En réalité, il y a toujours des forces d'attraction qui proviennent de la nature intrinsèquement asymétrique des interfaces. La nature et l'intensité de ces forces varient considérablement et nous les passerons brièvement en revue plus tard. En tenant compte des forces d'attrac-

tion, le diagramme d'énergie prend l'allure suivante :

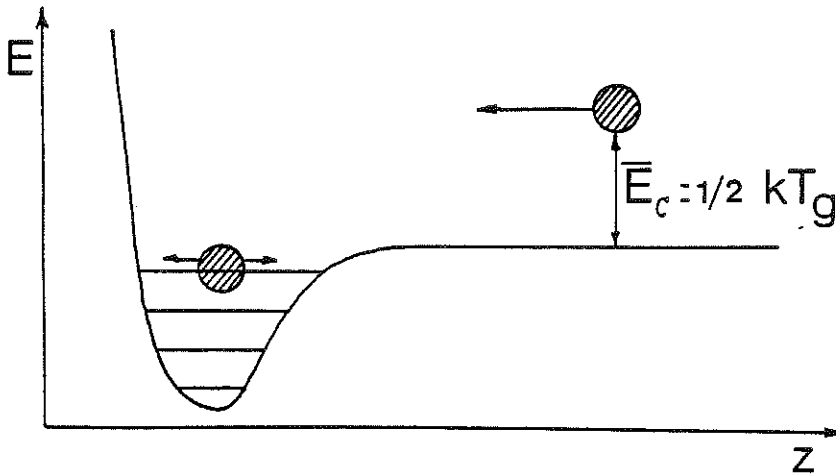


Figure 2

La combinaison des forces d'attraction et de répulsion aboutit à la formation d'un puits de potentiel près de la surface. La molécule qui s'approche de la surface est tout d'abord accélérée sous l'effet des forces d'attraction, puis ralentie par les forces de répulsion. Comme dans le cas précédent, la molécule transfère une partie de son énergie cinétique aux vibrations de réseau du solide au cours du choc, mais avec une efficacité accrue puisque, à cause des forces d'attraction, le temps de choc est plus long. Si la molécule parvient à transférer au solide une énergie supérieure à son énergie cinétique d'arrivée suivant z , elle sera piégée dans le puits de potentiel, tout au moins pendant un certain temps, le temps que, par le jeu des fluctuations thermiques, les vibrations de réseau ne lui fournissent une énergie suffisante pour sortir du puits (à moins que cette énergie ne lui soit fournie par un choc avec une seconde molécule de gaz).

Le fait que la molécule soit piégée dans le puits de potentiel ne veut pas nécessairement dire qu'elle est en équilibre thermique avec la surface. Elle peut se trouver, au départ, dans un des états excités vibrationnels du puits et perdre progressivement de son énergie en des-

pendant de niveau jusqu'à ce qu'une distribution de Boltzmann soit réalisée pour toutes les molécules adsorbées. De même, bien que la molécule qui vient d'être piégée ait perdu son énergie cinétique suivant z , elle peut encore posséder une énergie importante dans le plan de la surface. Elle pourra éventuellement perdre cette énergie progressivement, en tout ou en partie seulement :

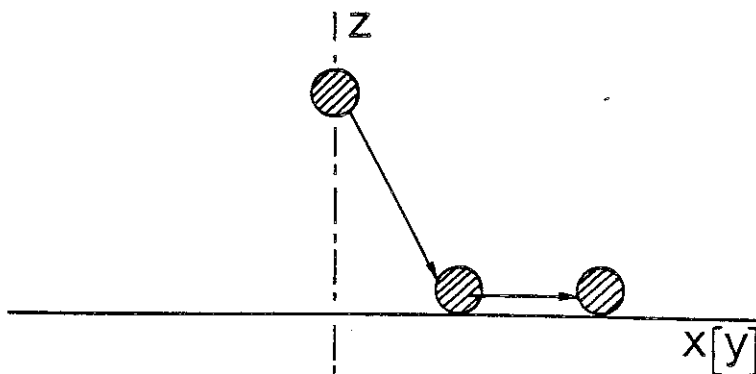


Figure 3

Il est important de revenir sur la nature des états vibrationnels qui sont formés dans le puits de potentiel. On pourrait croire qu'il s'agit des états internes de la molécule, pour autant que celle-ci soit polyatomique. En fait, il est clair qu'il s'agit des vibrations de la molécule adsorbée par rapport à la surface. Donc, du point de vue des mouvements de la molécule, une chose très importante s'est produite : au moins un degré de liberté de translation a été remplacé par un degré de liberté de vibration par rapport à la surface. Des transformations analogues peuvent avoir lieu suivant les deux autres directions. Très souvent aussi, la molécule, qui avait trois degrés de liberté de rotation en phase gazeuse, perd certains de ceux-ci sur la surface. On touche ici à une caractéristique essentielle de l'adsorption : elle s'accompagne généralement d'une perte d'entropie : $\Delta S < 0$. D'autre part, comme l'adsorption est un phénomène spontané, c'est à dire qu'il s'accompagne d'une baisse d'énergie libre, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0$, la variation d'enthalpie est forcément négative, elle aussi. Il s'agit donc d'un phénomène exothermique. Ces caractéristiques (exothermicité, perte d'entropie) ne sont cependant pas universelles. On connaît des cas d'adsorption endothermique (l'hydro-

gène sur l'or, par exemple) où la molécule adsorbée se scinde en fragments très mobiles sur la surface et où, grâce à cela, l'entropie augmente.

A ce stade, il y a quatre précisions à apporter pour rendre la description qui précède plus proche de la réalité.

La première précision à apporter, c'est que dans le plan (x,y) de la surface, le potentiel n'est pas constant. La surface est formée d'atomes et ceci engendre un potentiel périodique :

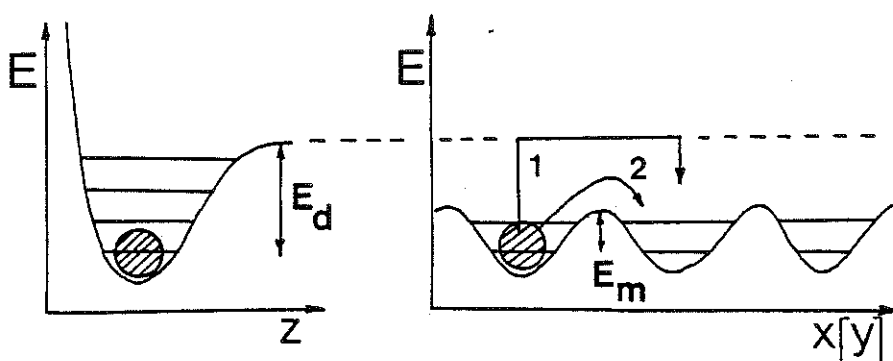


Figure 4

A chacun des minima de potentiel dans le plan (x,y) correspond ce que l'on appelle un site d'adsorption. D'autre part, il faut bien réaliser que le niveau des maxima de potentiel dans le plan (x,y) ne correspond pas au niveau de référence de la molécule en phase gazeuse. Il est généralement nettement inférieur. Donc, pour passer d'un site à un autre sur la surface, il ne faut pas nécessairement fournir à la molécule adsorbée toute l'énergie qui serait nécessaire pour la désorber, E_d (chemin 1). Il suffit de lui donner une énergie plus faible, E_m , mais suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre deux puits, tout en restant dans la phase adsorbée (chemin 2).

Si les variations de potentiel dans le plan (x,y) sont faibles par rapport à l'énergie d'adsorption, la position et les mouvements des molécules adsorbées seront peu influencées par ces variations. La notion de site d'adsorption s'évanouit.

Les mouvements latéraux sur la surface sont essentiellement des translations (translations restreintes lorsque le taux de recouvrement, θ , de

la surface devient important). On parle d'adsorption délocalisée. Par contre, si les modulations d'énergie potentielle sont importantes par rapport à l'espacement des niveaux d'énergie de vibration, la notion de site prend tout son sens et les mouvements de migration des molécules adsorbées sont des sauts d'un site à un autre. On parle d'adsorption localisée.

Le caractère localisé de l'adsorption ne va pas forcément de pair avec une faible mobilité au sein de la phase adsorbée. En effet, la fréquence de saut et donc la mobilité peuvent être très importantes pour autant que la température soit suffisante. Mais même dans ce cas, le temps de "vol" entre deux sites est court par rapport au temps de résidence sur un site et la notion d'adsorption localisée reste valable.

La deuxième remarque à faire pour rendre la description plus réaliste, c'est que la profondeur des puits peut varier considérablement:

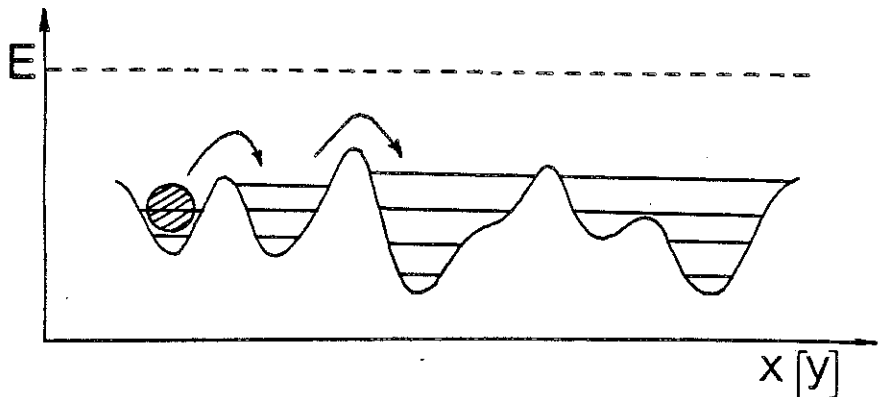


Figure 5

En d'autres termes, les surfaces réelles sont le plus souvent des surfaces hétérogènes. Lorsqu'une molécule s'adsorbe, elle n'est pas nécessairement dans le puits de potentiel le plus profond c'est à dire dans celui pour lequel le ΔF (négatif) d'adsorption serait maximum. Le système peut donc, au départ, être hors d'équilibre. Mais comme les molécules peuvent migrer sur la surface, ou se désorber puis se réadsorber, l'équilibre est progressivement atteint. Cette hétérogénéité intrinsèque de la plupart des surfaces se traduit par une variation de l'énergie d'adsorption lors du

remplissage progressif de la surface : $E_a = f(\theta)$. Pour autant que l'équilibre soit rapidement atteint, la chaleur d'adsorption décroît lorsque le taux de recouvrement augmente.

L'origine de l'hétérogénéité est multiple :

- sur une particule d'adsorbant, il y a plusieurs faces cristallines.

- sur une même face, il y a des défauts de surface;

- l'hétérogénéité peut tout simplement venir de la composition chimique de l'adsorbant : alliages métalliques, composés ioniques, oxydes, oxydes mixtes,...

Le troisième point à considérer si l'on veut traiter les phases adsorbées réelles, concerne les interactions entre molécules adsorbées que l'on appelle interactions latérales. Au sein d'une phase adsorbée, les distances intermoléculaires sont nettement inférieures aux distances moyennes entre molécules dans la phase gazeuse, surtout à haut taux de recouvrement.

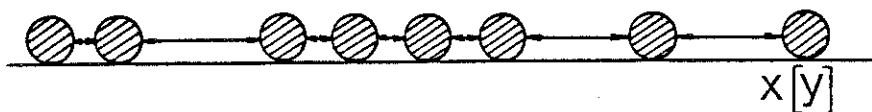


Figure 6

Les interactions entre molécules adsorbées peuvent donc jouer un rôle non négligeable dans l'énergie libre totale du système. Le résultat net de ces interactions est de faire varier l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement, c'est à dire en quelque sorte de créer une hétérogénéité induite. Il faut remarquer que les interactions latérales entre molécules adsorbées peuvent être assez différentes des interactions intermoléculaires au sein d'une phase condensée de l'adsorbat (liquide, verre, cristal)

car la distribution électronique dans une molécule adsorbée peut être fortement perturbée par la surface.

La dernière remarque concerne le caractère mono-ou multicouche de l'adsorption. Lorsqu'une molécule frappe la surface, elle ne frappe pas toujours une fraction de surface vierge. Elle peut frapper une molécule déjà adsorbée, et entre ces deux molécules existe un potentiel du même type que celui décrit précédemment, mais avec une énergie d'interaction obligatoirement assez faible puisque le potentiel est très ressemblant à celui qui existe au sein d'une phase condensée de l'adsorbat pur. L'influence de la surface peut encore se faire sentir, mais plus on considère de molécules superposées, plus le potentiel intermoléculaire ressemble à celui qui existe dans l'adsorbat liquide (ou solide).

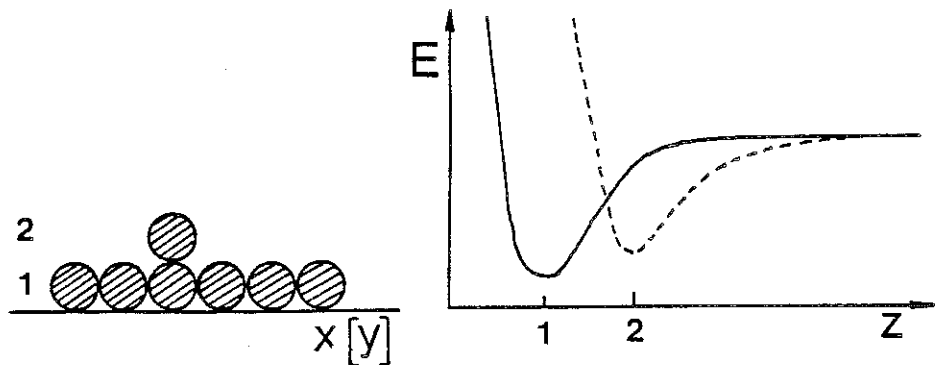


Figure 7

L'adsorption en multicouche est donc un phénomène possible, mais qui ne se produira que dans des conditions proches de celles où la condensation se produit, c'est à dire à des pressions proches de la pression saturante à la température considérée. Elle n'est possible que si la température est inférieure à la température critique de l'adsorbat.

I.2. Les forces qui entrent en jeu lors de l'adsorption : adsorption physique - chimisorption.

Un premier groupe de forces, les plus faibles, est formé des forces de van der Waals. Dans ce qu'il est convenu d'appeler "adsorption physique", elles rendent compte pratiquement entièrement des interactions adsorbant-adsorbat.

Parmi ces forces de van der Waals attractives, les premières qu'il faut considérer, parce qu'elles agissent toujours, sont les forces de dispersion. Elles ne sont pas nécessairement les seules à agir, mais il y a au moins celles-là. L'origine de ces forces réside dans les moments dipôles et multipôles fluctuants qui sont produits par les mouvements des électrons. Lorsque deux atomes se rapprochent, ces moments tendent à fluctuer en phase et de cette résonance résulte une force d'attraction. LONDON a été le premier à calculer, dès 1930, comment ces forces variaient en fonction de la distance. Dans la plupart des cas d'interactions dipole-dipole, on peut utiliser une relation du genre :

$$E_{\text{disp}} = - \frac{C_d}{r^6} \quad (3)$$

ou

$$C_d = f(\alpha_{1,2}, I_{1,2}) \quad (4)$$

α étant la polarisabilité et I le potentiel d'ionisation. Si les molécules qui interagissent possèdent un moment quadrupolaire, il peut s'ajouter des termes en puissances supérieures de r . Le problème se complique encore si les molécules n'ont pas la symétrie sphérique. Malgré la complexité du problème, on peut dans des cas simples calculer l'énergie d'adsorption due aux forces de dispersion en sommant les contributions des différents atomes au voisinage du site d'adsorption.

Pour calculer l'énergie nette d'adsorption d'une molécule à sa distance d'équilibre par rapport à la surface, il faut évaluer également les forces de répulsion. Comme on l'a vu plus haut, ce sont des forces qui résultent de l'interpénétration des nuages électroniques et qui croissent très rapidement à partir du moment où les nuages se rencontrent. L'énergie de répulsion est de la forme :

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^m} \quad (5)$$

où m est compris entre 9 et 14 suivant les cas. La valeur la plus fréquente est 12. B est un facteur pour lequel il n'existe pas d'expression théorique.

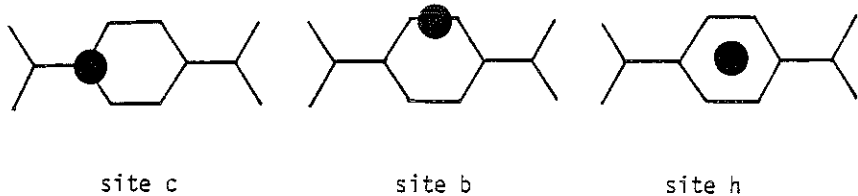
Pour faire des calculs simplifiés, un potentiel du type :

$$E = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C_d}{r^6} \quad (6)$$

est donc utile pour tenir compte à la fois des forces de dispersion et de répulsion. C'est ce que l'on appelle un "potentiel Lennard-Jones 6-12", qui est également largement utilisé pour évaluer les énergies d'interactions latérales au sein de la couche adsorbée.

Dans les cas où l'adsorption résulte principalement des forces de dispersion, les résultats de ce type de calcul concordent assez bien avec l'expérience. Un exemple typique est l'adsorption de gaz rares sur graphite à basse température. Dans le tableau suivant, les énergies d'adsorption calculées par AVGUL et KISELEV pour différents sites d'adsorption sur le graphite sont comparées aux valeurs expérimentales sélectionnées par YOUNG et CROWELL pour l'adsorption sur noir de carbone graphité, et aux chaleurs de liquéfaction.

TABLEAU I



Adsorbat	c	b	h	moyenne	résultats expérimentaux	E_L
Ne	0.77	0.84	1.11	0.91	0.89	0.42
A	1.95	2.07	2.64	2.22	2.7	1.60
Kr	2.59	2.78	3.47	2.95	3.9	2.14

(énergies en Kcal mole⁻¹)

Il faut noter, en plus de l'accord raisonnablement bon entre les calculs et l'expérience, que les énergies mises en jeu sont très faibles et proches des énergies de liquéfaction. Aucune importance particulière ne doit être attribuée aux trois sites envisagés puisque l'adsorption est délocalisée (voir cours Larher).

Sur les solides qui ont un certain caractère ionique, un second type de forces de Van der Waals peut devenir important. Ce sont les forces électrostatiques qui naissent de l'interaction du champ électrique superficiel de l'adsorbant avec les dipôles induits (faibles) ou les dipôles permanents des molécules d'adsorbat. La valeur du champ superficiel peut être considérable. Sur le graphite, qui est essentiellement covalent, ROSS et OLIVIER ont estimé la valeur du champ à 3.6×10^6 volt cm^{-1} . Dans les cages de zéolites X et Y, des valeurs de $2-5 \times 10^7$ volt cm^{-1} ont été trouvées par BENSON et BOUDART.

Si les molécules d'adsorbat possèdent un dipôle permanent μ , la contribution électrostatique à l'énergie d'adsorption sera simplement :

$$E_{\text{pol}} = -\mu F \quad (7)$$

où F est le champ superficiel. Ceci n'est qu'une première approximation puisque, le champ électrique décroissant très fortement à mesure que l'on s'éloigne de la surface, il y a un gradient de champ le long du dipôle (sauf si celui-ci est parallèle à la surface).

Si les molécules d'adsorbat ne possèdent pas de dipôle permanent, il faut considérer l'interaction du champ superficiel avec le dipôle induit par le champ superficiel

$$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{F} \quad (8)$$

L'énergie d'interaction de ce dipôle induit avec F sera donné par l'expression (7) mais pour évaluer la contribution nette à l'énergie d'adsorption, il faut retrancher le travail de formation du dipôle induit :

$$E_{\text{pol}} = -\mu_{\text{induit}} \cdot F - W \quad (9)$$

étant entendu que W est négatif. Un calcul simple (voir FRIPIAT, CHAUSSIDON JELLI) mène à :

$$E_{pol} = - 1/2 \alpha F^2 \quad (10)$$

Cette expression souffre bien sûr des mêmes approximations que (7).

Comme exemple d'interaction champ superficiel-dipole induit, il est intéressant de reprendre le système graphite-gaz rares déjà cité pour les forces de dispersion. ROSS et OLIVER ont calculé les valeurs suivantes:

TABLEAU II

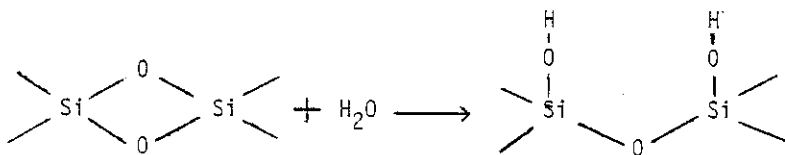
Adsorbat	α (cm ³)	$- E_{pol}$ (Kcal mole ⁻¹)
Ne	0,398	0,043
A	1,63	0,180
Kr	2,48	0,256

En comparant avec le tableau I, on constate que ces contributions à l'énergie d'adsorption sont nettement plus faibles que les contribution de forces de dispersion. Pour les gaz rares sur les halogénures alcalins, la situation est semblable. Pour l'argon sur KCl par exemple, la contribution de E_{pol} ne représente qu'environ 4% de la contribution des forces de dispersion (GREGG). L'énergie d'adsorption est très voisine de l'énergie de liquéfaction. Même dans le cas de l'argon adsorbé dans les grandes cages d'une zéolite de type Y-Na où le champ superficiel est très intense, E_{pol} ne représente que 0.9 kcal mole⁻¹ alors que l'énergie d'adsorption s'élève à 2.2 Kcal mole⁻¹ (exemple détaillé dans FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI). Par contre, lorsque les molécules d'adsorbat sont polaires (possèdent un dipole permanent) la contribution électrostatique est beaucoup plus grande et peut supplanter la contribution des forces de dispersion. C'est le cas de l'eau, des alcools ou des amines sur les oxydes par exemple.

Les systèmes où les forces qui viennent d'être décrites sont les principales forces mises en jeu, relèvent de ce que l'on appelle l' "adsorption physique". Les énergies impliquées sont de l'ordre de quelques kilocalories par mole et proches des énergies de liquéfaction. Il s'agit donc essentiellement d'un processus de condensation de molécules sur une surface, favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption physique est un processus peu spécifique en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface (comparez l'argon sur graphite avec l'argon sur KCl ou l'argon dans une zéolite Y Na). L'adsorption physique est multimoléculaire par nature, puisque les interactions sont proches de celles qui existent au sein d'une phase condensée de l'adsorbat. Une seconde couche, puis une troisième, etc., couche adsorbée viendront donc recouvrir la première si la pression est suffisante. Enfin, il s'agit d'un phénomène intrinsèquement réversible. Pour désorber les molécules, il suffira de diminuer légèrement la pression ou de leur fournir un peu d'énergie thermique.

Par opposition aux cas qui viennent d'être décrits, où les interactions n'impliquent pas de modifications importantes de la distribution électronique à l'interface adsorbant-adsorbat, on connaît de nombreux cas où l'adsorption s'accompagne d'une redistribution des électrons comparable aux modifications qui accompagnent la formation d'une véritable liaison chimique. On parle donc d'adsorption chimique ou de chimisorption. On peut citer comme exemples :

- l'adsorption d'oxygène (de soufre) sur les métaux, avec formation d'une couche d'oxyde (de sulfure) superficielle.
- l'adsorption de CO sur les métaux, avec formations de "composés" de surface analogues aux métaux-carbonyles en chimie organométallique.
- l'adsorption dissociative d'hydrogène sur les métaux, avec formation de liaisons M-H.
- l'adsorption dissociative de l'eau sur des silices déshydratées.



On connaît des cas particulièrement simples de chimisorption, qui n'impliquent que le transfert d'un électron de l'adsorbant vers l'adsorbat ou vice versa. Ce type de chimisorption est parfois appelé ionosorption. Comme exemples, on peut citer l'adsorption d'oxygène sur les semi-conducteurs de type n à larges bandes, avec la formation d'ions super oxydes, O_2^- , où l'adsorption de vapeur de sodium sur le tungstène avec formation de l'ion Na^+ .

Expérimentalement, l'adsorption chimique est souvent facile à reconnaître à la valeur élevée de l'énergie d'adsorption : de 10 à 100 kcal mole⁻¹ dans la majorité des cas, c'est à dire du même ordre de grandeur que l'énergie des liaisons internes dans la molécules d'adsorbat ou dans le solide. Ce critère n'est cependant pas absolu car, comme pour les réactions chimiques, on connaît des cas de chimisorption où l'énergie d'adsorption n'est que de quelques kcal mole⁻¹ et même certains cas (H_2 sur Au) où l'adsorption est endothermique. Dans les cas simples, on peut estimer les énergies de chimisorption en établissant le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées au cours de la "réaction" d'adsorption.

Comme il s'agit cette fois de la formation d'une liaison chimique, la chimisorption est beaucoup plus spécifique que la physisorption. Les énergies d'adsorption peuvent varier de plus de 100 kcal mole⁻¹ suivant la nature de l'adsorbant. Par exemple, la chaleur d'adsorption de l'oxygène sur le fer est de 75 kcal mole⁻¹. Elle est de 210 kcal mole⁻¹ sur le tantale. Une conséquence importante de cette spécificité est que la chimisorption est normalement un phénomène monomoléculaire. Il est peu vraisemblable que des réarrangements importants d'électrons puissent se produire entre les atomes de la surface et des molécules en second voisins. Il peut y avoir plus d'une couche adsorbée, mais l'adsorption de ces couches ultérieures sera du type physique. Un bon exemple de ce phénomène est l'adsorption de l'eau sur des silices amorphes déshydratées :

- comme on l'a vu plus haut, les premières molécules d'eau réagissent avec les ponts siloxanes pour former des groupes hydroxyles superficiels (adsorption chimique dissociative).

- une seconde couche de molécules d'eau est adsorbée non dissociativement par formation de "ponts d'hydrogène" avec des oxygènes ou des hydroxyles de la surface qui vient d'être modifiée. Cette adsorption est

localisée, et, au point de vue énergétique, est intermédiaire entre adsorption physique et chimisorption.

- si la pression est suffisante, des couches additionnelles peuvent se condenser en un film plurimoléculaire. Cette adsorption est délocalisée et de type physique. L'énergie d'adsorption est proche de la chaleur de condensation de l'eau ($10 \text{ kcal mole}^{-1}$). Il faut noter que ces trois étapes ne sont pas aisément séparables expérimentalement car, de par l'hétérogénéité de la surface, chaque étape peut débiter avant que la précédente ne soit terminée.

Sur une même surface, adsorption physique et adsorption chimique peuvent se succéder dans des gammes de température différentes. Par exemple l'hydrogène s'adsorbe physiquement (et non dissociativement) sur le graphite à -78°C . Si l'on augmente la température, cette adsorption physique disparaît, mais à partir de 300°C , on recommence à adsorber de l'hydrogène, lentement d'abord, puis de plus en plus vite à mesure que la température augmente. A 700°C , l'adsorption est suffisamment rapide pour déterminer l'isotherme d'adsorption. Il s'agit cette fois d'adsorption chimique dissociative avec formation de liaisons C-H. L'énergie d'activation, déterminée à partir du coefficient de température de la vitesse d'adsorption, va de $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ à faible taux de recouvrement, à $30 \text{ kcal mole}^{-1}$ lorsque l'on approche du recouvrement monomoléculaire. Cet exemple (BARRER et RIDEAL, 1935; cité par GREGG, pp 84-85) illustre bien une autre caractéristique de la chimisorption : c'est fréquemment un processus activé qui, bien que favorable thermodynamiquement, peut être empêché pour des raisons cinétiques. L'énergie d'activation du processus varie souvent avec le taux de recouvrement. Ces caractéristiques cinétiques seront discutées plus en détail au paragraphe I.3. Il faut cependant se garder de faire de ce caractère activé une caractéristique générale de la chimisorption. L'adsorption dissociative des gaz sur les métaux de transition est, dans la majorité des cas, un processus non activé, tout au moins à faible taux de recouvrement.

I.3. Les cinétiques d'adsorption et de désorption.

Les caractéristiques cinétiques de l'adsorption et de la désorption apparaissent clairement si l'on considère les chemins correspondants dans un diagramme d'énergie potentielle.

Considérons d'abord le diagramme simple déjà décrit en I.1. et qui s'adapte bien à l'adsorption physique :

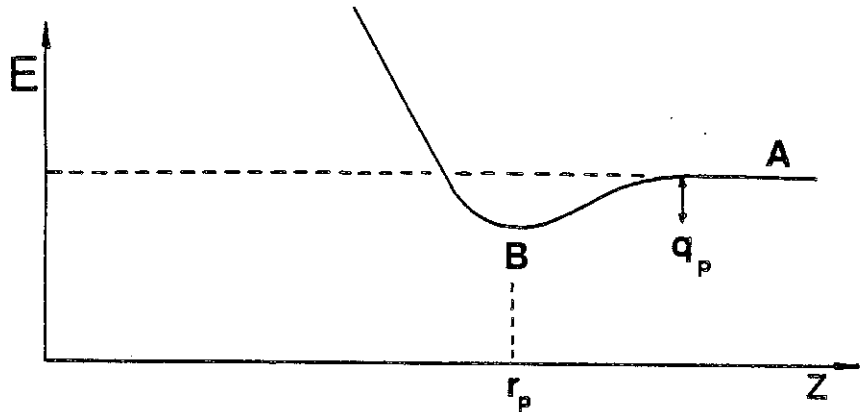


Figure 8

Les molécules qui s'adsorbent suivent le trajet AB. Il est clair qu'elles n'ont aucune barrière de potentiel à franchir. C'est donc un processus non activé. La vitesse d'adsorption initiale sur la surface vierge sera proportionnelle à la fréquence de choc (eq.2) affectée d'un facteur d'efficacité appelé coefficient de condensation :

$$V_a \text{ initiale} = (\text{nombre de molécules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) = Z \cdot s \quad (11)$$

Par contre, la désorption (trajet BA) implique toujours une activation : il faut fournir aux molécules une énergie au moins égale à q_p , la chaleur d'adsorption physique :

$$V_d = k_d \cdot \exp(-q_p/RT) \quad (12)$$

Pour la chimisorption, l'éventail des situations est plus varié. Le modèle de la figure 8 peut s'appliquer, mais fréquemment, les molécules qui se chimisorbent passent par un état intermédiaire physisorbé appelé état précurseur. La distance d'équilibre de l'état précurseur, r_p , est plus grande que celle de l'état chimisorbé, r_c , car la chimisorption implique des interactions à plus courte distance. La chaleur de chimisorption est q_c . La figure 9 représente un cas de chimisorption non dissociative. Le trajet d'adsorption est ABCD. Bien que le point intermédiaire C soit si-

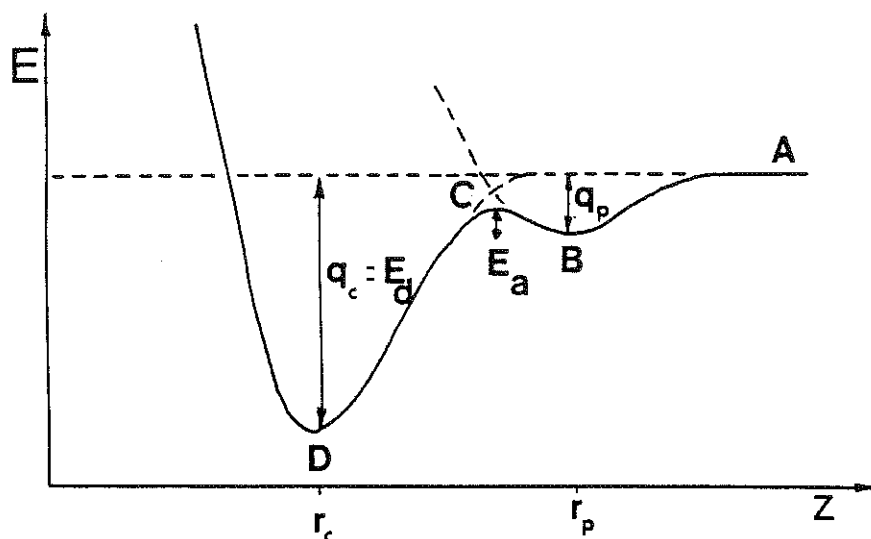


Figure 9

tué dans ce cas sous le niveau de départ A, l'état précurseur doit néanmoins franchir une barrière de potentiel E_a pour passer à l'état chimisorbé. Cette barrière peut être très faible et ne pas limiter la vitesse de chimisorption de manière sensible. La vitesse d'adsorption initiale sera comme précédemment proportionnelle à la fréquence de choc affectée d'un facteur d'efficacité (coefficient de "collage", pour la chimisorption). Il faut noter que, comme la chimisorption est généralement étudiée à température relativement élevée, l'état précurseur sera peu peuplé et aura une durée de vie très courte. Les molécules dans cet état passeront très rapidement à l'état chimisorbé ou seront simplement désorbées. La désorption de l'espèce chimisorbée (DCBA) requiert une énergie d'activation égale globalement à q_c .

La barrière de potentiel entre l'état précurseur et l'état chimisorbé peut devenir plus importante, suivant la position relative des puits de potentiel: C'est le cas de la figure 10. L'expression de la vitesse d'adsorption contiendra explicitement un terme d'activation :

$$V_a = k_a \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (13)$$

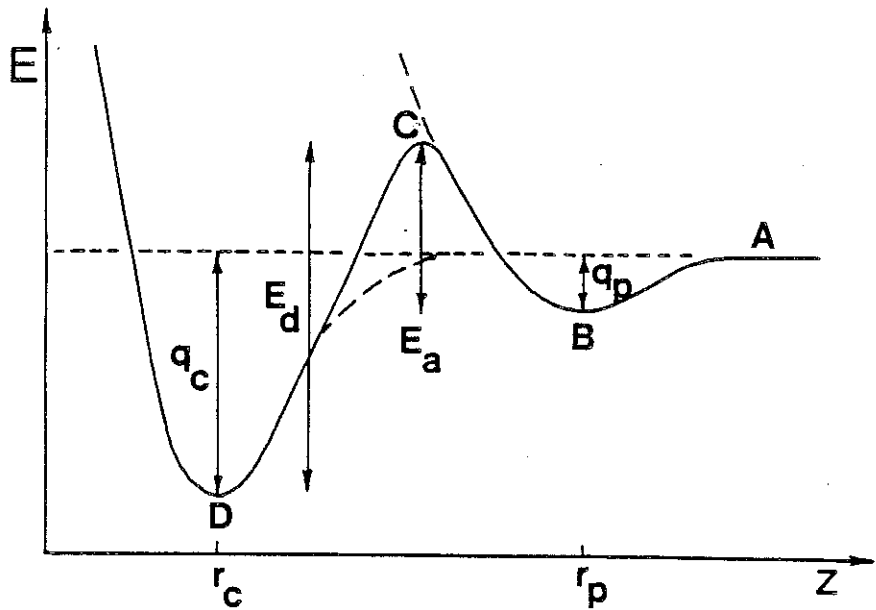


Figure 10

Dans les cas de chimisorption dissociative, la situation est légèrement différente. Le niveau de référence pour l'état précurseur physisorbé est toujours l'énergie de la molécule intacte à distance infinie de la surface, mais le niveau de référence du puits de chimisorption est maintenant l'énergie des fragments de la molécule à distance infinie de la surface. La différence entre les deux niveaux est l'énergie de dissociation d'une molécule libre. Le diagramme de la figure 11 est valable, par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène sur la majorité des métaux de transition à faible taux de recouvrement. L'adsorption est pratiquement non activée. L'énergie de désorption d'une molécule d'hydrogène, H_2 , est q_c , mais l'énergie de désorption des fragments atomiques H est E'_d . $E_{diss} = E(H-H)$ et $E'_d = 2 E(M-H)$. Dans certains cas (hydrogène sur cuivre) le point intermédiaire C est nettement au dessus du niveau de référence moléculaire et l'adsorption est activée.

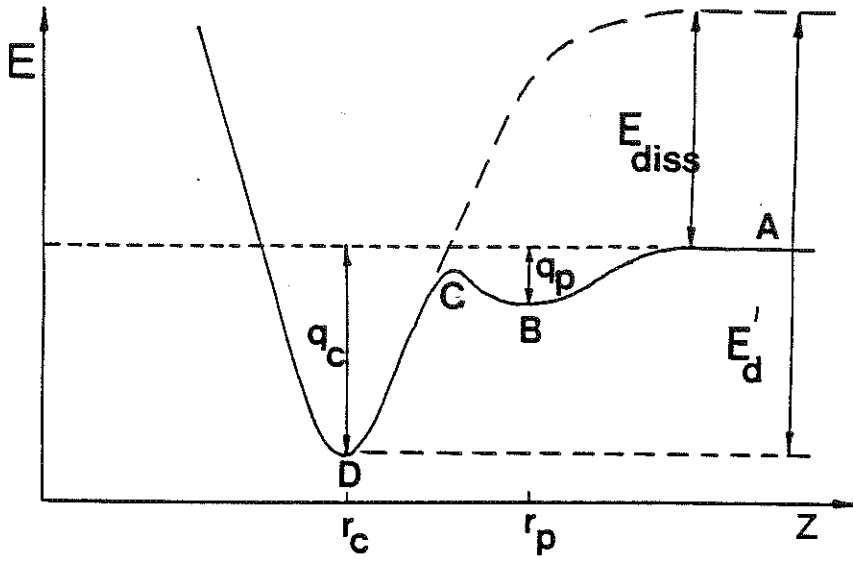


Figure 11

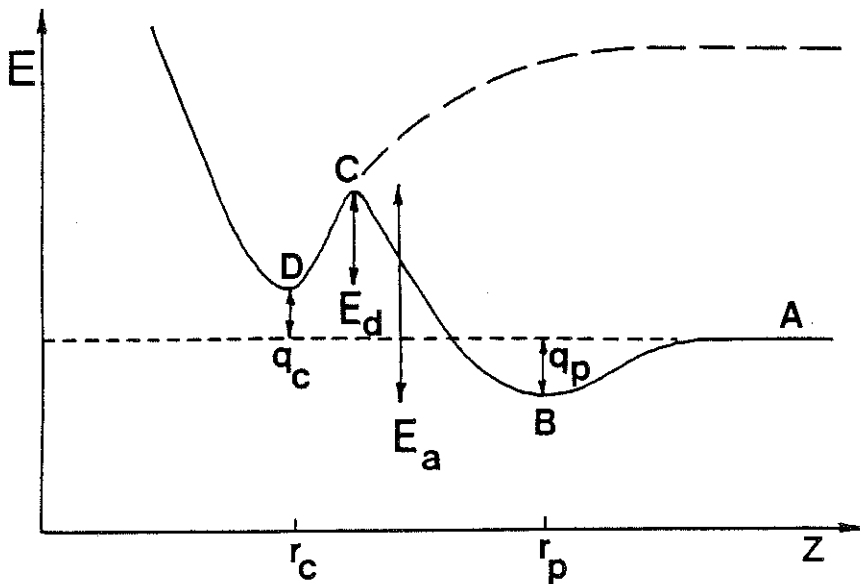


Figure 12

Pour terminer, il est intéressant de considérer un cas de chimisorption dissociative endothermique (hydrogène sur or par exemple) (Fig.12). Le niveau final (D) se trouve à une énergie supérieure à l'énergie de départ (A). q_c est la chaleur endothermique de chimisorption. E_a et E_d sont respectivement les énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte de l'évolution des chaleurs d'adsorption et des énergies d'activation lorsque le taux de recouvrement augmente. Nous avons vu en I.1 que la chaleur d'adsorption diminue fréquemment lorsque θ augmente, sous l'effet de l'hétérogénéité de la surface et des interactions latérales. On constate expérimentalement que l'énergie d'activation pour l'adsorption, E_a , suit généralement l'évolution inverse. Nous verrons plus tard l'origine de cet effet. La situation est donc souvent celle de la figure 13. La croissance de

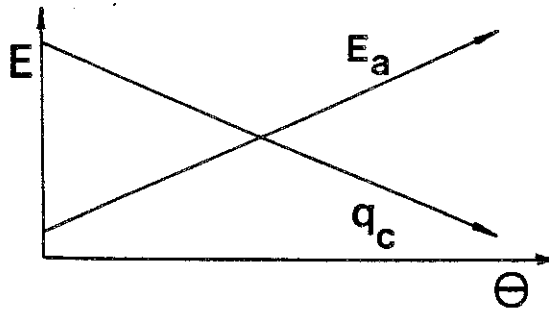


Figure 13

E_a a une conséquence importante sur la mise à l'équilibre du système. Considérons les isobares d'adsorption physique et d'adsorption chimique (c'est à dire les courbes reliant les quantités adsorbées à la température, à pression constante). A une température donnée, la quantité chimisorbée à l'équilibre est supérieure à la quantité physisorbée car le puits de potentiel de chimisorption est généralement plus profond que le puits de physisorption ($q_c > q_p$). L'isobare de chimisorption à l'équilibre se trouve donc au-dessus de l'isobare de physisorption à l'équilibre dans la figure 14. A haute température, l'isobare de chimisorption à l'équilibre est atteint sans difficultés. En effet, les quantités adsorbées étant faible (θ petit), E_a reste petit (Fig.13) vis à vis de RT

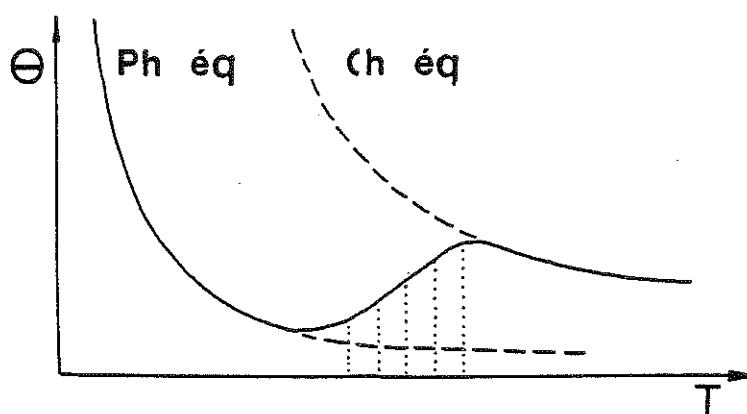


Figure 14

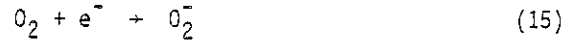
et la vitesse d'adsorption (eq.13) reste rapide. A plus basse température, les quantités adsorbées augmentent et E_a peut devenir tellement grand vis à vis de RT que la vitesse d'adsorption devient négligeable. L'expérimentateur conclura que l'adsorption est arrêtée. En réalité, elle est seulement devenue tellement lente que la quantité adsorbée n'augmente plus pendant une durée qui dépend de la patience de l'observateur. La quantité adsorbée à ce stade sera plus faible que la quantité adsorbée à l'équilibre, c'est à dire la quantité qui aurait été atteinte si la vitesse d'adsorption était restée suffisante. Plus la température est basse, plus le taux de recouvrement auquel ce "décrochement" se produit est faible. A très basse température, les vitesses de chimisorption deviennent négligeables même à très faible taux de recouvrement et seule la physisorption est observée. Dans la gamme intermédiaire de température où l'on observe de la chimisorption, mais où les quantités adsorbées sont inférieures à l'isobare d'équilibre, on a en fait affaire à une chimisorption hors d'équilibre (exemple : H_2 sur graphite à $500^\circ C$, voir I.2). L'isobare observé expérimentalement suit une courbe reliant les isobares d'équilibre de physisorption et de chimisorption (Fig.14). Pour désorber la quantité adsorbée à une température comprise dans ce domaine, il faudra en général dégazer l'échantillon à une température nettement supérieure puisque l'énergie d'activation pour la désorption est elle-même supérieure à E_a . La Chimie-

sorption n'est donc en général un processus réversible qu'à haute température et à faible taux de recouvrement.

Si l'on explicite la dépendance (linéaire) de E_a vis à vis de θ (Fig.13) dans l'équation 13, on aboutit à l'équation d'Elovich,

$$v_a = C. \exp(-\alpha \theta) \quad (14)$$

qui est fréquemment observée pour les cinétiques de chimisorption. Malgré ce caractère étonnamment général, il y a peu de cas où l'on a pu expliquer de manière détaillée pourquoi E_a augmentait linéairement avec θ . Un de ces cas est l'ionosorption de l'oxygène sur les semiconducteurs de type n à larges bandes (ZnO , TiO_2 , ...). L'oxygène peut tout d'abord s'adsorber physiquement sur ces oxydes sans une forme moléculaire neutre, O_2 . Ensuite, par transfert d'un électron de la bande de conduction du solide vers les espèces physisorbées, on peut former les espèces chimisorbées (ionosorbées) O_2^- . A plus haute température, la chimisorption peut devenir dissociative avec formation d' O^- (sur V_2O_5 par exemple). La réaction de formation de l'espèce chimisorbée O_2^- à partir de l'état précurseur O_2 est un processus activé. En effet, à mesure que



les électrons sont transférés du solide vers la phase adsorbée, il se développe une double couche électrique dont l'effet est de repousser

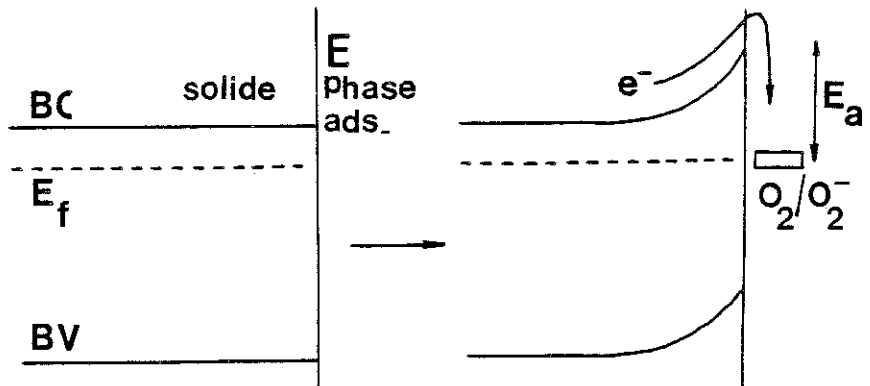


Figure 15

les électrons de la surface et donc de créer une barrière d'activation E_a pour les transferts d'électrons ultérieurs. La variation de E_a peut dans ce cas être reliée analytiquement à la quantité d' O_2^- formée (c'est à dire au θ de chimisorption) et rend compte de la loi d'Elovich (MORRISON).

II. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.1 L'adsorption en monocouche : modèle de Langmuir, Temkin et Freundlich.

A l'équilibre, et quel que soit le type d'adsorption, la quantité adsorbée est déterminée uniquement par la température et la pression de l'adsorbat en phase gazeuse. On peut donc, à une température donnée, décrire l'équilibre d'adsorption par la relation quantité adsorbée-pression : c'est l'isotherme d'adsorption. Afin de pouvoir étendre cette notion à d'autres systèmes (par exemple l'interface solide-solution), on peut plus généralement définir l'isotherme d'adsorption comme étant la relation entre la quantité adsorbée et une grandeur quelconque reliée au potentiel chimique de l'adsorbat dans le milieu environnant l'adsorbant, à T constant.

Le modèle le plus simple pour déterminer une isotherme d'adsorption est le modèle de Langmuir (1918). Le même modèle, avec quelques modifications, sert de base aux isothermes de Freundlich et de Temkin. Ce sont des isothermes qui s'appliquent plus particulièrement à la chimisorption. Les principales hypothèses de base communes aux trois modèles sont les suivantes :

- (i) L'adsorption se produit sur des sites à la surface du solide. Le nombre de ces sites est constant. L'adsorption est donc limitée à une seule couche.
- (ii) Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule du gaz frappe un site occupé, la collision est élastique. La molécule adsorbée n'est pas perturbée et la molécule gazeuse retourne en phase gazeuse sans perdre d'énergie. Si la molécule frappe un site

libre, elle est adsorbée sans qu'une éventuelle énergie d'activation ne limite le processus. Cette hypothèse élimine les problèmes de non-équilibre décrit en I.3.

- (iii) La désorption d'une molécule adsorbée se produit dès que les vibrations de réseau du solide lui ont transféré une énergie égale à la chaleur d'adsorption.
- (IV) A l'équilibre, la vitesse d'adsorption égale la vitesse de désorption

Pour le modèle de Langmuir, on considère en plus que :

- (i) Tous les sites sont équivalents : la surface est idéalement homogène.
- (ii) Il n'y a pas d'interaction latérales entre molécules adsorbées sur des sites voisins.

Dans ces conditions, l'adsorption peut être considérée comme une réaction chimique bimoléculaire entre une molécule gazeuse et un site libre



et la désorption comme une réaction monomoléculaire d'une molécule adsorbée :



La vitesse de (16) et (17) peut s'exprimer suivant le formalisme de la cinétique chimique :

$$v_a = k_a P(N_s - N) \quad (18)$$

où P est la pression, N_s le nombre total de sites et N le nombre de sites occupés. (18) est équivalent à (11) dans laquelle la pression a été explicitée et où le facteur $(N_s - N)$ a été introduit pour tenir compte de la diminution de la surface libre accessible à l'adsorption. De la même manière, en explicitant le nombre de molécules adsorbées dans l'équation 12,

$$v_d = k'_d \cdot N \quad (19)$$

A l'équilibre, $v_a = v_d$. En explicitant le rapport $N/N_s = \theta$, le taux de recouvrement, on aboutit à :

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (20)$$

C'est l'isotherme de Langmuir où $K = k_a/k_d'$ est la "constante d'équilibre" de la "réaction" d'adsorption .

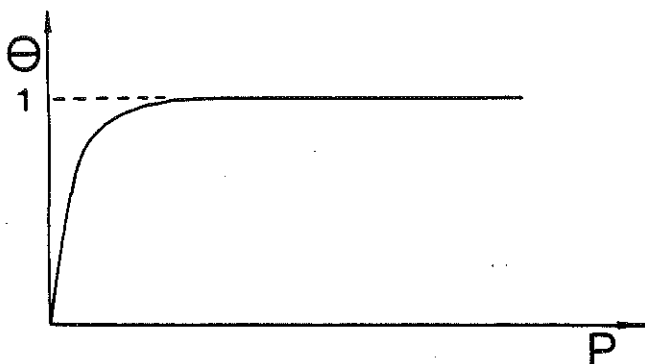
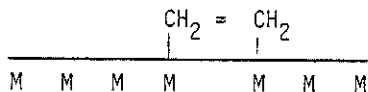


Figure 16

A très faible pression, $KP \ll 1$, et $\theta = KP$. Le taux de recouvrement augmente linéairement avec la pression. C'est l'isotherme d'Henry.

Par rapport au schéma de base de Langmuir, plusieurs variantes sont possibles. On peut par exemple rencontrer des cas où l'adsorption requiert, non pas un seul site, mais deux sites voisins. C'est le cas de l'éthylène sur nickel à basse température



Dans l'expression 18, il faut cette fois considérer le nombre de sites contigus libres. Si l'on considère une répartition aléatoire, chaque site a une probabilité $(N_s - N)/N_s$ d'être vacant. Si chaque site a Z voisins, le nombre moyen de sites libres voisins d'un site quelconque est $Z(N_s - N)/N_s$. Comme il y a au total $(N_s - N)$ sites libres, le nombre

moyen de paires de sites libres voisins est $(N_s - N) \times Z(N_s - N)/N_s \times 1/2$ où le facteur 1/2 est introduit pour ne pas compter chaque site deux fois. La vitesse d'adsorption devient :

$$v_a = k_a P(Z/2) (N_s - N)^2 / N_s \quad (21)$$

La désorption est toujours une réaction monomoléculaire, mais le nombre de molécules adsorbées n'est plus égal à N mais N/2.

$$v_d = k'_d N/2 \quad (22)$$

L'isotherme d'adsorption s'obtient en égalant (21) et (22).

Une autre variante fréquente du schéma de base de Langmuir est l'adsorption dissociative. L'adsorption requiert ici aussi deux sites libres voisins et l'expression (21) est encore valable. Par contre, les fragments ayant une certaine mobilité sur la surface, la réaction de désorption doit, cette fois, être considérée comme une réaction bimoléculaire impliquant la "rencontre" de deux sites occupés :

$$v_d = k'_d (Z/2) N^2 / N_s \quad (23)$$

L'isotherme devient :

$$\theta = \frac{\sqrt{KP}}{1 + \sqrt{KP}} \quad (24)$$

On connaît d'autres situations dans lesquelles le schéma de Langmuir n'est pas parfaitement suivi. Fréquemment, l'adsorption d'une molécule sur un site empêche l'adsorption d'autres molécules sur un certain nombre de sites voisins, pour des raisons énergétiques ou simplement stériques. La forme de l'isotherme dépend, dans ce cas, du nombre de sites "exclus" au voisinage d'un site occupé. L'accroissement de θ avec P est évidemment plus lent que pour l'isotherme de Langmuir. (Les différentes variantes du modèle de Langmuir sont considérées avec plus de détails dans THOMKINS).

En dehors de ces variantes, il y a des situations où le modèle de Langmuir est plus sérieusement mis en cause : ce sont les cas où les interactions latérales sont importantes et où la surface

est hétérogène. La conséquence de ces deux facteurs est, nous l'avons vu, presque invariablement de faire décroître la chaleur d'adsorption lorsque θ augmente. Cette décroissance n'affectera pas la vitesse

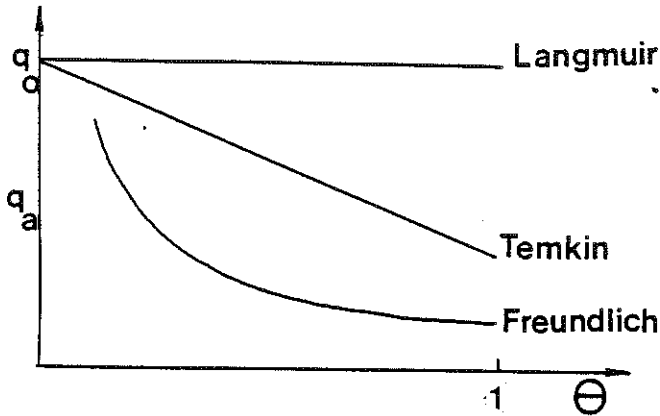


Figure 17

d'adsorption, mais bien la vitesse de désorption qui contient un terme $\exp(-q_a/RT)$ (eq.12). L'égalité qui permet d'obtenir les isothermes d'adsorption lorsque q_a varie est donc :

$$k_a P(N_s - N) = k_d \exp\left\{-\frac{q_a(\theta)}{RT}\right\} \cdot N \quad (25)$$

L'hypothèse que la vitesse d'adsorption n'est pas affectée est en réalité une simplification considérable puisque (voir I.3) l'hétérogénéité de la surface et les interactions latérales provoquent souvent une variation de E_a (l'énergie d'activation pour l'adsorption) et donc de k_a dans l'équation (25).

Deux cas analytiquement simples ont été considérés :

(i) l'isotherme de Freundlich (1926) :

$$\theta = \text{Cst.} \cdot P^{1/n} \quad (26)$$

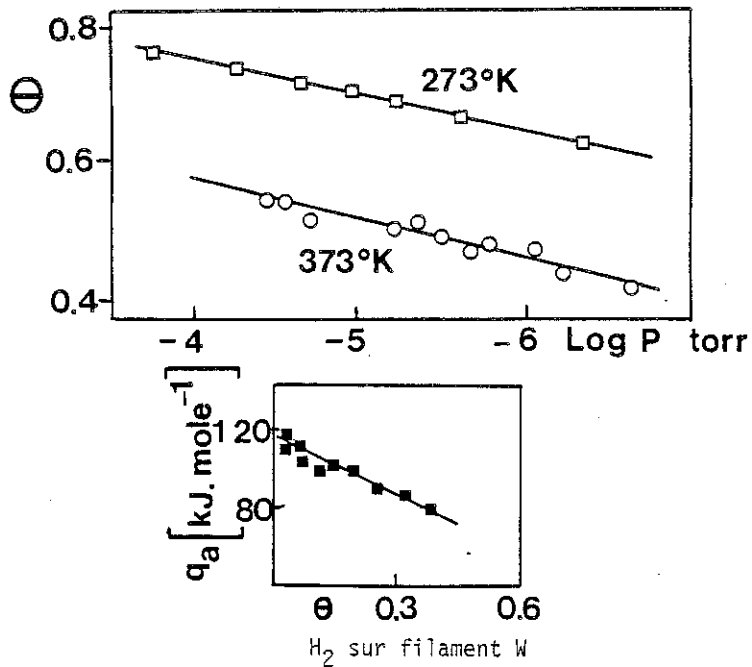
(26) peut être obtenue à partir de (25) en supposant que q_a décroît logarithmiquement lorsque θ augmente : $q = \text{Cst.} \cdot \ln s$, où s est un paramètre relié à θ .

(ii) l'isotherme de Temkin (ou de Frumkin)(1935) :

$$\theta = Cst_1 + Cst_2 \ln P \quad (27)$$

obtenue en supposant une décroissance linéaire de q_a avec θ , $q_a = q_0(1 - \alpha\theta)$.

Les isothermes de Freundlich et Temkin ne doivent pas être considérés comme de simples exercices de style. On connaît de nombreux systèmes qui répondent à ces équations. Il est difficile de choisir le modèle qui correspond le mieux aux données expérimentales sur la base de l'isotherme d'adsorption sous sa forme normale : volume adsorbé-pression. Il est plus commode de tester la validité des modèles en choisissant une mise en graphique linéaire (par exemple, $\log V_{ads} - \log P$ pour tester l'isotherme de Freundlich, $V_{ads} - \log P$ pour l'isotherme de Temkin, et $P - P/V_{ads}$ pour Langmuir). Les figures 18 et 19 (adaptés de Tompkins) illustrent un cas où l'isotherme d'adsorption répond au modèle de Temkin et où les mesures de chaleur d'adsorption ont effectivement mis en évidence une décroissance linéaire de q_a avec θ .



Figures 18 et 19

II.2. L'adsorption en multicouches : le modèle B.E.T.

Les modèles précédents supposent un nombre de sites constant. Ils sont donc mal adaptés à l'adsorption physique où chaque molécule adsorbée peut servir de site d'adsorption à une autre molécule. Dans le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) (1938), cette difficulté est surmontée en supposant que (1) la surface de l'adsorbant peut être divisée en fractions $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ couvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées, (2) à tout moment, il y a un équilibre d'adsorption-désorption entre la couche d'ordre $(i-1)$ et la couche d'ordre (i) , suivant une expression du type (25).

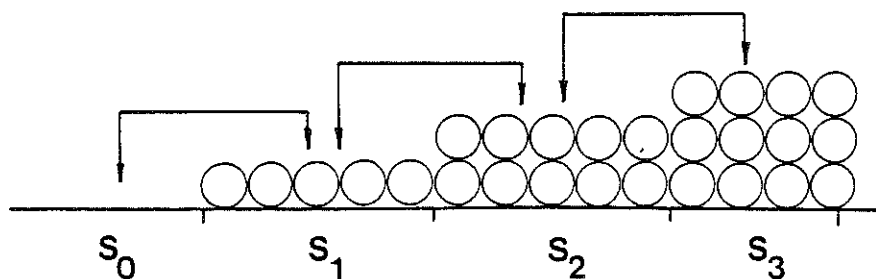


Figure 20

Ces équilibres successifs peuvent s'écrire :

$$k_{a,i-1} \cdot P \cdot s_{i-1} = k_{d,i} \cdot s_i \cdot \exp(-q_i/RT) \quad (28)$$

Dans une description rigoureuse de l'adsorption physique, il faudrait tenir compte de la décroissance progressive de l'énergie d'adsorption q_i à mesure que l'on s'éloigne de la surface. L'hypothèse simplificatrice du modèle B.E.T. est de ne considérer que deux valeurs de q : q_1 pour les molécules en interaction directe avec la surface, et q_L , la chaleur de liquéfaction, pour les molécules situées dans des couches d'ordre supérieur. Cette dernière hypothèse, $q_2 = q_3 = \dots q_i = q_L$, est un des points faibles du modèle B.E.T. Il est en effet clair que si cette égalité était

strictement respectée, il n'y aurait aucune raison d'avoir une adsorption en multicouches avant que la pression de vapeur saturante ne soit atteinte, c'est à dire avant que la liquéfaction ne se produise. La relation (28) permet d'exprimer les fractions de surface s_1, s_2, \dots, s_i en fonction de s_0 , la fraction de surface libre. Les conditions générales suivantes sont à respecter :

(i) surface totale = somme des surfaces partielles

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (29)$$

(ii) volume total adsorbé = somme des volumes adsorbés ("empilés") sur chaque surface partielle

$$V = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (30)$$

où v_0 est le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire 1 cm² de la surface de l'adsorbant. Grâce à (30) on aboutit par un processus de sommation (détaillé par ex. dans FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI) à l'isotherme de B.E.T.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(Cx+1-x)} \quad (31)$$

où $V_m = A.v_0$, c'est à dire le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche mono moléculaire la surface totale de l'adsorbant.

$$C = \frac{k_{a,0}}{k_{a,1}} \frac{k_{d,2}}{k_{d,1}} \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right) \quad (32)$$

$$x = \frac{k_{a,1}}{k_{d,2}} P \cdot \exp(q_L/RT) \quad (33)$$

Le paramètre x a une signification physique très simple. En

effet, on sait que lorsque $P = P_0$, la pression de vapeur saturante à la température de l'isotherme, il y a condensation pure et simple de l'adsorbat. Dans ces conditions ($P/P_0 = 1$), le volume adsorbé tend évidemment vers l'infini. L'équation (31) montre que ceci se produit lorsque $x = 1$. La comparaison de ces deux conditions amène directement à $x = P/P_0$. x est donc simplement la pression relative.

Il faut également noter que le rapport de constantes de vitesse qui apparaît dans l'équation (32) est proche de l'unité. On peut donc considérer que $c \cong \exp \{(q_1 - q_L)/RT\}$. C'est un facteur directement lié à l'intensité de l'interaction de la surface avec la première couche adsorbée.

L'équation (31) est à la base de la méthode la plus classique de mesure de surface spécifique. Elle peut en effet se mettre sous la forme :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot x \quad (34)$$

En portant le membre de gauche de cette équation en fonction de x , on obtient donc une droite de pente $(c-1)/V_m c$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m c$. La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est donc égale à $1/V_m$. On peut calculer de la sorte N_m , le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir d'une monocouche la surface de l'adsorbant ($P V_m = N_m RT$). En utilisant un adsorbat dont la surface propre moléculaire ("packing"), σ_0 , peut être estimée, on a donc accès à la surface totale de l'échantillon, $A = N_m \cdot \sigma_0$.

Dans le développement B.E.T. original, on suppose que le nombre de couches recouvrant la surface peut atteindre l'infini. Il est clair que dans de nombreux cas, ce nombre de couches est en fait limité par la structure poreuse de l'adsorbant. Il est alors nécessaire de limiter les sommations (29) et (30) à un nombre fini de couches adsorbées. On obtient l'isotherme B.E.T. à n couches :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c x}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \quad (35)$$

Cette équation représente une amélioration sensible de l'équation (31) dans de nombreux cas expérimentaux. Comme on peut s'y attendre, l'amélioration est surtout sensible à haute pression relative. Pour $x < 0,35$, (35) se confond numériquement avec (31) si $n > 4$. La relation (34) est donc une bonne approximation pour calculer des aires spécifiques dans la majorité des cas, pour autant que l'on se limite aux données obtenues pour $x < 0,35$.

Quelle est la forme des isothermes B.E.T.? Tout dépend des paramètres n et c . BRUNAUER (1945) a classé les isothermes expérimentales en cinq types représentés à la figure 21.

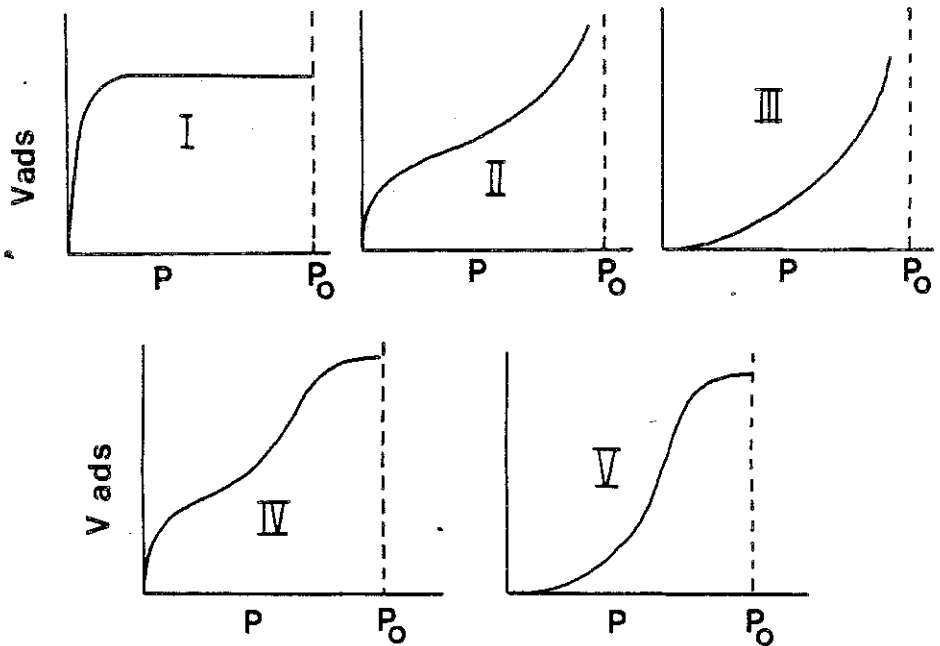


Figure 21

Le type I n'est autre que l'isotherme de Langmuir (20) (et des formes reliées). Ce type d'isotherme peut également être obtenu à partir de l'équation B.E.T. à n couches (35) si l'on prend $n = 1$:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c x}{1 + c x} \quad (36)$$

Dans le cas général où n est relativement grand, la forme de l'isotherme est du type II ou du type III, suivant la valeur de c . Comme on l'a vu plus haut, c est directement lié à la différence de chaleur d'adsorption de la première couche par rapport aux couches suivantes. Plus c est grand, plus la distinction entre l'adsorption de la première couche et la condensation des nombreuses couches suivantes est marquée. Dans l'isotherme, cette distinction se marque par la "marche" qui apparaît dans la figure 21 II. A mesure que c diminue, cette marche est de moins en moins marquée et la pente à l'origine diminue, comme l'illustre la figure 22 tirée de GREGG (p.58) :

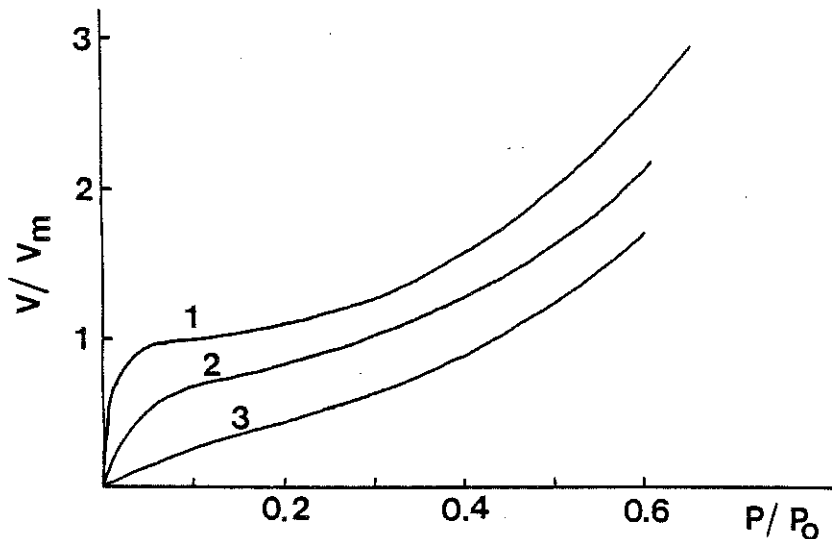


Figure 22

1 : $c = 1000$, 2 : $c = 100$, 3 : $c = 10$

On peut montrer que la marche disparaît pour $c \approx 0,7$, soit $q_1 - q_2 \approx 0,1$ kcal mole⁻¹ à 77°K. En dessous de cette valeur, l'isotherme devient du type III. Une illustration frappante de ce qui précède est donnée par les isothermes d'adsorption d'eau sur des noirs de carbones graphités et non graphités (figures 23 et 24 tirées de YOUNG et CROWELL, pp 154 et 155). Le noir de carbone non graphité contient encore un nombre important de groupes de surface oxygénés (C = O, OH, COOH, C-O-C, ...). La surface

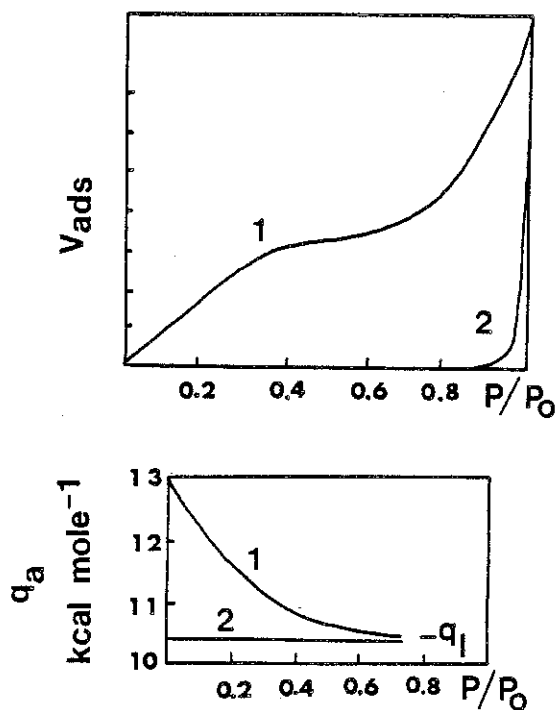


Figure 24

est donc fortement hétérogène et a un caractère hydrophile marqué. L'isotherme (1) est du type II. Le noir de carbone graphité ne contient plus ces groupes oxygénés. C'est une surface homogène et hydrophobe : $q_1 < q_L$. L'isotherme (2) est du type III. La mesure des chaleurs d'adsorption (fig.24) confirme bien les caractères hétérogène-hydrophile et homogène-hydrophobe de ces surfaces.

La théorie B.E.T. réussit donc à rendre compte d'une variété considérable de situations à partir d'un modèle moléculaire simple. Elle n'explique cependant pas les isothermes IV et V pour lesquels il faut faire appel au processus de condensation capillaire (voir II.3). Elle ne rend pas compte non plus des systèmes où l'adsorption se produit couche par couche sur la totalité de la surface de l'adsorbant et où, par conséquent, l'isotherme se présente comme une suite de marches. Le modèle B.E.T. présente en fait certaines contradictions internes. D'une part, le film adsorbé plurimoléculaire est supposé avoir des caractéristiques

énergétiques très proches de celles du liquide ($q_a = q_L$). D'autre part, le modèle postule une adsorption localisée dans laquelle les molécules peuvent s'empiler les unes sur les autres en formant des "gratte-ciel" moléculaires (ce qui revient à admettre que la tension superficielle est nulle) :

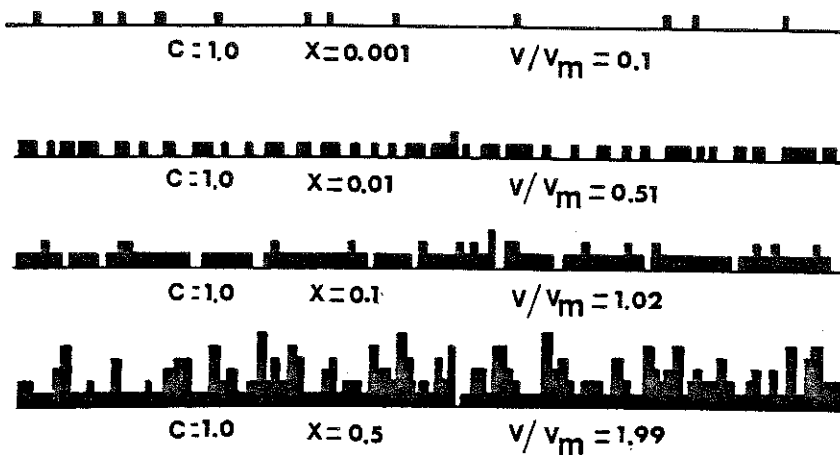


Figure 25 - Schéma d'un film adsorbé suivant le modèle B.E.T.
Figure tirée de YOUNG et CROWELL.

Ces deux hypothèses sont évidemment incompatibles. De nombreux modèles ont été proposés à la suite de la théorie B.E.T. Fondamentalement, il y a deux améliorations importantes à apporter : (i) au lieu de ne considérer que deux chaleurs d'adsorption, q_1 et q_L , un modèle plus réaliste devrait tenir compte d'une décroissance progressive du potentiel d'adsorption, (ii) les interactions latérales ne peuvent pas être négligées. Si l'on tient compte de ces deux facteurs, il semble que l'adsorption en multicouches sur une surface homogène doive toujours conduire à des isothermes à marches (CHAMPION et HALSEY, 1953). Si dans de nombreux cas ces marches sont "effacées" (sauf la première), c'est vraisemblablement sous l'effet de l'hétérogénéité des surfaces (voir cours LARHER et CASES).

II.3. La condensation capillaire.

L'équation (35) rend compte des isothermes I, II et III de la figure 21 dans la totalité du domaine $0 < P/P_0 < 1$ et des isothermes IV et V dans le domaine des pressions relatives peu élevées. Par contre, la courbure des isothermes IV et V dans la région des hautes pressions relatives, suggère que les pores et capillaires de l'adsorbant se remplissent complètement à une pression plus faible que la pression de vapeur saturante à la température considérée. Cette observation est à la base de la théorie de la condensation capillaire formulée originalement par ZSIGMONDY (1911). KELVIN avait dérivé une relation montrant que si un liquide remplit partiellement un capillaire de rayon r , la pression de vapeur P au dessus du ménisque est inférieure à P_0 , la tension de vapeur saturante du liquide libre, pourvu que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire soit inférieure à 90° :

$$P/P_0 = \exp \left[- \frac{2 \gamma \bar{V} \cos \alpha}{r RT} \right] \quad (37)$$

où γ est la tension superficielle du liquide et \bar{V} le volume molaire.

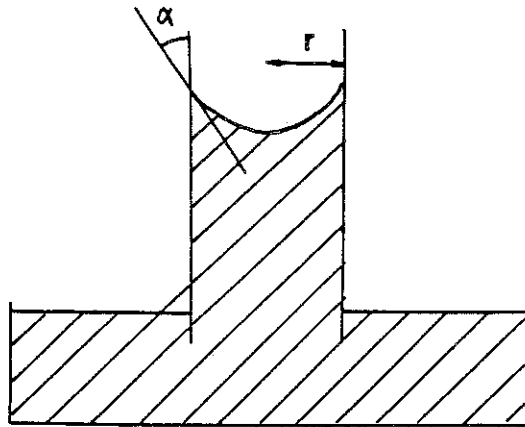


Figure 26

Pour appliquer cette relation aux phénomènes d'adsorption, on peut considérer que lors de l'adsorption le ménisque "avance" dans le capillaire alors que lors de la désorption il "recule". Si le liquide mouille la

surface du capillaire, $0 < \alpha_{\text{ads}} < 90^\circ$ et l'équation (37) montre que l'adsorbat condensé dans le capillaire est bien en équilibre avec une pression inférieure à P_0 . Donc, dès que la pression atteint la valeur donnée par l'équation (37) pendant l'adsorption, le capillaire se remplira entièrement. Lors de la désorption ("recul" du ménisque), l'angle de contact n'est pas forcément le même. Comme l'adsorbat condensé est cette fois en contact avec une surface déjà mouillée, on peut admettre que $\alpha_{\text{dés}} = 0$. Dans ces conditions, $P_{\text{dés}}/P_0 = \exp(-2\gamma\bar{V}/rRT)$. Cette valeur est plus petite que celle de P_{ads}/P_0 . Donc, l'adsorbat liquéfié sera en équilibre avec la vapeur à une pression plus élevée au cours de l'adsorption que pendant la désorption. En d'autres termes, il y aura une boucle d'hystérèse dans les isothermes d'adsorption-désorption. La figure 27 montre un cas typique :

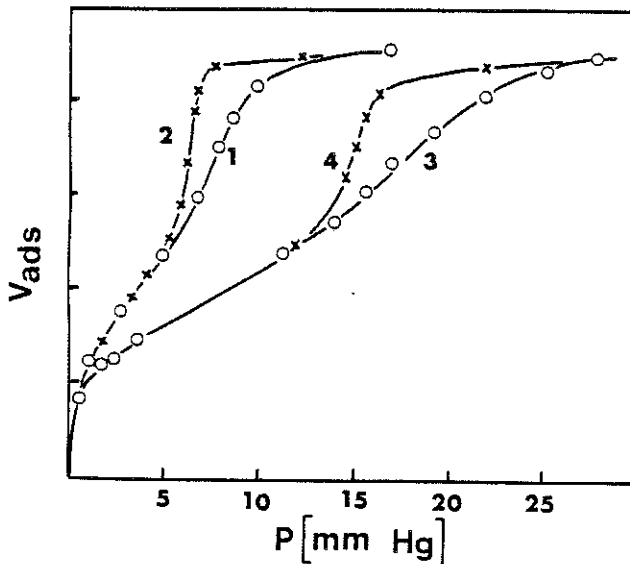


Figure 27

Isothermes d'adsorption du benzène sur un gel d'oxyde ferrique à 40°C (1 et 2) et à 60°C (3 et 4).
 0 : adsorption; x : désorption. Extrait de BRUNAUER, p 17.

Dans la théorie de la condensation capillaire, l'adsorption procède par un mécanisme de "tout ou rien" : le pore est soit vide soit rempli suivant que la pression est inférieure ou supérieure à la pression

d'équilibre. C'est une différence essentielle par rapport à la théorie B.E.T. qui prédit que le volume adsorbé croît progressivement à mesure que la pression augmente. Dans certains cas où les pores ont un diamètre très uniforme, les isothermes présentent effectivement une transition brusque lors du remplissage des pores. C'est le cas par exemple pour les zéolites (tamis moléculaires) :

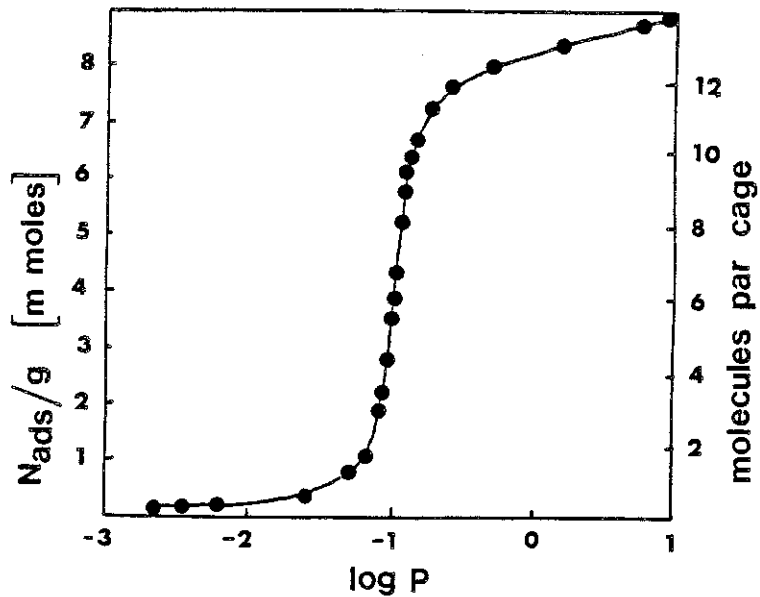


Figure 28

Isotherme d'adsorption de l'argon par une zéolite décationisée à 78°K. Extrait de FRIPIAT, CHAUSSIDON et JELLI, p.28.

Ce type d'observation semble donc supporter le modèle de KELVIN bien que l'on puisse s'interroger sur la signification physique de la notion de "ménisque" dans le cas de pores de quelques Å. Pour expliquer les cas où le remplissage des pores est progressif (fig.27), on peut invoquer une distribution de pores de diamètre variable.

Plusieurs tentatives (notamment celle de BRUNAUER, lui même) ont été faites pour intégrer la condensation capillaire au modèle B.E.T. Aucune n'est vraiment satisfaisante. La théorie de la condensation capil-

laire est en fait une théorie "aveugle" aux détails des interactions moléculaires dans le film adsorbé puisqu'elle suppose en particulier que la tension superficielle d'un adsorbé de quelques couches moléculaires est comparable à celle d'un liquide libre. Malgré ces défauts, l'équation de KELVIN s'est révélée très utile pour caractériser la porosité des solides (Pour ces problèmes d'importance pratique considérable, voir FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI et GREGG et SING).

III. LES INTERACTIONS ET LES MOUVEMENTS AU SEIN DE LA PHASE ADSORBÉE : APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE.

Jusqu'à présent, les modèles que nous avons considérés ne nous ont pas permis, à partir des données expérimentales, de répondre aux questions suivantes: quel est l'"état" du film adsorbé ? S'agit-il d'un film désordonné dans lequel les molécules se meuvent comme dans un gaz bidimensionnel (2D) ? Quels sont les possibilités de mouvements de rotation qu'elles ont conservés ? S'agit-il d'une phase plus condensée, de type liquide 2D ? Les interactions latérales sont-elles fortes ? S'agit-il par contre d'une adsorption localisée ? Si l'adsorption est multimoléculaire, dans quelle mesure la mobilité moléculaire est-elle comparable à celle qui règne dans un liquide "libre" ? Comment l'état particulier des molécules adsorbées affecte-t-il la vitesse d'une réaction chimique ? En dehors des méthodes spectroscopiques (RMN, diffusion de neutrons, IR, spectroscopies des surfaces,...) qui permettent de répondre de manière précise à certaines de ces questions, la thermodynamique statistique permet également d'y répondre dans une certaine mesure (plus particulièrement dans les cas d'adsorption monomoléculaire) à partir de simples mesures d'adsorption. La démarche générale est la suivante :

- (i) choisir un (ou plusieurs) modèle (s) pour la phase adsorbée
 - adsorption localisée ou délocalisée
 - avec interactions ou sans
 - sur surface homogène ou hétérogène

(ii) établir, à partir de ces hypothèses, l'expression générale de la fonction de partition de la phase adsorbée, Q_s .

(iii) calculer, à partir de Q_s , une propriété thermodynamique que l'on compare directement ou indirectement à la même propriété obtenue à partir des données expérimentales. De l'accord ou du désaccord obtenu, on tire des conclusions sur la validité du modèle de départ. Trois propriétés sont habituellement utilisées :

le potentiel chimique (μ) : en comparant le potentiel chimique d'une molécule adsorbée au potentiel chimique d'une molécule en phase gazeuse (les deux sont égaux à l'équilibre) on obtient l'expression de l'isotherme d'adsorption, $\theta = f(P)$, théorique. Cette isotherme est alors comparée à l'isotherme expérimentale. Cette approche ne sera pas détaillée ici (voir cours OUDAR et CASES). Le potentiel chimique permet également de calculer l'activité chimique d'une espèce adsorbée et donc de prévoir la vitesse d'une réaction chimique de surface à une concentration superficielle donnée (III.5).

la pression bidimensionnelle (π) : à partir de Q_s , on peut aisément déduire la relation théorique $\pi = f(\sigma)$, où σ est la surface moyenne occupée par une molécule adsorbée. Par analogie avec la relation $P = f(v)$ des gaz, cette relation est appelée équation d'état. Par comparaison avec la relation expérimentale $\pi = f(\theta)$, on obtient aisément une information sur le caractère localisé ou délocalisé du film (III.2).

L'entropie (S) : hormis les méthodes spectroscopiques, c'est la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de ce paramètre (ou plus exactement, de la perte d'entropie subie lors de l'adsorption) qui permet sans doute d'obtenir la vision la plus détaillée des degrés de liberté des molécules adsorbées (III.4).

Avant de détailler ces différentes approches, il importe de souligner qu'elles ne sont valables que si les isothermes expérimentales sont bien des isothermes d'équilibre parfaitement réversibles. Cette remarque est d'importance toute particulière en chimisorption où (voir I.3) l'adsorption à basse température et à haut taux de recouvrement est fréquemment hors d'équilibre.

III.1 La fonction de partition d'une molécule adsorbée.

Nous ne rappellerons que les notions générales essentielles pour l'application aux phases adsorbées (l'ouvrage le plus complet dans ce domaine est sans conteste celui de FOWLER et GUGGENHEIM). La fonction de partition canonique d'un système est définie par les relations suivantes :

$$Q(N,V,T) = \sum_{\text{états}} e^{-E_j(N,V)/kT} = \sum_{\substack{\text{niveaux} \\ \text{d'énergie}}} g_i(N,V) e^{-E_i(N,V)/kT} \quad (38)$$

où g_i est la dégénérescence du $i^{\text{ème}}$ niveau d'énergie (plusieurs états j du système ont la même énergie). Si les différentes formes d'énergie se situent dans des gammes de valeurs suffisamment espacées pour qu'il n'y ait pas de couplages entre elles, on peut remplacer (38) par un produit de fonctions de partitions partielles où la sommation n'est effectuée que sur un type déterminé de niveaux d'énergie :

$$Q = Q_{\text{trans.}} \times Q_{\text{rot.}} \times Q_{\text{vib.}} \times Q_{\text{é1.}} \times \dots \quad (39)$$

Translations :

Pour une particule sans interactions avec les autres dans un volume V ,

$$Q_{\text{trans}} = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3} \quad (40)$$

Si les translations ne peuvent s'effectuer que dans 2D (sur une surface), cette expression devient

$$Q_{\text{trans}} = (2\pi mkT) \frac{A}{h^2} \quad (41)$$

où A est l'aire de l'adsorbant.

Rotations :

Pour une molécule diatomique de moment d'inertie I ,

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8^2 I kT}{\sigma h^2} \quad (42)$$

où σ est le nombre de symétrie de la molécule c'est à dire le nombre de positions indiscernables que prend la molécule au cours d'une rotation de 360° . Pour une molécule polyatomique non linéaire, en désignant par I_A , I_B et I_C les trois moments principaux d'inertie,

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2(I_A I_B I_C)^{1/2} (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad (43)$$

Vibrations :

Pour l'ensemble des ℓ modes normaux de la molécule, la fonction de partition est un produit de la forme :

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{\ell} g_{\nu\ell} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{0\ell}}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (44)$$

où $\nu_{0\ell}$ est la fréquence d'un mode donné et $g_{\nu\ell}$ sa dégénérescence.

Lorsqu'une molécule s'adsorbe, certains de ses mouvements de translation (toujours au moins les translations suivant z) et de rotation peuvent être transformés en des vibrations, suivant l'état plus ou moins lié de la molécule adsorbée (voir I.1). Il importe donc, lors du calcul de la fonction de partition de la phase adsorbée, Q_s , d'inclure ces vibrations supplémentaires dans Q_{vib} et de modifier Q_{trans} et Q_{rot} pour tenir compte des degrés de liberté perdus. Par exemple, si une molécule s'adsorbe en restant mobile sur la surface suivant un schéma d'adsorption délocalisée (perte d'un degré de liberté de translation), et en gardant une certaine liberté de rotation, mais seulement suivant l'axe perpendiculaire à la surface (perte de deux degrés de liberté de rotations), il faudra introduire trois nouveaux termes dans l'expression de Q_{vib} . Une de ces nouvelles vibrations sera une vibration d'élongation. Les deux autres seront des vibrations d'oscillation. Il n'est pas aisé de déterminer les fréquences de ces nouvelles vibrations expérimentalement car elles sont en général très basses, tout au moins en adsorption physique. On peut les évaluer grossièrement en se fixant un modèle pour le puits de potentiel d'adsorption. En effet, la fréquence d'un vibreur harmonique est donnée en mécanique classique par :

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (45)$$

où k , la constante de rappel, est égale à $(\delta^2 V / \delta r^2)_{r \rightarrow r_0}$. Donc, en choisissant une expression analytique simple pour $V(r)$, on peut évaluer v_0 . En prenant par exemple un potentiel de Morse

$$V = D \left[1 - \exp \left\{ -a(r - r_0) \right\} \right]^2 \quad (46)$$

on arrive à :

$$v_0 = \frac{a}{\pi} \left(\frac{D}{2m} \right)^{1/2} \quad (47)$$

où D est la profondeur du puits de potentiel dans lequel la molécule adsorbée est piégée. Pour les vibrations d'élongation suivant z , D_z est la profondeur du puits de potentiel d'adsorption et est donc, dans les cas simples, directement relié à la chaleur d'adsorption, q_a . Pour les vibrations d'élongation suivant x ou y dans les cas d'adsorption localisée, $D_{x(y)}$ est voisin de E_m , l'énergie d'activation pour la migration (voir Fig.4). On admet généralement pour l'adsorption physique que v_z est de l'ordre de 10^{12} sec^{-1} et $v_{x(y)}$ de l'ordre de $3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$. ν_θ , la fréquence des vibrations d'oscillation, serait voisin de ν_z . Ces fréquences sont donc nettement plus faibles que les fréquences internes moléculaires ($\sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$).

Energie électronique :

En désignant par ϵ_1, ϵ_2 etc... l'énergie des états excités (l'énergie de l'état fondamental est posée égale à zéro)

$$Q_{elec} = g_0 + g_1 \exp \left(-\epsilon_1/kT \right) + g_2 \exp \left(-\epsilon_2/kT \right) + \dots \quad (48)$$

Dans les conditions habituelles, seul l'état fondamental est peuplé et Q_{elec} se réduit à g_0 , la multiplicité de cet état.

Energie de "point zéro" et énergie d'adsorption :

Si E_d est l'énergie de dissociation d'une molécule en ses atomes constitutifs, l'énergie dite de "point zéro" vaut :

$$E_0 = E_d - \sum_{\ell} (h\nu_{0\ell}/2) \quad (49)$$

Elle représente la différence entre la somme des énergies internes des atomes constitutifs et l'énergie de l'état fondamental de vibration des modes normaux de la molécule considérée. La fonction de partition correspondante sera $Q_0 = \exp(-E_0/kT)$. Dans les cas d'adsorption physique et d'adsorption chimique non dissociative, la fonction Q_0 est vraisemblablement très peu affectée par l'adsorption.

En plus de ce terme interne, il faut également tenir compte de la variation d'énergie de l'état fondamental de la molécule adsorbée par rapport à la molécule gazeuse, c'est à dire de l'énergie d'adsorption. Cette variation donne naissance à un terme $\exp(-\epsilon/kT)$ (ou ϵ est négatif).

Le produit des différents termes que nous venons de considérer représente la fonction de partition globale d'une molécule adsorbée individuelle.

III.2 La fonction de partition de la phase adsorbée

A partir des expressions décrites en III.1 nous allons maintenant dériver, pour différents modèles de la phase adsorbée, l'expression de la fonction de partition de l'ensemble des molécules adsorbées.

Adsorption non localisée en monocouche, de molécules sans interactions sur surface homogène :

Le film adsorbé peut être considéré comme un gaz parfait à 2D de N_s molécules sur une surface d'aire A . La fonction de partitions de N systèmes indépendants est reliée à la fonction de partition individuelle de chaque système,

$$Q_a, \text{ par : } Q = \frac{1}{N!} Q_a^N \quad (50)$$

nous considérons chaque molécule adsorbée comme un système indépendant,

$$Q_s = \frac{1}{N_s!} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot A \cdot Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \right\} N_s \quad (51)$$

Q_i est la fonction de partition correspondant aux degrés de liberté interne de la molécule adsorbée (rotations, transitions électroniques, vibrations, y compris les vibrations par rapport à la surface).

L'expression (51) n'est en fait valable qu'à faible taux de recouvrement car elle suppose que les molécules sont ponctuelles. En réalité, il faut tenir compte de l'encombrement propre des molécules qui occupent une aire égale à $N_s \sigma_0$:

$$Q_s = \frac{1}{N_s!} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot (A - N_s \sigma_0) \cdot Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \right\} N_s \quad (52)$$

Adsorption non localisée, en monocouche, avec interactions, sur surface homogène.

En simplifiant le problème, on peut considérer que l'effet des interactions est de modifier l'énergie potentielle d'adsorption proportionnellement à la concentration superficielle :

$$Q_s = \frac{1}{N_s!} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot (A - N_s \sigma_0) \cdot Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \cdot e^{-N_s W/AkT} \right\} N_s \quad (53)$$

N_s/A est la concentration superficielle et où ϵ est comme précédemment la différence d'énergie entre une molécule gazeuse et une molécule adsorbée dans l'état le plus bas de son puits de potentiel, à faible recouvrement lorsque les interactions sont négligeables.

Adsorption localisée en monocouche sur surface homogène, sans interactions.

C'est le modèle de Langmuir. Il n'y a évidemment plus, dans ce cas, de fonction de partition de translation, mais il apparaît un

terme de dégénérescence correspondant au nombre de possibilités de disposer N_s molécules sur N sites. Ce terme est souvent appelé terme de configuration :

$$Q_s = \frac{M!}{N_s! (M - N_s)!} \left\{ Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \right\}^{N_s} \quad (54)$$

Adsorption localisée en monocouche sur surface homogène, avec interactions

Pour simplifier le problème, on admet que l'énergie d'interaction est la somme des contributions de paires de voisins immédiats. Dans ces conditions :

$$Q_s = \sum_{N_p} g(N_s, N_p) e^{-N_p w/kT} \cdot \left\{ Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \right\}^{N_s} \quad (55)$$

où N_p est le nombre de paires et w l'énergie d'interaction et où $g(N_s, N_p)$ est le nombre de configurations discernables comportant N_p paires de molécules voisines parmi les N_s molécules adsorbées. $\sum_{N_p} g(N_s, N_p)$ n'est autre par conséquent que le nombre total de configurations discernables pour N_s molécules sur M sites, soit comme précédemment $M! / N_s! (M - N_s)!$. On peut aussi montrer qu'à l'équilibre

$$\sum_{N_p} g(N_s, N_p) e^{-N_p w/kT} = e^{-\bar{N}_p w/kT} \sum_{N_p} g(N_s, N_p) \quad (56)$$

où \bar{N}_p est le nombre moyen de paires. Q_s peut donc s'écrire :

$$Q_s = \frac{M!}{N_s! (M - N_s)!} \cdot \left\{ Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon/kT} \right\}^{N_s} \cdot e^{-\bar{N}_p w/kT} \quad (57)$$

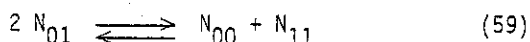
Le problème est donc d'évaluer le nombre moyen de paires. Le calcul rigoureux est extrêmement compliqué mais plusieurs approximations permettent d'arriver à un résultat simple. Dans l'approximation de BRAGG-WILLIAMS, on dénombre les paires en supposant que les N_s molécules adsorbées sont réparties au hasard sur les M sites. C'est évidemment une approximation très grossière puisqu'elle revient à calculer une énergie

d'interaction en supposant que les molécules sont réparties comme s'il n'y avait pas d'énergie d'interaction! Si chaque site à z voisins, \bar{N}_p est donné dans ces conditions par :

$$N_p = z N_s \cdot \frac{N_s}{M} \cdot \frac{1}{2} = \frac{z N_s^2}{2 M} \quad (58)$$

$z N_s/M$ est la probabilité qu'un site voisin d'une molécule adsorbée soit occupé, dans l'approximation considérée. Le facteur $1/2$ intervient pour ne pas compter chaque paire deux fois. L'expression finale de Q_s s'obtient en introduisant (58) dans (57).

Une autre approximation, déjà meilleure, consiste à calculer \bar{N}_p en considérant que la formation d'une paire résulte de la "réaction"



dont on calcule ensuite la "constante d'équilibre". N_{00} représente les paires de sites non occupés, N_{11} les paires de sites occupés et N_{01} ou N_{10} les paires site occupé-site inoccupé. C'est l'approximation quasi-chimique, équivalente à la méthode de Bethe (voir HILL).

Adsorption localisée en monocouche sur surface hétérogène, sans interaction.

Si les M sites se divisent en i catégories de M_i sites sur lesquels l'énergie d'adsorption est ϵ_i :

$$Q_s = \pi \frac{M_i!}{i N_{is}! (M_i - N_{is})} \left\{ Q_i(T) \cdot e^{-\epsilon_i/kT} \right\}^{N_{is}} \quad (60)$$

Pour rendre cette équation d'intérêt pratique, on suppose que ϵ est une fonction continue et on remplace N_{is} par une fonction de distribution, N_ϵ . On peut par exemple prendre $N_\epsilon = \text{Cst}$, ce qui revient à supposer que la surface se divise en groupes de sites comprenant chacun le même nombre de sites mais pour lesquels l'énergie d'adsorption ϵ varie liné-

airement jusqu'à une valeur maximum. C'est le modèle de TEMKIN (voir II.1).

Adsorption multimoléculaire

Le modèle B.E.T., et également des modèles plus complexes dans lesquels l'énergie d'adsorption varie pour chaque couche, ont pu être traités statistiquement par CASSIE, HILL, DOLE et BALAZS. La dérivation de l'isotherme B.E.T. est décrite dans FRIPIAT, CHAUSSIDON, JELLI et, d'une manière plus générale, dans HILL.

III.3. L'équation d'état du film adsorbé.

A partir de la fonction de partition d'un système, on peut calculer toutes les fonctions thermodynamiques. L'énergie libre de HELMHOLTZ est directement reliée à Q :

$$\text{- Pour un gaz :} \quad A = - kT \ln Q(N, V, T) \quad (61)$$

$$\text{- Pour une phase adsorbée :} \quad A = - kT \ln Q_s(N_s, A, T) \quad (62)$$

La pression (pour un gaz) ou la pression bidimensionnelle (pour une phase adsorbée) se calculent ensuite aisément :

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (63)$$

$$\pi = - \left(\frac{\partial A}{\partial A} \right)_{T, N_s} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_s}{\partial A} \right)_{T, N_s} \quad (64)$$

(ne pas confondre A et A)

Considérons par exemple le cas simple de l'adsorption non localisée, en monocouche, de molécules ponctuelles sans interactions sur une surface homogène (éq. 51). Le seul terme qui dépende de A est la fonction de partition de translation. Donc,

$$\pi = kT \frac{\partial(N_s \ln A)}{\partial A} = \frac{N_s kT}{A} = \frac{kT}{\sigma} \quad (65)$$

où $\sigma = A/N_s$ est la surface moyenne occupée par une molécule (ne pas confondre avec σ_0 , la surface propre de la molécule). La relation (65) peut se mettre sous la forme :

$$\pi \sigma = kT \quad (66)$$

C'est l'équation d'un gaz bidimensionnel parfait.

Nous ne détaillerons pas le calcul pour les autres cas. Notons simplement que dans les cas d'adsorption localisée, la dérivation par rapport à A dans l'équation (64) est remplacée par une dérivation par rapport à $(M \sigma_0)$. Les équations d'état sont résumées au tableau III. L'équation (67) n'est autre que l'équation de van der Waals à 2D.

Tableau III - Equation d'état du film adsorbé pour différents modèles de phases adsorbées en monocouche sur une surface homogène.

Modèle	Equation d'état
Adsorption non localisée	
1. sans interaction	*
a) molécules ponctuelles	$\pi \sigma = kT \quad (66)$
b) molécules non ponctuelles	$\pi(\sigma - \sigma_0) = kT \quad (67)$
2. avec interactions.	$(\pi - \frac{W}{\sigma^2})(\sigma - \sigma_0) = kT \quad (68)$
Adsorption localisée	
1. sans interaction	$\pi = \frac{kT}{\sigma_0} \ln \frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0} \quad (69)$
2. avec interactions	$\pi = \frac{kT}{\sigma_0} \ln \frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0} + \frac{zW \sigma_0}{2 \sigma^2} \quad (70)$

La comparaison avec les données expérimentales est assez aisée. A partir d'une isotherme expérimentale, $\sigma = A/N_s$ se calcule directement en chaque point à partir de la surface de l'adsorbant (déterminé par B.E. T. par exemple) et de la quantité adsorbée. π se calcule à partir de

L'équation de BANGHAM que nous allons déduire à partir de l'équation d'adsorption de GIBBS (voir cours LARHER) :

$$S_s dT + A d\gamma + N_s d\mu_s = 0 \quad (71)$$

où γ est la tension superficielle de l'adsorbant en contact avec N_s molécules adsorbées dont le potentiel chimique est μ_s . A T constant et à l'équilibre, $\mu_s = \mu_g$ et

$$\frac{N_s}{A} = \frac{-d\gamma}{d\mu_s} = \frac{-d\gamma}{d\mu_g} = \frac{-d\gamma}{RT d \ln \frac{P}{P_0}} \quad (72)$$

C'est l'isotherme d'adsorption de GIBBS. D'autre part, la pression bidimensionnelle se définit thermodynamiquement par la différence de la tension superficielle du solide dans le vide (γ_s) et en contact avec la vapeur (γ) :

$$\pi = \gamma_s - \gamma \quad (73)$$

L'équation (73) sous forme différentielle se réduit à $d\pi = -d\gamma$ car γ_s est constant à T constant. La comparaison avec (72) amène alors à l'équation de BANGHAM :

$$\pi = -\frac{N_s}{A} RT d \ln P \quad (74)$$

π peut donc se calculer par intégration graphique de l'isotherme portée dans un graphique $N_s = f(\ln P)$.

En pratique, on calcule donc σ et π pour une série de points le long de l'isotherme et on teste la validité des différentes équations d'état théoriques. Si la surface est relativement homogène, les équations du tableau III sont d'application. La figure 29 est un exemple d'application pour l'adsorption d'eau sur du verre broyé. Le meilleur accord est obtenu dans ce cas avec l'équation d'état d'un film localisé. La comparaison avec la relation théorique (69) montre que les interactions ne deviennent importantes qu'à partir de $\theta = 0.7$.

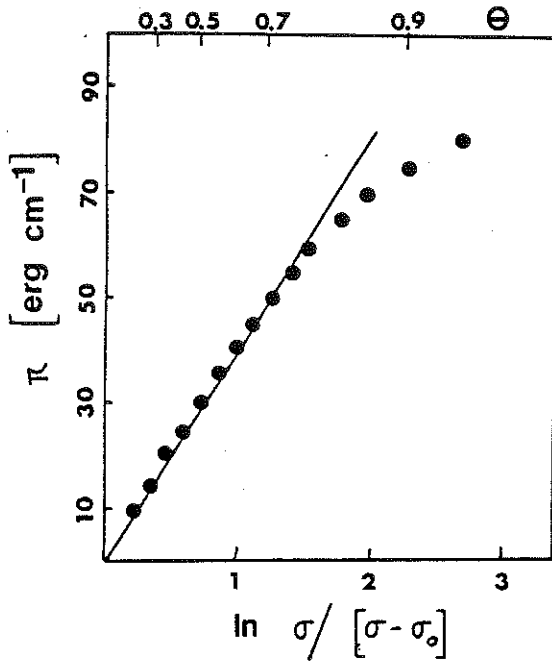


Figure 29

Variation de la pression bidimensionnelle pour l'adsorption d'eau sur du verre broyé à 326°K. La courbe en trait plein correspond à une pente kT/σ_0 (FRIPIAT, JELLI, PONCELET, ANDRE).

III.4 L'entropie d'une molécule adsorbée

L'entropie est reliée à l'énergie libre et à la fonction de partition par les expressions suivantes :

$$\text{pour un gaz : } S_g = - \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_{V,N} = kT \left(\frac{\delta \ln Q}{\delta T} \right)_{V,N} + k \ln Q \quad (75)$$

$$\text{pour une phase adsorbée : } S_s = - \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_{A,N_s} = kT \left(\frac{\delta \ln Q_s}{\delta T} \right)_{A,N_s} + k \ln Q_s \quad (76)$$

L'entropie apparaît donc comme une somme de termes S_{trans} , S_{rot} , S_{vib} , S_{conf} , ... Nous nous attacherons dans ce qui suit, à évaluer la perte d'entropie qui accompagne l'adsorption, c'est à dire la différence $S_g - S_s$. Dans cette différence, les termes qui sont peu affectés par l'adsorption s'élimineront. C'est le cas du terme électronique et de "point zéro". De plus, la fréquence des vibrations internes de la molécule est souvent assez élevée pour négliger, aussi bien dans S_g que dans S_s , leur contribution à l'entropie de vibration. En effet, si $h\nu \gg kT$ dans l'équation (44), $Q_{\text{vib}} = 1$. Les modes internes de basse fréquence ($\lesssim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$) ne peuvent pas être négligés dans le calcul individuel de S_g et de S_s , mais leur contribution à la différence $S_g - S_s$ sera néanmoins négligeable car les glissements de fréquence lors de l'adsorption sont généralement faibles. On ne peut, par contre, jamais négliger les modes de vibration par rapport à la surface, car leur fréquence est basse et parce qu'ils n'interviennent évidemment que dans le terme S_s . Enfin, certains termes de la fonction de partition n'interviennent pas dans l'expression de l'entropie. C'est le cas des termes qui sont liés à l'énergie d'adsorption et à l'énergie d'interaction. En effet, il est aisé de vérifier que les contributions d'exponentielles du type $\exp(-N_s \epsilon / kT)$, $\exp(-\bar{N}_p w / kT)$ ou $\exp(-N_s^2 w / AkT)$ aux termes $kT(\delta \ln Q / \delta T)$ et $k \ln Q$ s'annulent entre elles.

L'expression de la perte d'entropie qui accompagne l'adsorption se ramène donc généralement à :

$$S_g - S_s = S_g(\text{trans} + \text{rot}) - S_s(\text{trans ou conf} + \text{rot} + \text{vib surf}) \quad (77)$$

Le calcul de (77) nécessite une connaissance assez détaillée de la molécule (symétrie et moments d'inertie dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée) et un modèle précis de la phase adsorbée : adsorption localisée ou non localisée, nombre de degrés de liberté de rotation en précisant les axes, fréquences des nouvelles vibrations par rapport à la surface qui correspondent à la perte des autres degrés de liberté.

Pour pouvoir tirer profit de ces calculs, il importe de savoir comment la valeur expérimentale de $S_g - S_s$ pourra être obtenue. A l'équilibre, $\mu_g = \mu_s$ (les potentiels chimiques en phase gazeuse et en phase adsorbée sont égaux), et $\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 0$ (la variation d'enthalpie libre est nulle). Donc,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{H_g - H_s}{T} = S_g - S_s \quad (78)$$

$H_g - H_s$ n'est autre que la chaleur d'adsorption. Elle peut se calculer à partir des isothermes. En effet, pour une petite perturbation autour de l'équilibre, $d\mu_g = d\mu_s$ et $dF_g = dF_s$. En considérant F_g comme fonction de P et de T , et F_s comme fonction de π et de T , cette dernière relation devient :

$$\left(\frac{\delta F_g}{\delta P} \right)_T dP + \left(\frac{\delta F_g}{\delta T} \right)_P dT = \left(\frac{\delta F_s}{\delta \pi} \right)_T d\pi + \left(\frac{\delta F_s}{\delta T} \right)_\pi dT \quad (79)$$

On sait que $(\delta F_g / \delta P)_T = V_g$, $(\delta F_g / \delta T)_P = -S_g$, et $(\delta F_s / \delta T)_\pi = -S_s$. Donc, à pression bidimensionnelle constante ($d\pi = 0$)

$$V_g dP = (S_g - S_s) dT \quad (80)$$

Toutes ces grandeurs étant de grandeurs molaires, $V_g = RT/P$ et (80) peut se mettre sous la forme :

$$RT^2 \left(\frac{\delta \ln P}{\delta T} \right)_\pi = H_g - H_s = q_\pi = T(S_g - S_s) \quad (81)$$

Cette équation, due à HILL, montre donc que l'on peut obtenir une

grandeur expérimentale ($S_g - S_s$) directement comparable aux calculs de la thermodynamique statistique, en effectuant la dérivation ($\delta \ln P / \delta T$) sur une série d'isothermes obtenues à différentes températures, en prenant la précaution de calculer cette dérivée à π constant. En pratique, à partir de deux isothermes obtenues à des températures voisines T_1 et T_2 , on effectuera les opérations suivantes :

- (i) calculer π le long des isothermes, à l'aide de (74).
- (ii) faire un graphique $\pi = f(\ln P)$ pour les deux températures.
- (iii) pour une valeur donnée de π , calculer le rapport $\Delta \ln P / \Delta T$. Grâce à (81), ce rapport permet d'estimer $S_g - S_s$.

Très souvent, la dérivation ($\delta \ln P / \delta T$) n'est pas effectuée à π constant, mais à θ constant. On obtient de la sorte q_{st} , la chaleur isostérique d'adsorption (voir cours de thermodynamique des surfaces). Nous n'entrerons pas dans les détails, mais on peut montrer que le calcul de l'entropie d'adsorption à partir de q_{st} ne donne pas une grandeur directement comparable aux calculs théoriques. Il en est de même pour les calculs basés sur la chaleur d'adsorption mesurée par calorimétrie.

Prenons comme exemple l'adsorption de vapeur d'eau sur du verre, de la silice ou des argiles à température ambiante (FRIPIAT, JELLI, PONCELET, ANDRE).

L'entropie du gaz, S_g (trans + rot), se calcule en combinant les expressions (40), (43) et (75). Les valeurs numériques des différents paramètres sont telles que S_g , par mole, peut se mettre sous la forme approchée :

$$S_g(\text{trans} + \text{rot}) = R(4 \ln T - \ln P) \quad (82)$$

où $R = 2 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ et où P est exprimé en atmosphères. Dans les conditions standard, cette formule donne pour l'eau $45,13 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. La valeur expérimentale est de $45,11$.

L'entropie de configuration, S_s (conf), se calcule à partir du terme

$M!/N_S!(M-N_S)!$ dans (54) ou (57). Sachant que $\theta = N_S/M$,

$$S_S(\text{conf}) \text{ par mole} = R \left(\frac{1-\theta}{\theta} \ln \frac{1}{1-\theta} + \ln \frac{1}{\theta} \right) \quad (83)$$

$S_S(\text{conf})$ passe de 6,5 à 1 cal mole⁻¹ deg⁻¹ lorsque θ passe de 0,1 à 0,9.

Sans effectuer de calculs détaillés, on peut, à priori, prédire que $S_S(\text{trans})$ est supérieur à $S_S(\text{conf})$ (en termes imagés, ou pourrait dire que la molécule a une "liberté de mouvement" plus grande dans un film non localisé que dans un film localisé)

$$S_S(\text{trans}) = R \ln \frac{2\pi m kT \sigma_0}{h^2} + R \ln \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \quad (84)$$

Pour des molécules d'eau, $S_S(\text{trans})$ passe de 19 à 10 cal mole⁻¹ deg⁻¹ lorsque θ passe de 0,1 à 0,9.

Si les molécules d'eau adsorbées gardent un degré de liberté de rotation autour de l'axe bissecteur de la molécule,

$$S_S(\text{rot}) = R \left\{ \ln \frac{1}{\pi \sigma} \left(\frac{8\pi^3 B kT}{h} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right\} \quad (85)$$

avec $B = 1,9 \cdot 10^{-40}$ et $\sigma = 2$, $S_S(\text{rot}) = 1,5$ cal mole deg⁻¹.

Pour calculer $S_S(\text{vib.surf})$, il faut évaluer la fréquence des vibrations concernées. En évaluant d'après (47) ν à $6 \cdot 10^{12}$ sec⁻¹, $h\nu/kT \approx 1$ à température ambiante et $S_S(\text{vib.surf})$ vaut 2,1 cal mole⁻¹ deg⁻¹ par mode de vibration. Si le film est localisé et qu'un seul degré de liberté de rotation est conservé, cinq modes de vibrations apporteront leur contribution.

A partir de ces diverses contributions, on peut calculer la variation d'entropie molaire totale pour différents modèles, et la comparer aux valeurs expérimentales. Comme le montre la Figure 30, cette comparaison permet de caractériser sans ambiguïté le film adsorbé. Par exemple, pour la montmorillonite-Ca, le film est localisé et toutes les rotations sont arrêtées jusqu'à $\theta = 0,1$. A ce taux de recouvrement,

Le film passe brusquement à un état non localisé et les molécules d'eau retrouvent un degré de liberté de rotation .

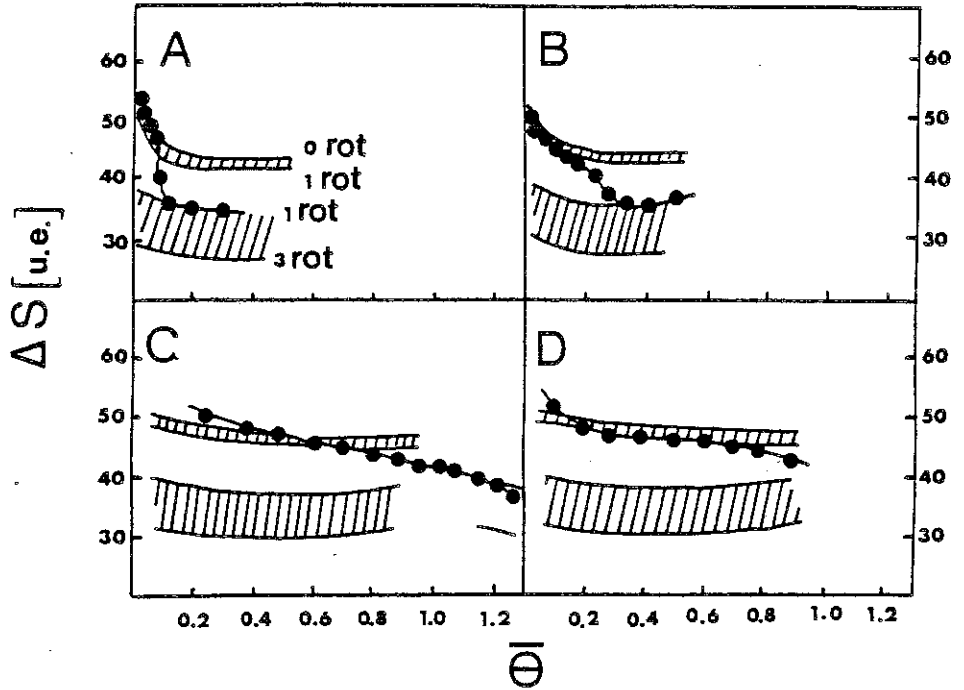


Figure 30

Perte d'entropie de la molécule d'eau en fonction du taux de recouvrement. Les points représentent les résultats expérimentaux. Zone hachurée supérieure : perte théorique pour une adsorption localisée. Les limites supérieures et inférieures correspondent respectivement à la perte de 3 et de 2 degrés de liberté de rotation. Zone hachurée inférieure : perte théorique pour une adsorption non localisée. Les limites supérieures et inférieures correspondent respectivement à la perte de 2 et de 0 degrés de liberté de rotation. (A), Montmorillonite-Ca à 27°C, (B) Montmorillonite-Na à 27°C; (C) gel de silice Aerogel à 35,5°C; (D) poudre de verre à 38°C. Extrait de FRIPIAT, JELLI, PONCELET et ANDRE.

La méthode que nous vous décrivons doit être appliquée avec discernement. En particulier, sur des surfaces fortement hétérogènes, les fonctions de partition que nous avons considérées ne sont plus valables. L'évaluation des fréquences de vibration par rapport à la surface peut être fortement entachée d'erreur. Le calcul des valeurs expérimentales requiert des isothermes très précises, surtout à faible taux de recouvrement, et aussi l'assurance que les quantités adsorbées correspondent bien à l'équilibre d'adsorption.

III.5 L'activité chimique d'une espèce adsorbée.

La vitesse d'une réaction entre deux espèces A et B peut être décrite par une expression du type :

$$v = k \cdot a_A \cdot a_B \quad (86)$$

où k est une constante de vitesse qui dépend de la mobilité dans le milieu réactionnel et où a_A et a_B sont les activités chimiques. En milieu dilué, c'est à dire lorsque les interactions sont négligeables, les activités peuvent généralement être approximées par les concentrations. En phase adsorbée, la situation peut être considérablement différente, surtout à haut taux de recouvrement. Les distances intermoléculaires sont nettement plus faibles que dans le milieu environnant (phase gazeuse ou solution) et des interactions peuvent se manifester très rapidement. Les concentrations superficielles ne suffisent plus dans ces conditions pour déterminer la vitesse de réaction. Il faut tenir compte des activités superficielles. De plus, comme la mobilité des espèces est généralement plus faible sur la surface qu'en solution (et à fortiori qu'en phase gazeuse), k peut également être fortement modifié. Dans ce qui suit, nous ébaucherons une méthode générale de calcul des activités en phase adsorbée.

Considérons un ensemble de M sites sur lesquels les espèces A et B s'adsorbent en formant une monocouche localisée. Les sites résiduels peuvent éventuellement être occupés par une troisième espèce qui n'interagit pas avec les deux premières. La fonction de partition de ce système est donnée par :

$$Q_s = \frac{M!}{N_A! N_B! [M - (N_A + N_B)]!} \cdot Q_A^{N_A} \cdot Q_B^{N_B} \cdot \exp(-\bar{W}/kT) \quad (87)$$

Les termes Q_A et Q_B contiennent les fonctions de partition internes, les contributions des vibrations par rapport à la surface et la contribution de l'énergie d'adsorption. \bar{W} est l'énergie d'interaction dans le système. En considérant comme précédemment que cette énergie d'interaction est la somme des interactions au sein de paires AA, AB et BB.

$$\bar{W} = \bar{N}_{AA} \cdot W_{AA} + \bar{N}_{AB} \cdot W_{AB} + \bar{N}_{BB} \cdot W_{BB} \quad (88)$$

où W_{AA} , W_{AB} et W_{BB} sont les énergies d'interaction au sein des paires correspondantes et \bar{N}_{AA} , \bar{N}_{AB} et \bar{N}_{BB} , les nombres de ces paires. Dans l'approximation de BRAGG-WILLIAMS,

$$\bar{N}_{AA} = \frac{z N_A^2}{2M}, \quad \bar{N}_{AB} = \frac{z N_A N_B}{2M} \quad \text{et} \quad \bar{N}_{BB} = \frac{z N_B^2}{2M} \quad (89)$$

où z est la coordinance d'un site d'adsorption.

Calculons par exemple, l'activité de B. Le potentiel chimique de B est donné par :

$$\mu_B = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_B} \right)_{N_A, T} \quad (90)$$

On peut d'autre part, écrire μ_B sous la forme classique :

$$\mu_B = \mu_{0B} + RT \ln a_B \quad (91)$$

La comparaison de (90) avec (91) amène à :

$$a_B = \frac{\theta_B}{1 - (\theta_A + \theta_B)} \cdot \exp(z \theta_A W_{AB}/2 kT) \cdot \exp(z \theta_B W_{BB}/kT) \quad (92)$$

Un modèle d'adsorption délocalisée aurait conduit à une expression de structure similaire à (92).

Afin de comprendre la signification physique de (92), considérons quelques cas particuliers et analysons les comportements dans un graphique $a_B = f(\theta_B)$ (figure 31).

Tout d'abord, il faut noter que, comme on pouvait s'y attendre, $a_B = \theta_B$ lorsque θ_A et $\theta_B \rightarrow 0$. C'est un comportement idéal, normal pour un milieu dilué. Il correspond à la tangente (a) de pente unité dans la figure 31.

Considérons ensuite le cas où il n'y a pas d'interactions ($W_{AB} = W_{BB} = 0$), mais où le taux de recouvrement devient important.

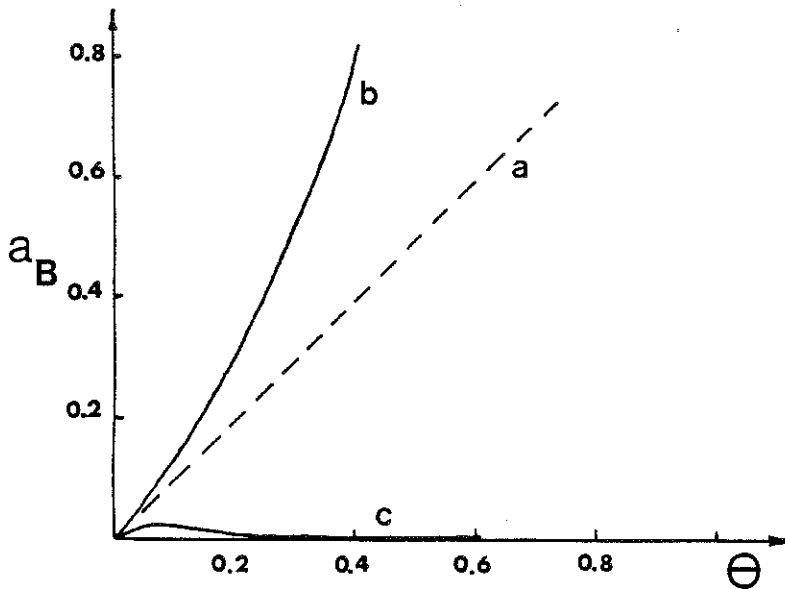


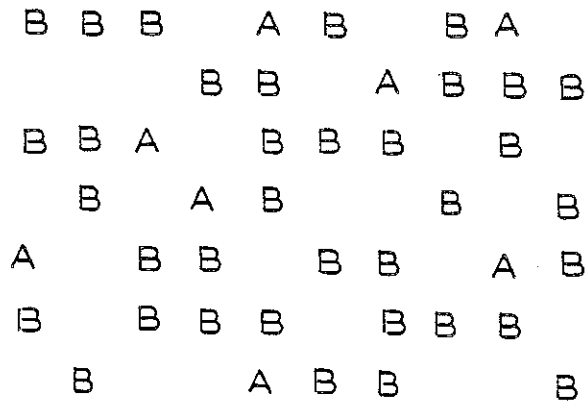
Figure 31

Relation entre l'activité et le taux de recouvrement pour une espèce adsorbée B, impliquée dans une réaction superficielle A+B. (a) comportement idéal valable uniquement à très faible taux de recouvrement; (b) comportement réel dans le cas où il n'y a pas d'interaction AB ou BB ($\theta_A = 0.1$); (c) comportement observé pour des interactions BB fortement attractives.

L'équation (92) se réduit à :

$$a_B = \frac{\theta_B}{1 - (\theta_A + \theta_B)} \quad (93)$$

Cette expression conduit à la conclusion étonnante que, lorsque $\theta_A + \theta_B = 1$, l'activité de B devient infinie. Ce comportement correspond à la courbe (b) de la figure 31. La mesure de la vitesse de la réaction superficielle A + B donnerait dans ce cas des valeurs anormalement élevées par rapport au comportement idéal $v = k_s \theta_A \theta_B$. Ce résultat s'explique si l'on réalise que lorsque θ_B augmente, la probabilité qu'une molécule A ait une molécule B en premier voisin augmente aussi. Cette molécule A pourra réagir immédiatement (si c'est une réaction non activée) avec la molécule B voisine. Si θ_A est faible, il arrive même un stade où chaque molécule A a une molécule B en premier voisin (figure 32) :



$$\theta_A = 0.11$$

$$\theta_B = 0.5$$

Figure 32

La vitesse de réaction devient "infinie", ou tout au moins n'est plus limitée par la diffusion des espèces A et B l'une vers l'autre. Tout se passe comme si l'activité de B devenait infinie.

Considérons enfin un cas où les interactions entre A et B sont négligeables mais où des interactions fortement attractives existent au sein des paires BB : $W_{AB} = 0$ et $|W_{BB}| \gg kT$, W_{BB} étant négatif. Dans ce cas, la décroissance du terme $\exp(z \theta_B W_{BB}/kT)$ rend l'activité de B très rapidement nulle. C'est la courbe (c). Une mesure de la vitesse de réaction A + B donnerait des valeurs anormalement faibles. A nouveau, analysons la signification physique de ce résultat. Si les molécules de B s'attirent fortement entre elles, il est clair que la distribution de A et B sur la surface sera perturbée. Les molécules B tendront à s'agglomérer pour former des agrégats à 2 D (figure 33) :

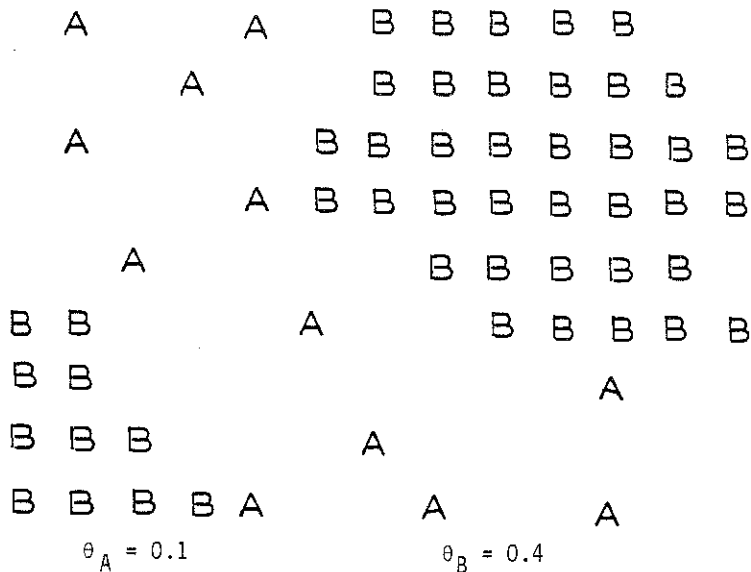


Figure 33

Les molécules B au sein de ces agrégats sont inaccessibles et soustraites au processus réactionnel. Leur activité est nulle. La situation représentée en 33 est en fait une situation de séparation de phases. Cependant, même dans cette situation, on peut arriver à un stade où chaque A a un B en premier voisin et où la croissance du terme $1/1 - (\theta_A + \theta_B)$ devrait compenser la décroissance du terme $\exp(z \theta_B W_{BB}/kT)$.

La relation (92) possède plusieurs imperfections qui proviennent du modèle utilisé et de l'approximation de BRAGG-WILLIAMS. Elle prédit

cependant des comportements caractéristiques, inhabituels par rapport aux réactions en solution, qui ont été effectivement observés pour des réactions entre espèces adsorbées sur des argiles (ABDO et al.).

III.6 - La diffusion au sein d'une phase adsorbée

Nous avons vu au cours des paragraphes précédents que les propriétés dynamiques d'un film adsorbé sont classiquement décrites en termes d'adsorption non localisée ou d'adsorption localisée. Dans le premier cas, l'équation d'état est celle d'un fluide bidimensionnel semblable à un gaz parfait lorsque les interactions entre molécules sont négligées ou semblable à un gaz réel lorsque l'on tient compte des interactions. Dans le second cas, l'équation d'état est celle d'une sorte de cristal bidimensionnel contenant de nombreuses lacunes.

Lorsque la surface est homogène et le taux de recouvrement peu élevé, le modèle du gaz 2D correspond probablement bien à la réalité physique. Mais lorsque la surface est hétérogène ou même lorsque la surface est homogène et le taux de recouvrement élevé, un modèle de liquide 2D est sans doute plus réaliste. Sur certaines surfaces très homogènes, la transition gaz 2D - liquide 2D est bien marquée (voir chapitre sur la thermodynamique des surfaces - Y. LARHER).

Dans le cas d'adsorption multimoléculaire ou de condensation capillaire, il est clair que la phase adsorbée ressemble de plus en plus à un liquide "normal" 3D lorsque la quantité adsorbée augmente. Cependant, même dans ces systèmes, les mesures montrent généralement que la mobilité moléculaire est inférieure à celle qui règne au sein du liquide libre. Le potentiel périodique de la surface semble donc influencer les mouvements, au moins dans les premières couches adsorbées.

L'influence du potentiel périodique de surface est évidemment la plus forte dans les cas d'adsorption chimique où les énergies d'interaction adsorbant-adsorbé sont élevées et fortement spécifiques. Dans ce cas (voir I.1), on peut décrire les mouvements des espèces adsorbées en termes de sauts d'un puits de potentiel à un autre sur la surface. Ce processus est en fait tout à fait analogue à la diffusion au sein du solide. La mobilité superficielle peut dans ces conditions être caractérisée

par un coefficient de diffusion du type :

$$D = a^2 \nu \exp(-E_m/RT) \quad (94)$$

où a est la distance de saut, ν la fréquence de vibration de l'espèce adsorbée par rapport à son site dans le plan (x,y) , et E_m l'énergie d'activation pour la migration (figure 4). L'expression (94) rend bien compte des résultats expérimentaux pour la diffusion de gaz chimisorbés sur métaux. Comme nous l'avons vu en I.1, E_m est généralement nettement plus faible que l'énergie de désorption, E_d . Par exemple, pour la migration d'atomes d'oxygène sur différentes faces cristallines du tungstène, $E_m \cong 25 \text{ kcal mole}^{-1}$ tandis que $E_d \cong 125 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Dans les films adsorbés qui sont plus proches d'un gaz ou d'un liquide 2D que d'un cristal 2D, une description de la diffusion en terme de sauts d'un site à l'autre perd évidemment son sens physique puisque la notion de site elle même s'évanouit. La position des molécules n'est plus déterminée par la structure de la surface. L'action de la surface se limite à l'établissement d'une sorte de potentiel de fond uniforme. La notion de "saut", intimement liée à celle de vibration dans le plan (x,y) , perd également son sens physique. Les mouvements, nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, sont cette fois, des mouvements de type translation; mais comment évolue la notion de "translation" lorsqu'un gaz, 3D ou 2D, est de plus en plus comprimé et finalement se condense ?

La caractéristique la plus importante commune aux gaz et aux liquide, est d'être des fluides, c'est à dire qu'ils coulent dès que la moindre contrainte de cisaillement leur est appliquée.

Le modèle le plus simple que l'on puisse prendre pour un fluide dense est un ensemble de "sphères dures" en empilement désordonné, pas trop compact, sans forces d'attraction. Pour un fluide 2D, on peut prendre un ensemble de "disques durs" du type de la figure 34. Le terme "dur" signifie simplement que le potentiel de répulsion est nul jusqu'à une certaine distance d'approche, puis devient brusquement infini pour des distances plus courtes. La négligence des forces d'attraction est une approximation grossière car elle supprime toute possibilité de transition gaz-liquide, mais elle ne nous gênera pas dans la suite. En fait, on peut

traiter les forces d'attraction entre molécules comme un potentiel de fond, appelé "pression interne", qui maintient une forte densité. Des calculs plus détaillés (STEELE) nécessitent évidemment un potentiel intermoléculaire plus réaliste .

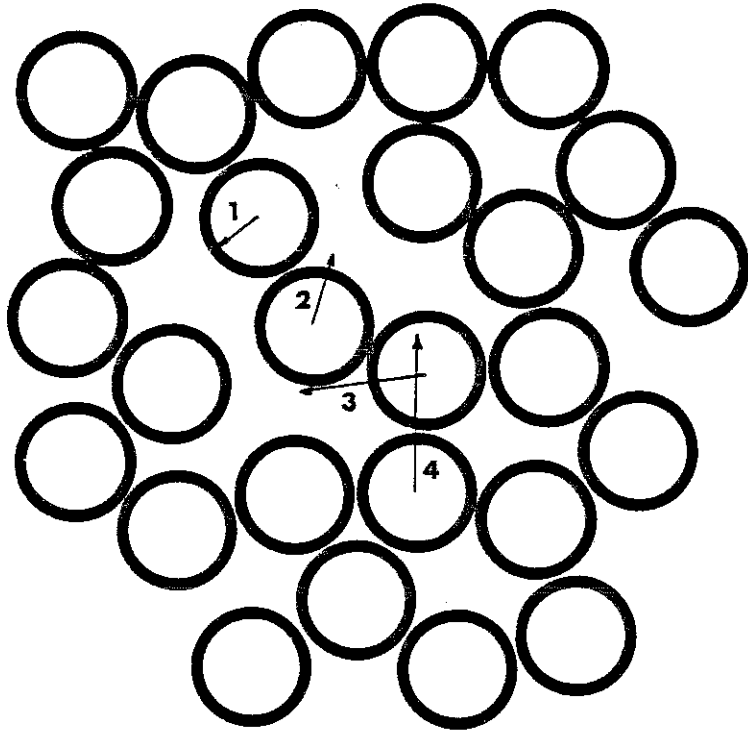


Figure 34

Un modèle tel que celui de la figure 34 peut être traité comme un ensemble dont la fonction de partition est le produit d'une fonction de partition de translation, de fonctions de partition internes, et d'un terme qui tient compte du potentiel de surface uniforme s'il s'agit d'une phase adsorbée (équation 52). En fait, l'ensemble est trop dense en moyenne pour que les molécules puissent se frayer un chemin parmi les autres. Chaque molécule passe le plus clair de son temps dans la cage formée par les molécules voisines. Chaque cage se déforme continuellement en un temps égal au temps nécessaire à une molécule pour parcourir la distance inter-

moléculaire moyenne avec une vitesse moyenne qui est la même que dans le gaz. Cependant, si chaque molécule restait confinée dans sa cage indéfiniment, le modèle ne serait pas celui d'un fluide mais d'un solide. Donc, de temps à autre, grâce aux mouvements concordants d'une molécule "centrale" (qui elle-même contribue à former la cage d'une autre molécule) et des molécules de la "paroi", un réarrangement des cages doit pouvoir se produire. Tant que le volume central est petit, toutes les "tentatives d'évasion" de la molécule centrale seront vaines. Elle rebondira simplement sur les parois. Par contre, si le volume central est plus grand, la molécule pourra, au cours de ses aller et retour, ouvrir un espace libre suffisant pour qu'une molécule de la paroi puisse s'y loger au moins partiellement. De proche en proche, l'amplitude des mouvements peut s'amplifier jusqu'à ce qu'à un endroit donné, une molécule effectue un "vrai" mouvement de translation, plus long qu'un diamètre moléculaire. La diffusion est donc devenue un phénomène coopératif impliquant des mouvements d'un grand nombre de molécules.

La description qui précède est bien sûr très intuitive, mais elle a permis d'aboutir à une formulation intéressante du coefficient de diffusion dans les liquides (COHEN et TURNBULL) applicable aux "fluides" adsorbés.

L'expression générale du coefficient d'autodiffusion dans un tel système est :

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \int_0^{\infty} p(a) f(a) a da \quad (95)$$

où $\bar{u} = (3 kT/m)^{1/2}$ est la vitesse moyenne de translation, $p(a)$ est la probabilité que le déplacement a , soit compris entre a et $a + da$, et $f(a)$ est un facteur de corrélation (un coefficient d'efficacité) associé à chaque amplitude du déplacement.

Lorsque la densité locale est faible, on peut s'attendre à ce que $f(a) \rightarrow 1$ lorsque $a \rightarrow \infty$: tous les déplacements contribuent efficacement à la diffusion. D'autre part, dans les régions où la densité locale est la plus forte, on peut considérer que $f(a) \rightarrow 0$ lorsque $a \rightarrow 0$: le volume libre n'est plus suffisant et les molécules rebondissent simple-

ment sur la paroi de leur cage. On peut raisonnablement supposer que $f(a) = 0$ pour tous les déplacements plus courts qu'une certaine valeur critique a^* , et que $f(a) = 1$ pour $a > a^*$. Les déplacements sont donc classés en deux catégories : d'une part, des déplacements de type "état solide" d'autre part des déplacements de type "état gazeux".

On peut aussi montrer que $p(a)$ décroît exponentiellement :

$$p(a) = (1/\lambda) \exp(-a/\lambda) \quad (96)$$

Les longs déplacements sont très improbables.

Il semble d'autre part raisonnable de supposer que le déplacement d'une molécule, a , est une fonction simple du volume libre de la cage délimitée par les molécules voisines (ou de la surface libre dans un modèle 2D).

$$a(v) = \alpha v \quad (97)$$

L'intégration de (95) mène alors à l'expression :

$$D = (1/3) (\bar{u} \alpha) (v_f/\gamma + v^*) \exp(-\gamma v^*/v_f) \quad (98)$$

où v_f est le volume libre moyen par molécule, v^* un volume libre critique et γ un facteur compris entre 0 et 1.

Les interactions au sein de nombreux liquides sont telles que le volume libre moyen ne s'annule pas à 0°K mais à une température T_0 nettement supérieure. L'expression (98) montre qu'à cette température, le coefficient de diffusion devient théoriquement nul. C'est la transition vitreuse : le fluide devient un solide. D peut se mettre sous la forme suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Cst}{T - T_0}\right) \quad (99)$$

Dans un graphique d'ARRHENIUS ($\log D = f(1/T)$), (99) prédit donc un comportement non linéaire, alors que (94) correspond à une relation

linéaire (figure 35) :

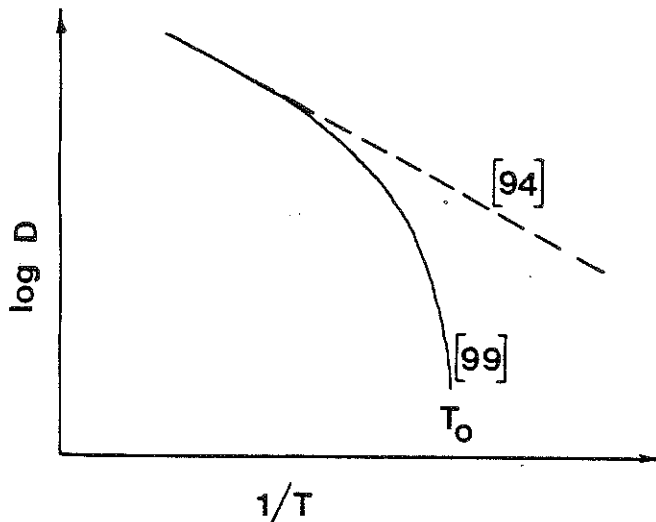


Figure 35

On peut aboutir à des expressions semblables à (98) en exprimant la probabilité de réarrangement des cages en fonction de l'entropie de configuration du système (ADAM et GIBBS). Dans les liquides "associés" tels que l'eau, dont la structure est au moins partiellement déterminée par des liaisons intermoléculaires orientées, on peut aussi exprimer la possibilité de réarrangement en fonction de la fraction de liaisons rompues ou déformées, N_x (ANGELL et RAO) :

$$D = A \exp(-B/N_x) \quad (100)$$

Si les paramètres d'excitation (ΔH et ΔS) des liaisons intermoléculaires sont tels que $N_x = a(T - T_0)$, on arrive à une expression du type (99).

Les relations (98) et (100) rendent correctement compte des propriétés de transport de nombreux liquides. Leur application aux phases adsorbées ne repose pas encore sur des bases sûres car les mesures de coefficients de diffusion en phase adsorbée ont surtout été effectuées par des techniques de physique des surfaces dans des cas de chimisorption où la diffusion s'opère par sauts et où la relation (94) est applicable.

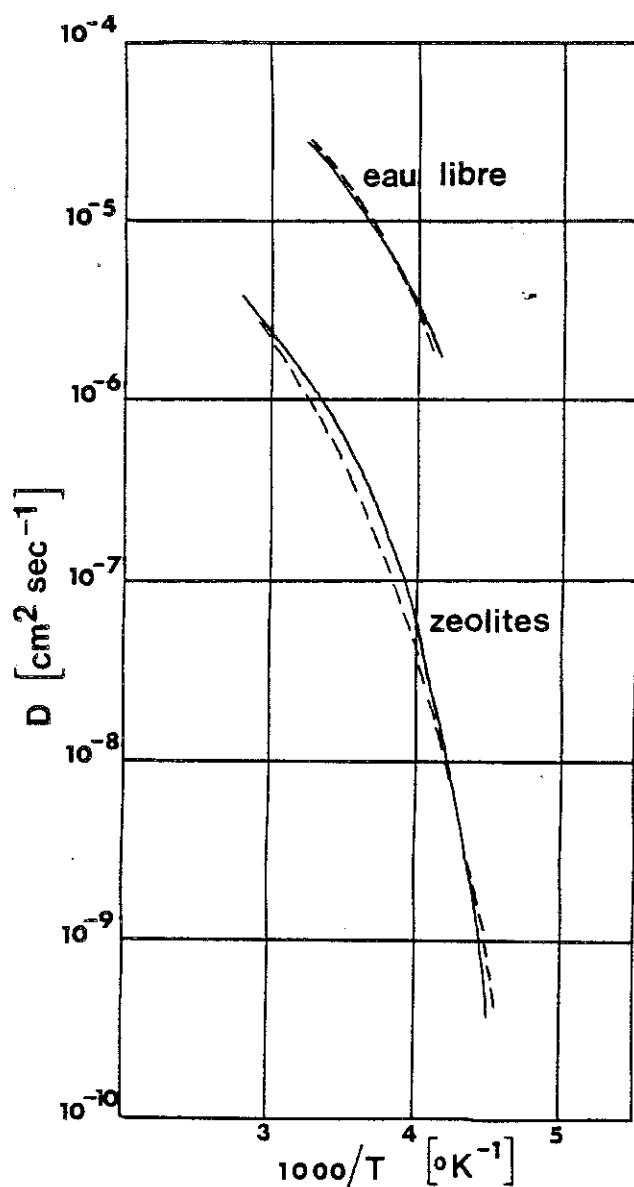


Figure 36

(—) : coefficient d'autodiffusion dans l'eau libre (GILLEN, DOUGLASS et HOCK, J. Chem. Phys., 57, 5117 (1972)) et dans l'eau remplissant les cages zéolitiques d'un tamis moléculaire (RESING, Adv. Mol. Relax. Processes, 3, 199 (1972)). Les courbes en pointillé sont les courbes calculées d'après (100) et (101).

La diffusion dans des systèmes où la phase adsorbée peut être considérée comme un fluide dense ont été beaucoup moins étudiés, essentiellement pour des raisons expérimentales sans doute. Il existe cependant quelques cas très convaincants, comme le système eau-zéolites (RESING, FRIPIAT et VAN DAMME) (figure 36). Dans l'eau libre à basse température, la diffusion obéit bien à une équation du type (100) avec une enthalpie d'excitation des liens intermoléculaires de l'ordre de 2 kcal mole⁻¹. Pour l'eau adsorbée dans les grandes cages du tamis moléculaire, D a la même dépendance vis à vis de la température que dans l'eau libre, mais globalement, D est plus faible de un à deux ordres de grandeurs. Pour rendre compte des variations de D, il faut introduire un terme d'activation classique :

$$D = A \exp(-B/N_x) \exp(-E_m/RT) \quad (101)$$

N_x varie suivant les mêmes paramètres que dans l'eau libre et $E_m \approx 2$ kcal mole⁻¹. Ce résultat illustre bien le caractère particulier des "fluides" adsorbés. Les molécules adsorbées reconstruisent progressivement une phase similaire au liquide libre, mais le potentiel périodique de la surface perturbe les mouvements, tout au moins dans les premières couches adsorbées.

BIBLIOGRAPHIE

Nous ne reprendrons ici que les ouvrages généraux, dont la majorité des exemples est extraite, ainsi que les références particulières qui sont traitées extensivement dans le texte.

- ABDO S., VAN DAMME H., CRUZ M.I. et J.J. FRIPIAT. J. Phys. Chem., à paraître.
- AUGUL N.N., KISELEV A.V., LYGINA I.A. et POSCHKUS D.P. (1959). Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk. 1196.
- BENSON J.E. et BOUDART M. (1967). J. of Catalysis, 8, 93.
- BRUNAUER S. (1945). "The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, Physical Adsorption", Princeton University Press. *Ouvrage de base dont l'intérêt est non seulement historique mais aussi fondamental.*
- COHEN M.H. et TURNBULL D. (1959). J. Chem. Phys., 31, 1164 et (1970) 52, 3038.
- FOWLER R. et GUGGENHEIM E.A. (1960). "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press. *C'est l'ouvrage de référence en la matière.*
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. et JELLI A. (1971). "Chimie-Physique des Phénomènes de Surface. Applications aux oxydes et aux silicates", Masson, Paris. *Ouvrage de base, didactique, rédigé en langue française. Contient de nombreux exemples.*
- FRIPIAT J.J., JELLI A., PONCELET G. et ANDRE J. (1965). J. Phys. Chem., 69, 2185.
- FRIPIAT J.J. et VAN DAMME H. (1974). Bull. Classe Sc., Acad. Roy. Belg., 5e série, LX, 568 et (1975) J. Chem. Phys., 62, 3365.
- GREGG S.J. (1961). "The Surface Chemistry of Solids", New York, Reinhold Pub. Corp.. *Ouvrage très intéressant car il aborde sans entrer dans le détail, de nombreux aspects de la chimie de surface des solides. Constitue une bonne introduction pour le lecteur intéressé par les applications pratiques.*
- HILL T.L. (1963). "Thermodynamics of Small Systems", Benjamin Inc., et (1960) "Introduction to statistical Thermodynamics", Addison-Wesley.
- MORRISON S.R. (1977). "The chemical Physics of Surfaces", Plenum Press. *Plus particulièrement consacré à l'adsorption sur les semiconducteurs.*

Tente d'établir un langage commun au physico-chimiste des surfaces, au physicien des solides et à l'électrochimiste.

RESING H.A. (1965). *J. Chem. Phys.*, 41, 669 et (1972) *Adv. Mol. Relax. Processes*, 3, 199.

ROSS S. et OLIVIER J.P. (1961). *Adv. Chem. Series*, 33, 309.

STEELE W.A. (1974). "The Interactions of Gases with Solid Surfaces" Pergamon Press, Oxford. *Excellente mise au point sur le potentiel d'interaction en phase adsorbée.*

TOMPKINS F.C. (1978). "Chemisorption of gases on Metals", Academic Press, London. *Ouvrage très complet sur la chimisorption.*

YOUNG D.M. and CROWELL A.D. (1962). "Physical Adsorption of Gases", London, Butterworths. *Passé en revue les divers aspects classiques de l'adsorption physique. Traite également en détail des aspects plus pratiques tels que la mesure des isothermes d'adsorption et des surfaces spécifiques.*

CHAPITRE IV

LES MONOCOUCHEs PHYsISORBÉEs
SUR DES FACES SIMPLÉS :
STRUCTURE ET TRANSITION DE PHASÉS

par Y. LAHRER

LES MONOCOUCHEs PHYSISORBÉES SUR DES FACES CRISTALLINES SIMPLES :
STRUCTURE ET TRANSITIONS DE PHASES.

Y. LARHER

I. INTRODUCTION

Vers 1950, en étudiant l'adsorption des gaz sur des surfaces solides, des physicochimistes (1,2) ont mis en évidence des isothermes d'un nouveau type qu'ils ont appelées isothermes à marches en raison de leur forme.

L'isotherme d'adsorption de CF_4 sur PbI_2 , représentée dans la figure 1.1, constitue un exemple typique. Son aspect suggère deux remarques simples et importantes :

i) l'adsorption se fait par couches monomoléculaires successives ; ii) la formation de chaque couche met en jeu une transition de phase du premier ordre.

Dans le cas illustré par la figure 1.1 ces transitions sont des condensations bidimensionnelles (2D), correspondant au passage discontinu d'une couche diluée (gaz 2D) à une couche dense (liquide ou solide 2D). Mais pour d'autres systèmes, dans certaines conditions de pressions et de températures, d'autres types de transitions peuvent être observés, telles que la fusion ou le passage d'une structure cristalline commensurable avec celle du substrat à une structure incommensurable.

Les isothermes à marches sont caractéristiques de l'adsorption physique sur les faces les plus denses des cristaux, en particulier sur les faces de clivage. Celles qui ont été le plus souvent utilisées à ce jour sont les suivantes : (0001) du graphite, (0001) des halogénures lamellaires et (001) des halogénures alcalins. Seules seront discutées ici des études d'adsorption sur graphite et halogénures lamellaires. En outre nous nous bornerons à l'examen de la première couche adsorbée.

Le trait dominant de l'adsorption sur de telles surfaces est donc l'existence de transitions de phase.

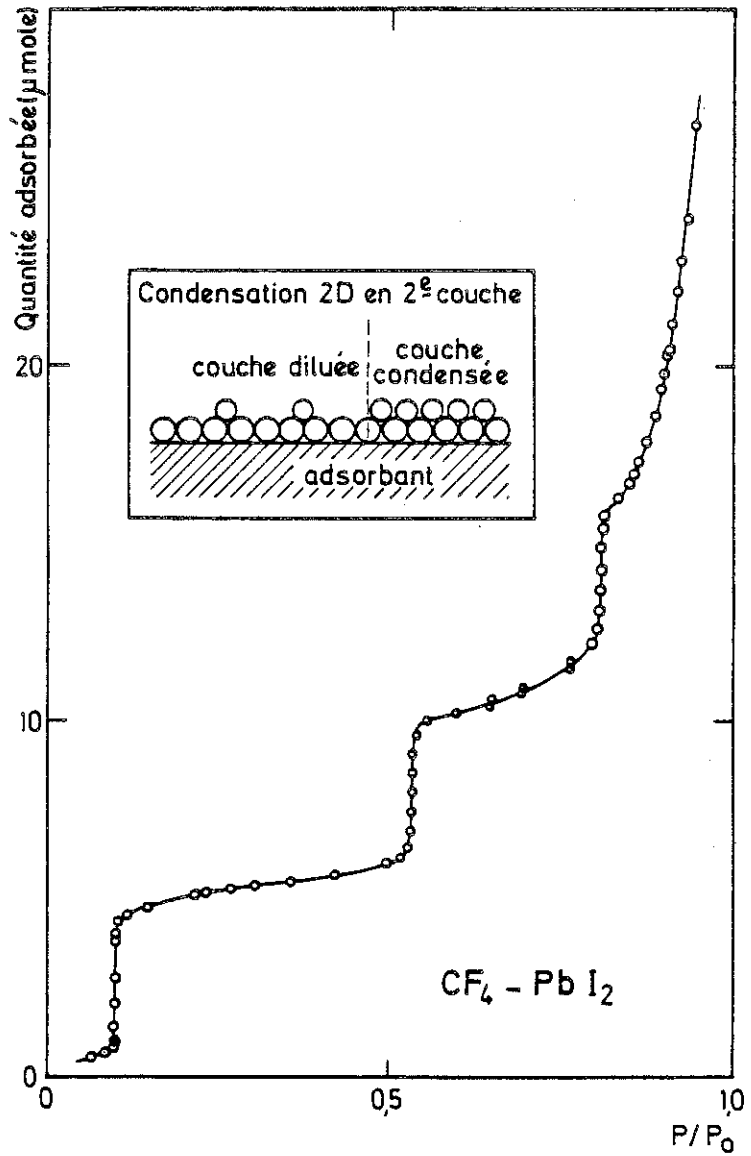


Figure 1.1 : Isotherme d'adsorption de CF_4 sur la face de clivage de PbI_2 .

Comme elles ont lieu dans un seul plan de molécules, on les qualifie souvent de bidimensionnelles. Imaginons qu'une couche adsorbée ait un comportement qui soit l'analogue 2D de celui d'un corps pur tridimensionnel (3D). Un réseau d'isothermes, qui est une représentation de l'équation d'état $\frac{N}{A}, \mu, T$, aurait alors l'aspect du diagramme de la figure 1.2 où nous avons représenté l'équation d'état

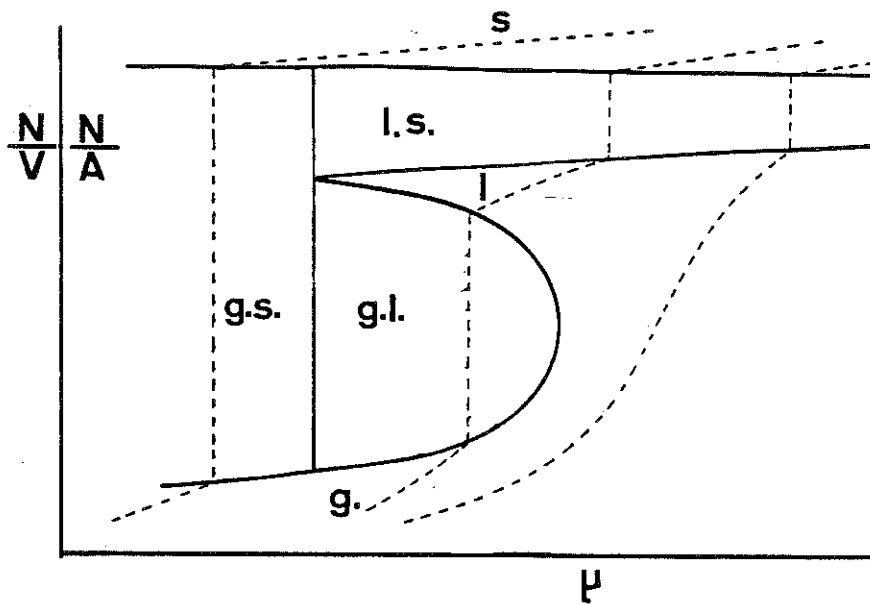


Figure 1.2 : Equation d'état $\frac{N}{V}, \mu, T$ d'un corps pur tridimensionnel ou équation d'état $\frac{N}{A}, \mu, T$ d'une couche adsorbée sur une surface sans structure.

$\frac{N}{V}, \mu, T$ d'un corps pur 3D. Pratiquement en physisorption, on porte en abscisses $\ln p$, une grandeur simplement reliée au potentiel chimique μ par la relation

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln p$$

relative à l'adsorbat gazeux tridimensionnel supposé parfait.

Le réseau d'isothermes obtenu par THOMY et DUVAL (3) pour la première couche de xénon adsorbée sur le graphite présente effectivement l'aspect de la figure 1.2, ce qui suggère donc l'existence de phases gazeuse, liquide et solide bidimensionnelles et de transitions entre elles. Toutefois dans certains cas il apparaît une transition supplémentaire. Nous verrons qu'il s'agit du passage d'une structure commensurable à une structure incommensurable. Un tel changement de phase n'aurait pas lieu sur une surface lisse et témoigne donc de l'influence de la structure du substrat sur les propriétés de la couche adsorbée.

L'objet de ce cours est d'illustrer à l'aide d'exemples simples, à la fois sous l'angle thermodynamique et structural, le problème de l'équilibre des phases dans les couches physisorbées. Dans la section III nous examinerons les points critiques 2D, dans la section IV la transition commensurable-incommensurable et dans la section V la transition liquide-solide.

Avant d'exposer ces problèmes il s'avère intéressant de faire un examen qualitatif, au plan moléculaire, de l'interaction des atomes d'adsorbat avec le substrat, afin, notamment, de dégager les paramètres par lesquels la structure du substrat peut agir sur les

propriétés des couches adsorbées. C'est l'objet de la section II.

II. INTERACTION DES MOLECULES D'ADSORBAT AVEC LA FACE DE CLIVAGE DU GRAPHITE OU DES HALOGENURES LAMELLAIRES.

Nous supposerons que les degrés de liberté internes des molécules d'adsorbat n'interviennent pas, ce qui vaut pour les atomes de gaz rares, mais aussi pour des molécules quasi-sphériques, telles que CH_4 à température suffisamment élevée. Dans ces conditions, l'énergie potentielle d'interaction avec l'adsorbant ne dépend que des coordonnées x, y, z du centre de gravité de la molécule. Elle présente un minimum, que nous désignerons par ϕ , lorsque l'atome d'adsorbat est déplacé perpendiculairement à la surface adsorbante (axe z). Sur une surface cristalline ϕ est une fonction périodique de x et y . La structure du substrat se manifeste donc par une modulation de l'énergie potentielle d'interaction adsorbat-substrat. Dans une analyse qualitative il est commode d'examiner successivement les effets de l'amplitude, puis de la période de cette modulation.

On a l'habitude de distinguer trois types de positions remarquables au-dessus d'une surface : les sites désignés par S où $\phi(x, y)$ est minimum, les sommets A (parce qu'ils se trouvent au-dessus des atomes de la surface) où ϕ est maximum, et les cols SP (saddle points). Pour les systèmes gaz rares-graphite, il existe des estimations semi-empiriques des valeurs de ϕ en ces points remarquables (4). Elles sont données dans la figure 2.1 pour l'argon sur le graphite.

Pour les systèmes gaz rares - halogénures lamellaires, il n'y a pas de calculs analogues. Du point

de vue de l'adsorption, une surface qui se compare bien à la face de clivage des halogénures lamellaires est la face (111) des cristaux de gaz rares : même structure et paramètres cristallins voisins. En outre pour l'interaction de VAN DER WAALS, gaz rares (Ar, Kr, Xe) et ions halogénures ont des paramètres du même ordre de grandeur.

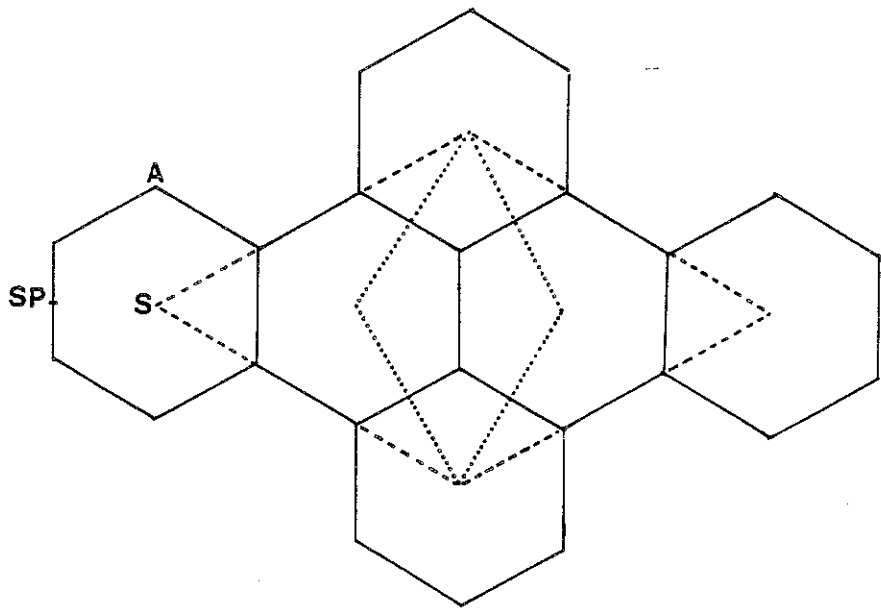


Figure 2.1 : Energie potentielle de l'argon adsorbé sur la face (0001) du graphite. En S : - 1140 K ; en SP : - 1107 K ; en A : - 1103 K. La maille élémentaire est représentée en pointillés ; la maille $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° en tirets.

Nous pensons qu'un système tel que Ar-Xe (111), pour lequel des estimations d'énergie potentielle ont été faites (4) (voir figure 2.2), permet de se faire une idée des barrières de potentiel qu'une molécule adsorbée de gaz rare ou de méthane rencontre lorsqu'elle se déplace parallèlement à la face de clivage des halogénures lamellaires.

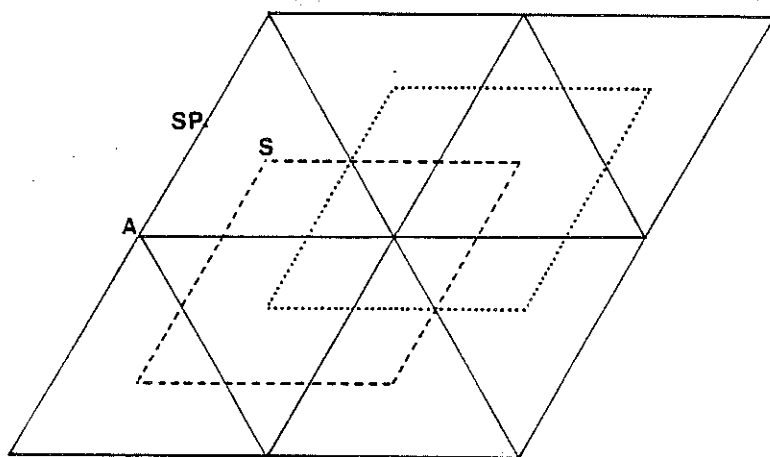


Figure 2.2 : Energie potentielle de l'argon adsorbé sur la face (111) d'un cristal de xénon. En S : - 778 K ; en SP : - 704 K ; en A : - 490 K. Les deux mailles élémentaires des deux sous-réseaux de puits de potentiel sont représentées en pointillés et en tirets.

Une première constatation qui se dégage de la comparaison des figures 2.1 et 2.2, est que sur la face de clivage du graphite les barrières de potentiel à la translation parallèlement à la surface sont beaucoup plus faibles que sur la face de clivage des halogénures lamellaires. Les atomes adsorbés pourront donc y diffuser plus facilement. On peut dire aussi que sur les halogénures lamellaires les puits de potentiel sont plus profonds, si bien que la tendance des atomes à se fixer sur les sites sera plus grande. Cette analyse qualitative, qui ne tient compte que de l'amplitude de la modulation du potentiel, suggère que la face de clivage du graphite aura un comportement plus proche d'une surface lisse que la face de clivage des halogénures lamellaires dont la structure plus rugueuse aura à la fois pour effet de favoriser l'état cristallin par rapport à l'état liquide et les structures commensurables relativement aux structures incommensurables.

Voyons maintenant comment peut se manifester la période du potentiel, définie par la maille élémentaire de la surface. Sur une surface lisse des molécules telles que Ar, Kr, Xe et CH_4 cristalliseraient selon un réseau hexagonal compact, dont le paramètre serait proche de celui, d , du plan (111) de leur cristal tridimensionnel. S'il existe sur une face cristalline une disposition analogue de puits de potentiel dont le paramètre, a , est proche de d on s'attend à ce que la couche adsorbée adopte l'arrangement de ces puits de potentiel, notamment si $d \leq a$. Nous verrons que la différence relative entre a et d , $\lambda = (a-d)/d$, que nous appelons incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant, est un paramètre qui joue un rôle essentiel dans l'adsorption sur les faces cristallines. Dans le cas du graphite, le sous-réseau de puits de potentiel qu'il est intéressant de considérer

correspond à la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ de paramètre $a = 4.26 \text{ \AA}$ (voir figure 2.1). Il existe trois tels sous-réseaux. Pour les halogénures lamellaires, le sous-réseau de puits de potentiel utile est identique au réseau des ions halogénures (voir figure 2.2). L'ensemble des puits de potentiel est constitué par deux tels sous-réseaux dont le paramètre a pour l'ensemble des halogénures lamellaires est compris entre 3.48 \AA (NiCl_2) et 4.54 \AA (PbI_2).

III. PHENOMENES CRITIQUES BIDIMENSIONNELS.

Deux types de grandeurs d'équilibre sont associés aux points critiques : d'une part, les constantes critiques, telles que température, pression, densité critiques, etc..., qui dépendent spécifiquement des interactions moléculaires ; d'autre part, les exposants critiques, qui régissent le comportement des diverses grandeurs thermodynamiques au voisinage de T_c . Par exemple la différence de densité entre un liquide et un gaz peut se représenter par une équation du type :

$$n_l - n_g \sim (T_c - T)^\beta \quad [3.1]$$

où β est un exposant critique. Nous allons d'abord examiner le problème des exposants critiques.

III.1 Exposants critiques bidimensionnels.

Contrairement aux constantes critiques, ils ne dépendent pas du détail de l'interaction moléculaire. Ainsi l'aimantation M d'un corps ferromagnétique au voisinage de sa température de CURIE T_c peut également se décrire par une équation analogue à [3.1].

$$M \sim (T_c - T)^\beta \quad [3.2]$$

Le point remarquable est que l'on observe des valeurs expérimentales de β , voisines de $1/3$ aussi bien pour les systèmes ferromagnétiques que pour l'équilibre liquide-vapeur. Les exposants critiques restent constants dans de larges classes de systèmes, que les théoriciens appellent des classes d'universalité. Pour ceux que nous venons de mentionner cette classe est celle du modèle d'Ising.

Une autre propriété intéressante est que les exposants ont des valeurs très différentes selon la dimensionnalité du système physique. Ainsi pour le modèle d'Ising $\beta(2D) = 0,125$ et $\beta(3D) = 0,31$. D'où l'intérêt de la mesure expérimentale des exposants critiques.

La seule étude faite à ce jour sur des couches physisorbées sur des solides concerne la condensation 2D de l'argon sur la face de clivage de $CdCl_2$ (5). Les isothermes sont représentées dans la figure 3.1. La figure 3.2 où l'on a porté l'inverse de la pente des marches en fonction de la température, montre que la température critique peut être déterminée avec une bonne précision. Γ'' et Γ' étant les densités des deux phases bidimensionnelles coexistantes, l'ajustement de l'équation

$$\log(\Gamma'' - \Gamma') = \beta \log(T_c - T) + \text{constante} \quad [3.3]$$

aux données expérimentales conduit à $T_c = 72.6$ K et à $\beta = 0,16 \pm 0,05$.

Comme l'on s'attend à ce que la transition observée appartienne à la classe d'universalité du modèle d'Ising, la valeur obtenue pour β , beaucoup plus proche de la valeur 2D (0,125) que de la valeur 3D (0,31), constitue un premier indice de la bidimensionnalité du système physique étudié.

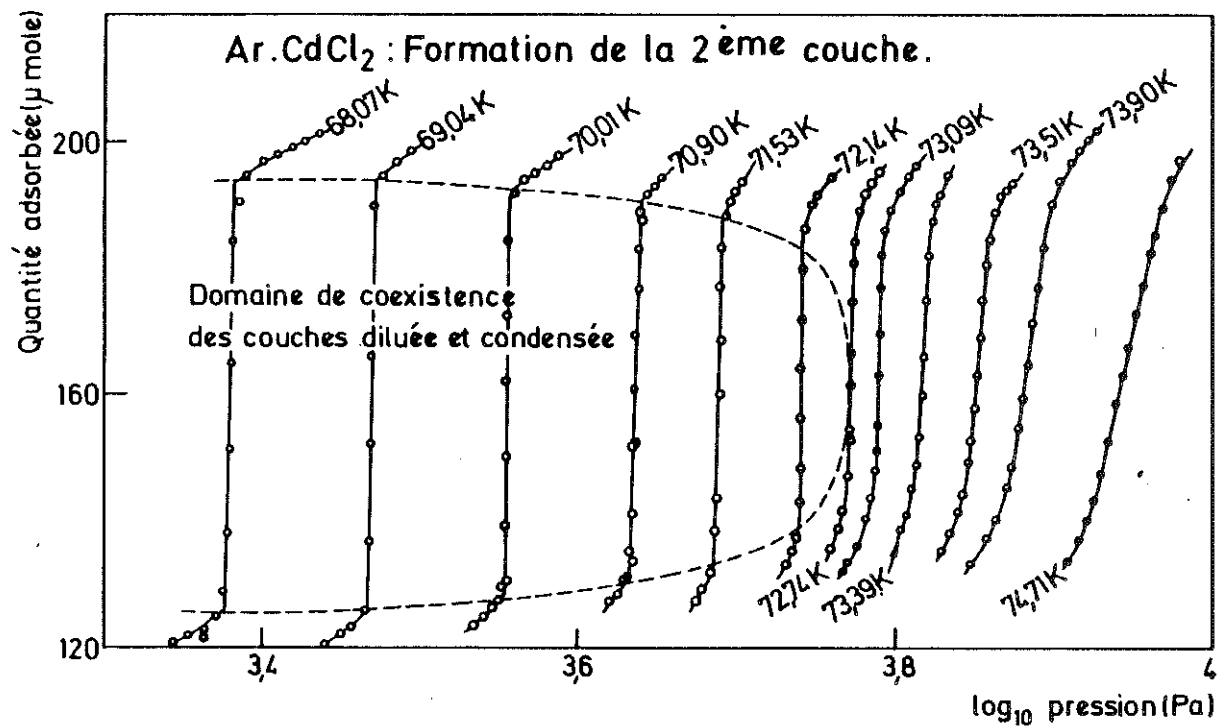


Figure 3.1 : Isothermes d'adsorption de Ar sur la face de clivage de CdCl₂. Formation de la 2^{ème} couche.

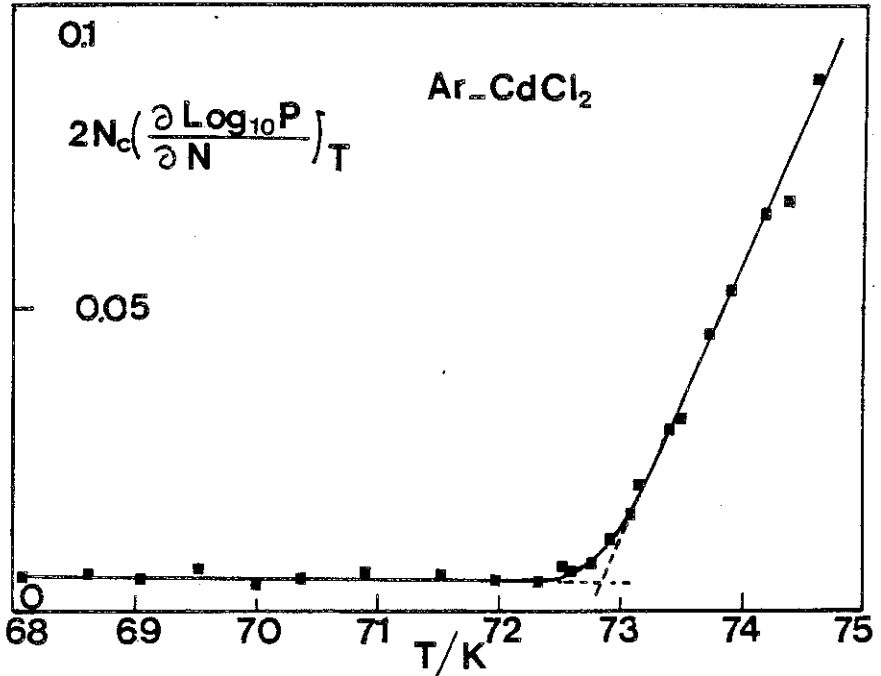


Figure 3.2 : Détermination de la température critique de la condensation 2D de la 2^e couche d'argon sur la face de clivage de CdCl₂.

III.2 Températures critiques de condensation bidimensionnelle des premières couches de Ar, Kr et Xe adsorbées sur le graphite (6).

Les températures critiques de condensation 2D, $T_c(2D)$, ont été déduites de réseaux d'isothermes d'adsorption. Elles sont regroupées dans le tableau ci-après, avec un certain nombre d'autres paramètres intéressants, notamment le rapport $T_c(2D)/T_c(3D)$, où $T_c(3D)$ est la température critique de l'équilibre liquide-vapeur de

Gaz	$T_c(2D)/K$	$T_c(2D)/T_c(3D)$	
		valeur expérimentale	valeur théorique
Ar	59 ± 1	0,391	
Kr	85.3 ± 1	0,407	0,391
Xe	117 ± 1	0,404	

l'adsorbat 3D. La constance de ce rapport suggère que la structure du substrat a peu d'influence sur les propriétés des couches adsorbées. Nous observerons en effet, dans le cas des halogénures lamellaires, des variations importantes du rapport $T_c(2D) / T_c(3D)$ provoquées par la structure du substrat.

L'idée qu'au voisinage du point critique la structure du graphite influence peu la couche adsorbée est étayée par le très bon accord entre la valeur expérimentale de $T_c(2D) / T_c(3D)$ et une estimation théorique basée sur un développement du viriel au 5^e ordre, en deux et trois dimensions, pour des particules interagissant selon un potentiel de LENNARD-JONES 6-12 :

$$\phi(r) = -4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad [3.4]$$

En conclusion, sur le graphite, au voisinage du point critique, les monocouches de gaz rares classiques, Ar, Kr et Xe, se comportent comme des systèmes 2D continus, non perturbés par la structure du substrat. Nous verrons dans la section V qu'à des densités plus fortes ou à des températures plus faibles, l'influence du substrat peut devenir sensible.

III.3 Températures critiques de condensation 2D sur les halogénures lamellaires.

Elles sont également déduites d'isothermes d'adsorption. Les mesures ont été faites par MILLOT (7). La figure 3.3 représente $T_c(2D)$

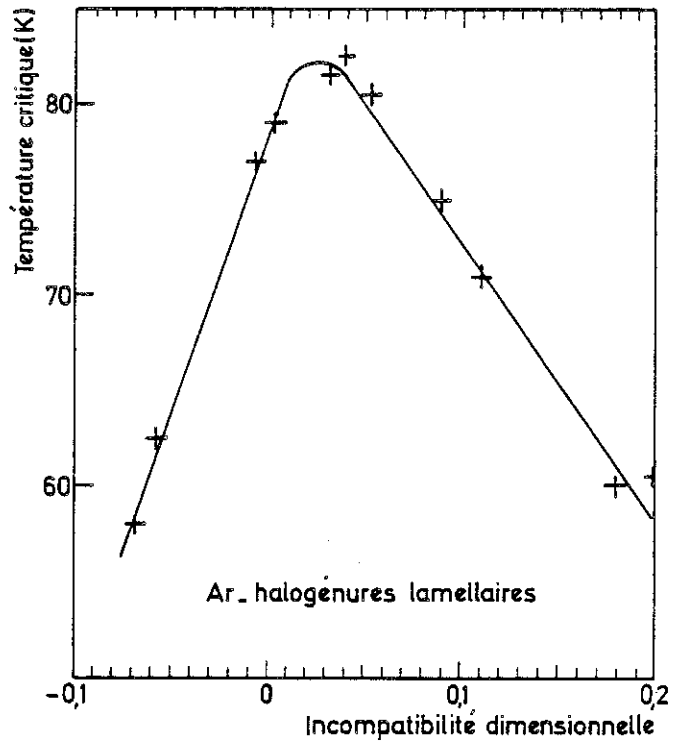


Figure 3.3 : Variation avec l'incompatibilité dimensionnelle de la température de condensation 2D de l'argon sur des halogénures lamellaires.

en fonction de l'incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant. La situation est à l'opposé de celle observée pour les gaz rares sur le graphite. Le rapport $T_c(2D)/T_c(3D)$ varie de plus de 40 %. En outre il apparaît une corrélation très nette entre sa variation et celle de l'incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant qui traduit l'influence de la structure de la surface sur les propriétés de la couche adsorbée.

On est tenté d'expliquer ces résultats par un modèle localisé, les atomes adsorbés se fixant sur les sites de l'un des sous-réseaux de puits de potentiel que nous avons définis dans la section II. Pour un tel modèle, (gaz de réseau avec interactions entre plus proches voisins), l'on a des estimations rigoureuses de la température critique. Ainsi pour le réseau triangulaire plan à six voisins

$$k T_c/\epsilon = 0.910 \quad [3.5]$$

ϵ désignant la valeur absolue de l'énergie d'interaction entre atomes adsorbés sur deux sites contigus. Or c'est évidemment pour une valeur de i voisine de zéro, correspondant à la compatibilité dimensionnelle optimale entre adsorbat et adsorbant que ϵ va être maximum, si bien qu'un tel modèle rend compte qualitativement de nos résultats expérimentaux. D'autres données thermodynamiques ou structurales étayent cette interprétation. Elles montrent que pour $0 \leq i \leq 12\%$, la couche adsorbée se formant au cours de la condensation 2D a une structure commensurable $P(1 \times 1)$. Mais par contre en dehors de ce domaine d'incompatibilité une telle structure n'existe plus, ce qui signifie que le gain d'énergie potentielle correspondant à la localisation n'est plus suffisant pour compenser la perte de l'énergie de cohésion résultant soit d'une trop grande dilatation, soit d'une compression de la couche adsorbée.

C'est donc uniquement dans le domaine d'incompatibilité, $0 \leq i \leq 12 \%$, que le modèle de gaz de réseau peut rendre compte des résultats expérimentaux. Toutefois un examen plus approfondi révèle l'insuffisance du modèle. Pour le système Ar-CdCl₂ l'équation [3.5] conduit à $T_c(2D) = \frac{\epsilon}{k} = 106$ K, au lieu de la valeur expérimentale $T_c(2D) = 79$ K. Cette dernière est intermédiaire entre les valeurs déduites du modèle de réseau d'une part et du modèle continu d'autre part. Ceci n'est guère surprenant, car si les molécules sont localisées sur les sites dans la monocouche dense qui se forme en cours de transition, par contre elles sont mobiles dans la couche diluée.

IV. TRANSITION COMMENSURABLE - INCOMMENSURABLE

Si une couche commensurable a une densité nettement plus faible que celle d'un plan compact d'adsorbat, l'on doit s'attendre à ce qu'une augmentation de pression provoque une transition à une couche plus dense dont la structure est essentiellement déterminée par l'interaction adsorbat-adsorbat. S'il n'existe pas de maille de coïncidence entre cette nouvelle structure et la surface du substrat, on dit que la couche est incommensurable. Néanmoins une telle couche présentera des modulations de structure dues au substrat sous-jacent.

Nous avons mis en évidence récemment une transition CI (commensurable - incommensurable) pour le système Kr-PbI₂ dont l'incompatibilité dimensionnelle est de 12 %. Dans ce chapitre nous discuterons celle du krypton sur le graphite qui a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Sur la face de clivage du graphite une couche de Kr de structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ est dilatée linéairement de 4,5 % par rapport à un plan (111) de Kr 3D. L'abaissement

de l'énergie de cohésion latérale qui résulte d'une telle dilatation reste suffisamment faible pour être compensé par le gain d'énergie résultant de la localisation des atomes dans les puits de potentiel, si bien que l'on observe une couche commensurable. Dans le cas de Ar, une telle structure correspond à une trop grande dilatation (12 %) et n'est pas observée.

La figure 4.1 représente schématiquement

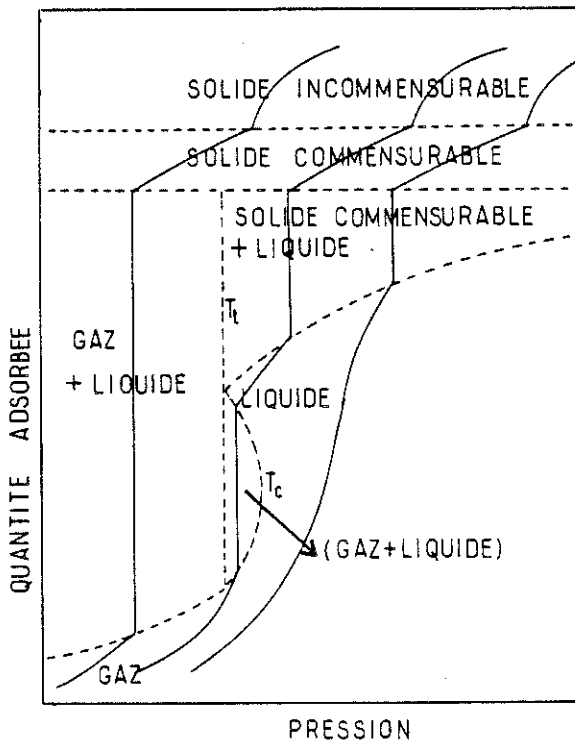


Figure 4.1 : Représentation schématique d'un réseau d'isothermes d'adsorption de Kr sur graphite. Formation de la 1ère couche adsorbée.

un réseau d'isothermes d'adsorption de Kr sur le graphite. La transition CI a d'abord été mise en évidence sur des isothermes d'adsorption (8).

Une très belle étude par diffraction d'électrons lents, due à CHINN et FAIN (9), a permis de confirmer la nature de la transition. La figure 4.2 représente schématiquement les résultats.

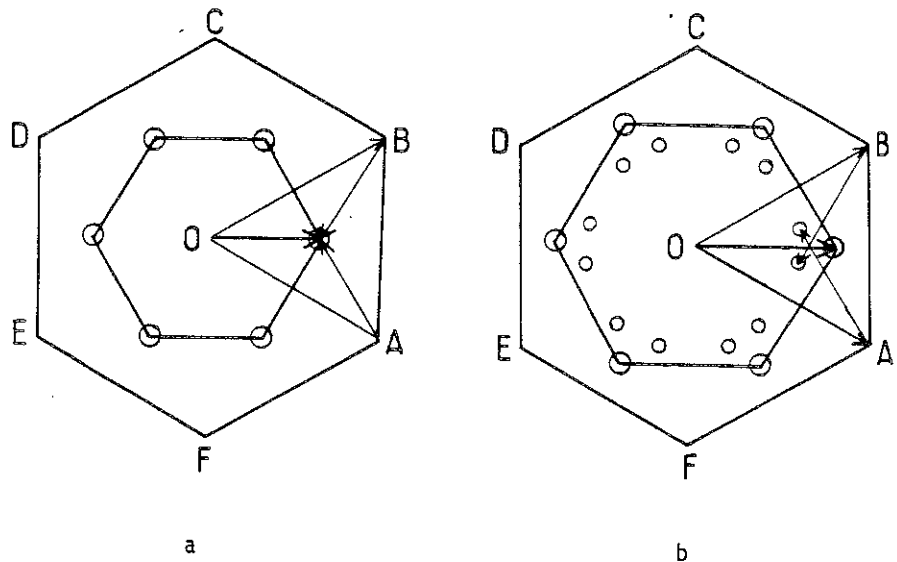


Figure 4.2 : Réseaux réciproques des couches commensurable (a) et incommensurable (b) de Kr sur le graphite. Les taches principales dues à la diffraction par Kr sont représentées par des grands cercles, celles provenant de la diffraction multiple par des petits cercles. Pour la structure commensurable ils sont confondus.

La figure 4.2a correspond à la structure commensurable : les sommets de l'hexagone ABCDEF représentent les taches de diffraction du graphite, celles dues à la couche adsorbée se trouvent au centre des triangles OAB, OBC, etc. Une compression correspondant à une diminution du paramètre cristallin du réseau direct, et donc à une augmentation de celui du réseau réciproque, les taches de diffraction s'écartent de 0 (fig. 4.2b). Simultanément apparaissent deux sous-taches correspondant à de la diffusion multiple.

Une étude récente, due à STEPHENS, HEINEY et BIRGENEAU (10), a permis en outre de mettre en évidence par diffraction de rayons X l'effet du substrat sur la structure de la couche incommensurable. Leur spectre est représenté schématiquement dans la figure 4.3. Le pic

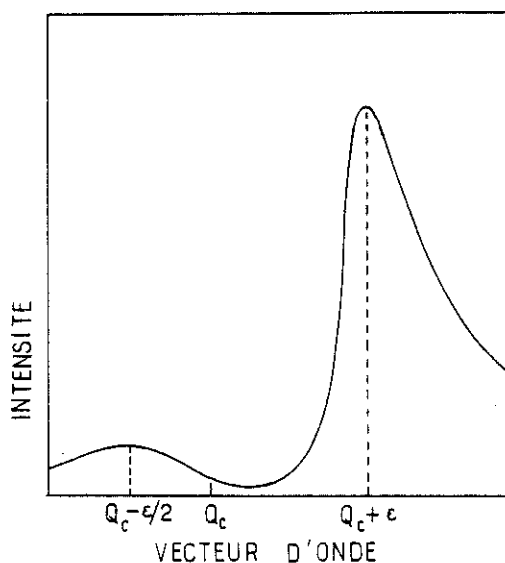


Figure 4.3 : Représentation schématique d'un spectre de poudre d'une monocouche incommensurable de Kr adsorbée sur le graphite.

principal étant observé pour un vecteur diffusion de valeur absolue $Q_c + \epsilon$ (Q_c correspondant à la structure commensurable), il apparaît un satellite à $Q_c - \epsilon/2$. Selon STEPHENS et al. ce spectre correspond à l'apparition de domaines commensurables occupant des sous-réseaux de sites différents séparés par des parois. La figure 4.4 représente trois domaines A, B, C séparés par trois parois convergeant en un point. La théorie des transitions CI a fait l'objet de nombreuses études. Le lecteur pourra consulter un article de revue récent de VILLAIN (11).

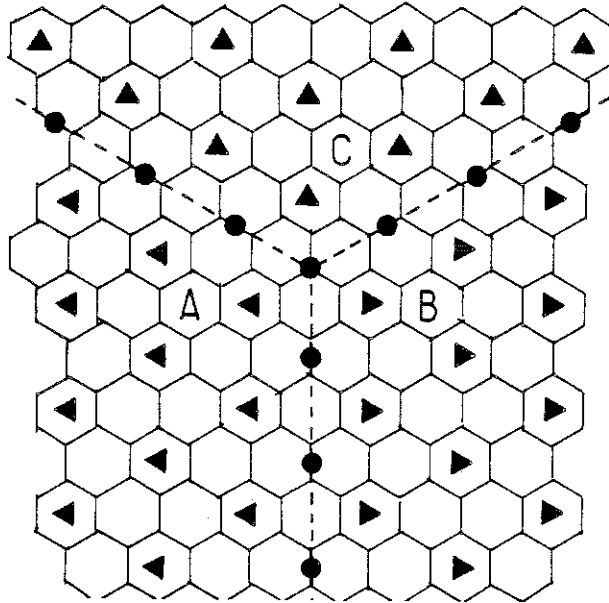


Figure 4.4 : Représentation schématique de la structure incommensurable de la monocouche de Kr sur le graphite au voisinage de la transition CI. Les parois en pointillé séparent trois domaines A,B,C où les atomes, dont les centres sont représentés par des triangles, occupent trois sous-réseaux de sites différents. Sur les parois les centres des atomes sont représentés par des cercles.

V. FUSION BIDIMENSIONNELLE

Pendant longtemps la fusion bidimensionnelle n'a été observée que sur la face de clivage du graphite. Sur les isothermes, cette transition se manifeste par un dédoublement de la première marche en deux sous-marches ; la première sous-marche, la plus importante, correspond à la condensation gaz-liquide ; la seconde, qui se manifeste par un changement de densité beaucoup plus faible, concerne la transition du liquide à un solide. L'absence de cette seconde sous-marche dans les isothermes d'adsorption de gaz rares sur les halogénures lamellaires semblait indiquer l'absence de fusion à la surface de ces substrats. Dans le domaine d'incompatibilité dimensionnelle allant de 0 à 12 % ceci n'a rien d'étonnant, nos résultats indiquant un passage direct d'un gaz à un solide de réseau commensurable. Il nous fallait bien admettre qu'en dehors de ce domaine d'incompatibilité l'on passait aussi directement d'un gaz à un solide incommensurable. Le relief de potentiel plus accentué à la surface des halogénures lamellaires qu'à la surface du graphite, rendait cette interprétation plausible.

Toutefois nous avons mis en évidence récemment un dédoublement de la première marche pour des monocouches de xénon ou de CH_4 adsorbées sur des halogénures lamellaires (12,13). Les réseaux d'isothermes ont alors l'aspect de la figure 5.1 relative à l'adsorption de Xe sur FeCl_2 . La seconde transition pour laquelle on a un changement de densité de quelques pourcents, pourrait aussi bien correspondre à une transition CI qu'à une transition liquide-solide. Aucune étude structurale n'a été faite pour l'instant. Cependant un certain nombre d'arguments thermodynamiques, que nous allons exposer, étayent fortement l'idée d'une transition liquide-solide.

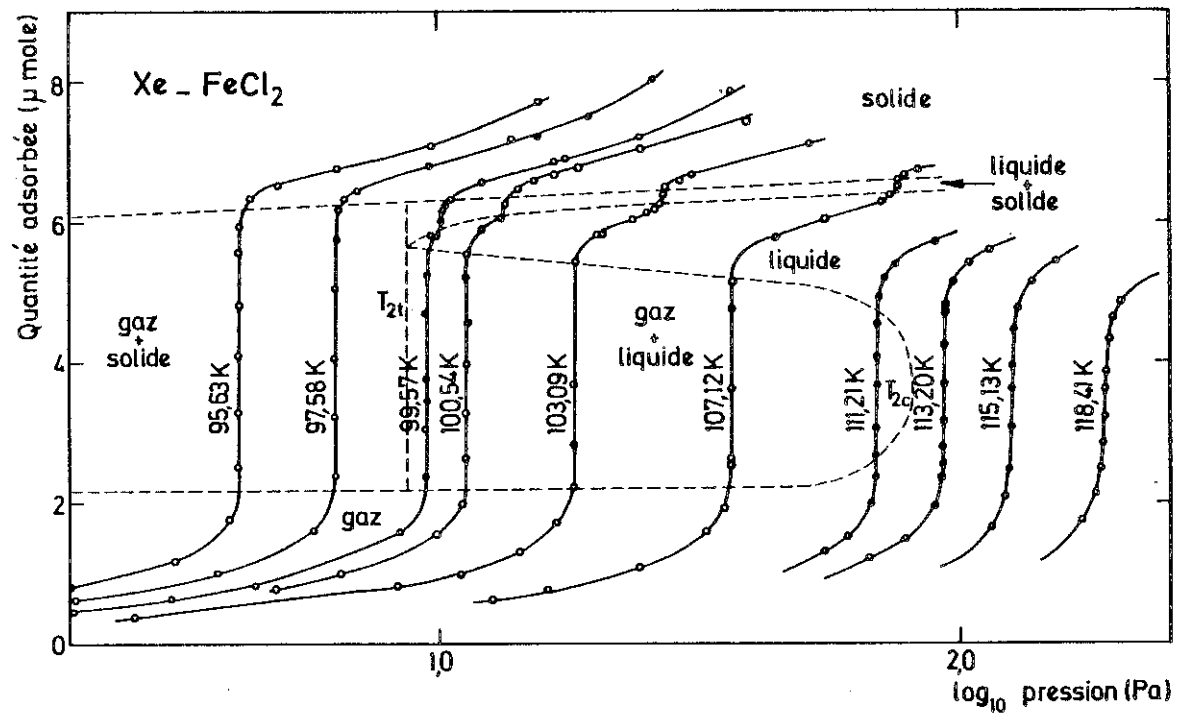


Figure 5.1 : Réseau d'isothermes d'adsorption de Xe sur FeCl₂.

On s'attend à ce qu'un atome ou une molécule soit d'autant plus mobile à la surface des halogénures lamellaires que son diamètre, d , est grand par rapport à la dimension, a , de la maille de la surface. C'est donc aux valeurs les plus faibles (algébriquement) de l'incompatibilité dimensionnelle, $\lambda = (a - d)/d$, que l'existence d'une phase liquide est a priori la plus probable. Or c'est seulement pour $\lambda < -17\%$ que l'on observe un dédoublement de la première marche.

Un deuxième argument est que pour tous les systèmes présentant deux transitions en lère couche adsorbée la température du point triple 2D normalisée par celle du point triple 3D, $T_t(2D)/T_t(3D)$, est constante et égale à 0,61. C'est également la valeur observée pour Xe sur graphite, un système pour lequel des études structurales (14) ont montré que l'on a une transition d'un liquide à un solide incommensurable. Notons enfin que cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue à partir de simulations sur ordinateur pour la fusion en 2D et 3D de particules interagissant selon un potentiel de LENNARD-JONES 6-12. Ainsi, dans le domaine d'incompatibilité où l'on observe la fusion, $\lambda < -17\%$, on aurait une influence négligeable du relief du substrat sur les propriétés thermodynamiques des deux phases en équilibre, liquide et solide incommensurable. Un tel comportement, en opposition avec celui observé pour $-10\% < \lambda < 20\%$ (voir section III) ne manque pas d'être surprenant.

Un dernier résultat qui étaye notre interprétation est la valeur de la température critique réduite de la première transition. En effet, elle est constante et égale à celle observée pour les gaz rares sur le graphite. Bien sûr des études structurales sont nécessaires pour confirmer notre conjecture.

Pour presque tous les systèmes étudiés la fusion est une transition du 1er ordre. Il semble donc que la théorie de la fusion 2D de HALPERIN et NELSON (15) basée sur un mécanisme de dislocations et prévoyant deux transitions continues ne s'applique pas dans le cas de particules interagissant par des forces de VAN DER WAALS. Le lecteur trouvera une information plus détaillée sur le problème de la fusion dans la référence (13).

- REFERENCES -

- (1) BONNETAIN L., DUVAL X. et LETORT M. (1952).
Formes particulières d'isothermes d'adsorption de méthane sur le graphite et divers autres corps.
C.R. Acad. Sci. (Paris) 234, 1363 - 1366.
- (2) SINGLETON J.H. et HALSEY G.D. (1954). The solution of argon in layers of krypton. J. Phys. Chem. 58, 1011 - 1017.
- (3) THOMY A. et DUVAL X. (1970). Adsorption de molécules simples sur le graphite. J. Chim. Phys. 67, 1101 - 1110.
- (4) STEELE W.A. (1974). The interaction of gases with solid surfaces, Pergamon Press, Oxford.
- (5) LARHER Y. (1979). The critical exponent β associated with the two-dimensional condensation in the second adlayer of argon on the cleavage face of cadmium chloride. Molec. Phys. 38, 789 - 795.
- (6) LARHER Y. et GILQUIN B. (1979). Critical temperatures of two-dimensional condensation of the first adlayer of noble gases on the cleavage face of graphite. Phys. Rev. A20, 1599 - 1602.
- (7) MILLOT F. (1976). Condensation bidimensionnelle de l'argon adsorbé sur des halogénures lamellaires. Note CEA-N-1865, Commissariat à l'Energie Atomique et thèse, Nancy, 1975.

- (8) THOMY A., REGNIER J. et DUVAL X. (1972). Un exemple d'isothermes d'adsorption particulièrement complexes relatives à un système simple. Colloq. Int. CNRS 201, 511 - 520.
- (9) CHINN M.D. et FAIN S.C. (1977). Structural phase transition in epitaxial solid krypton monolayers on graphite. Phys. Rev. Lett. 39, 146-149.
- (10) STEPHENS P.W., HEINEY P., BIRGENEAU R.I. et HORN P.M. (1979). X-ray scattering study of the commensurate-incommensurate transition of monolayer krypton on graphite. Phys. Rev. Lett. 43, 47-51.
- (11) VILLAIN J. (1980). Theories of commensurate-incommensurate transitions on surfaces. Proceedings of the International Conference on Ordering in Two Dimensions. Ed. S.K. SINHA, North Holland, à paraître.
- (12) ROBERT P. et LARHER Y. (1978). Phase transition in a dense layer of xenon adsorbed on the cleavage face of nickel chloride. Phys. Rev. Lett. 40, 1275-1278.
- (13) TESSIER C. et LARHER Y. (1980). 2D melting in physisorbed monolayers of Ar, Kr, Xe and CH₄. Proceeding of the International Conference on Ordering in Two Dimensions, Ed. S.K. SINHA, North Holland, à paraître.
- (14) HAMMONDS E.M., HEINEY P., STEPHENS P.W. BIRGENEAU R.J. et HORN P. (1980). Structure of liquid and solid monolayer xenon on graphite. J. Phys. C13, L301-306.
- (15) HALPERIN B.I. et NELSON D.R. (1978). Theory of two-dimensional melting. Phys. Rev. Lett. 41, 121-124.

CHAPITRE V

EQUILIBRES D'ADSORPTION ET DE DÉSAGRÉGATION DE SURFACE

par J. OUDAR

(texte rédigé par Y. Berthier)

EQUILIBRES D'ADSORPTION ET DE SEGREGATION DE SURFACE

J. OUDAR

I - TRAITEMENT UNIFIE DU PHENOMENE D'ADSORPTION ET DE SEGREGATION.

L'existence d'une surface correspond très globalement à une énergie de création (énergie superficielle). Autrement dit : une surface possède un excès d'énergie qui servira de moteur à son évolution vers des états plus stables. La création d'une surface à partir d'un solide infini (par exemple) nécessite la suppression de toutes les interactions cohésives entre les deux parties qui constituaient le solide original. Les deux demi solides vont tendre à minimiser spontanément cette catastrophe en faisant intervenir des relaxations électroniques, cristallographiques, géométriques qui peuvent être considérées comme intrinsèques et tendent à diminuer l'énergie superficielle. Cependant, de telles relaxations ne peuvent effacer complètement les conséquences des liaisons disparues en surface. Celles-ci restent en partie disponibles pour fixer des atomes étrangers. On peut dans une certaine mesure comparer la surface avant adsorption à une molécule insaturée ou à un radical libre dont on connaît la très grande réactivité. Les atomes qui se fixent sur la surface peuvent provenir soit du milieu situé au contact du solide (phénomène d'adsorption), soit du solide lui-même (phénomène de ségrégation de surface).

Cette réaction superficielle, généralement limitée à une couche atomique ou moléculaire, peut être considérée comme une relaxation "extrinsèque" de la surface et aboutit souvent à un abaissement considérable de l'excès d'énergie superficielle (voir plus loin).

Un solide possédant une surface et plongé dans un milieu extérieur va donc partager les constituants de ce milieu entre celui-ci, sa surface et sa matrice. La grande énergie pouvant être récupérée par la formation de nouvelles liaisons de surface, montre que le coefficient de partage des constituants étrangers au solide va être dans la plupart des cas très favorable au "milieu surface".

Prenons un exemple simple : un solide pur est mis en contact avec un gaz très raréfié : après mise à l'équilibre, la densité des atomes constituants du gaz va généralement être de 10^4 à 10^6 fois plus grande dans la phase surface que dans le gaz d'une part ou la solution solide d'autre part.

On peut étendre tout ce qui vient d'être dit à tout type d'interface : solide-gaz, solide-liquide, solide-solide. Ainsi, adsorption, ségrégation en surface, ségrégation d'interface peuvent être conceptuellement confondues à un facteur d'échelle des énergies mises en jeu et du coefficient de partage (généralement très supérieur à 1).

D'un point de vue historique, les études concernant les variations de composition des surfaces ou des interfaces en relation avec les phénomènes d'adsorption ou de ségrégation ont évolué de façon parallèle jusqu'à ces dernières années car elles intéressaient des disciplines différentes. Le chimiste étudiait les équilibres d'adsorption à partir d'une phase gazeuse, le plus souvent dans le cadre d'un phénomène beaucoup plus général : la catalyse hétérogène. Le métallurgiste était confronté au problème de la redistribution des impuretés présentes dans la phase condensée, en relation par exemple avec des phénomènes d'importance technique considérable comme la fragilisation ou la corrosion intergranulaire.

La seule différence entre les phénomènes traditionnels d'adsorption et les phénomènes de ségrégation de surface ou d'interfaces provient de ce que le potentiel chimique de l'espèce qui s'enrichit est défini par rapport à la phase gazeuse comme état standard dans un cas et à la phase condensée dans l'autre cas. Puisqu'à l'équilibre les potentiels chimiques dans les deux phases sont identiques pour une espèce donnée, ségrégation et adsorption peuvent être considérées comme le même phénomène d'un point de vue thermodynamique. D'un point de vue cinétique, il peut par contre y avoir des différences considérables résultant notamment du fait que les phénomènes de ségrégation mettent en jeu des processus de diffusion dans l'état solide qui sont généralement caractérisés par des énergies d'activation élevées. En dépit de la similitude des deux processus, on réserve généralement le terme d'adsorption à l'enrichissement de la surface à partir de la phase gazeuse et celui de ségrégation à l'enrichissement à partir de la masse du solide. La similitude entre adsorption de surface et ségrégation interfaciale peut être visualisée en se référant au diagramme schématique de la fig. 1 dans le cas d'un système à deux constituants. Le solide polycristallin est maintenu à haute température à l'équilibre dans une enceinte isotherme de telle sorte que le potentiel chimique de toutes les espèces soit identiques

dans tout le système. Il en résulte une redistribution hétérogène de l'espèce active en surface qui peut enrichir un certain nombre de défauts structuraux tels que surface libre, joints de grain, interfaces précipités-matrices, défauts linéaires tels que dislocations, éventuellement défauts ponctuels tels que sites lacunaires. Quelle que soit l'origine de l'espèce enrichissante : phase vapeur ou solide, tous les processus d'enrichissement sont thermodynamiquement équivalents et définis par les paramètres du système à l'équilibre et non par l'histoire du matériau.

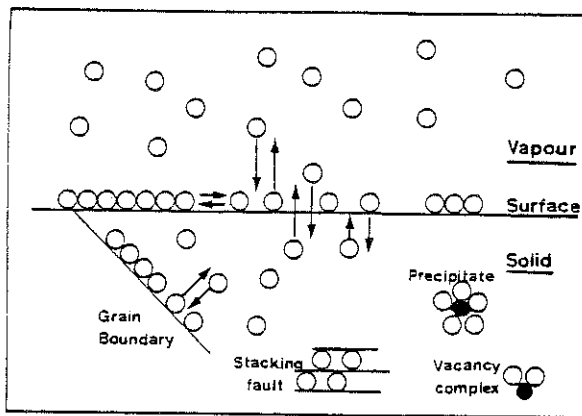


Fig. 1 - Diagramme schématisant la ségrégation d'une solution aux différentes interfaces.

Dans ce chapitre, nous considérons uniquement le cas des surfaces libres des solides, principalement des métaux.

Nous traiterons tout d'abord d'un point de vue assez général, les équilibres gaz-surface ou solution solide-surface qui se rapportent aux systèmes binaires dilués. Par système binaire dilué nous faisons référence à un solide dont la concentration en impureté initialement présente ou susceptible de se dissoudre à partir de la phase gazeuse est suffisamment faible pour que l'élément majoritaire ait un comportement idéal.

L'influence de l'orientation cristalline sur les équilibres d'adsorption-désorption sera ensuite décrite au cours de l'analyse d'un certain nombre de cas expérimentaux sur surfaces monocristallines.

II - THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DANS LES SYSTEMES BINAIRES DILUES.

II - 1. Isothermes d'adsorption et de ségrégation.

Pour obtenir l'expression analytique de l'isotherme d'adsorption, il suffit d'exprimer l'égalité du potentiel chimique du constituant considéré respectivement dans la phase gazeuse et dans la phase superficielle. On obtient de la même manière l'isotherme de ségrégation en se référant non plus à la phase gazeuse mais à la phase condensée. Nous nous limiterons ici aux cas particuliers d'une phase gazeuse ayant le comportement d'un *gaz parfait monoatomique* et d'une phase condensée ayant le comportement d'une *solution solide diluée*. D'après la thermodynamique statistique le potentiel chimique des atomes d'un gaz monoatomique est donné par la relation :

$$\mu_g = kT \ln P + kT \ln \frac{(kT)^{5/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \quad (1)$$

où P est la pression du gaz
 m la masse de l'atome
 h la constante de Planck

Dans l'hypothèse où les atomes dissous n'ont accès qu'à un seul type de site, leur potentiel chimique est donné pour la solution solide diluée par la relation :

$$\mu_b = E_b + kT \ln X - kT \ln f_b(T) \quad (2)$$

E_b est l'énergie potentielle d'un atome dissous

X la fraction atomique en atomes dissous

$f_b(T)$ la fonction de partition due aux vibrations de l'atome dissous.

On voit que les 2ème et 3ème termes de droite de l'équation précédente représentent les contributions respectives de l'entropie de configuration et de l'entropie de vibration.

Pour la phase adsorbée nous envisagerons successivement le cas d'une adsorption localisée sans interactions entre atomes adsorbés et le cas d'une adsorption localisée avec interactions entre atomes adsorbés.

II - 1.a Adsorption localisée sans interaction.

Ce type d'adsorption revient à admettre qu'il existe un nombre déterminé de sites d'adsorption ayant tous le même potentiel d'interaction et que l'occupation d'un site quelconque n'affecte pas l'occupation des sites adjacents. Il implique l'existence d'un état de saturation qui correspond à l'occupation de tous les sites disponibles. Il exclut la possibilité pour un atome adsorbé de créer un nouveau site d'adsorption.

Le taux de recouvrement θ de la surface est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes adsorbés et le nombre d'atomes qui correspond à l'occupation de tous les sites. Le potentiel chimique s'exprime alors par la relation :

$$\mu_s = E_s + kT \ln \frac{\theta}{(1-\theta)} - kT \ln f_s(T) \quad (3)$$

où E_s est l'énergie potentielle d'un site de surface et $f_s(T)$ la fonction de partition due aux vibrations de l'atome adsorbé.

En écrivant $\mu_s = \mu_g$ on obtient d'après (1) et (3) l'expression de l'isotherme d'adsorption :

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{5/2} f_s(T)} \exp \frac{E_s}{kT} \quad (4)$$

De la même manière en écrivant $\mu_s = \mu_b$ on obtient d'après (2) et (3)

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{f_b(T)}{f_s(T)} \exp \frac{E_s - E_b}{kT} \quad (5)$$

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \alpha'(T) \exp - \frac{E}{kT} \quad (6)$$

avec $\alpha'(T) = \frac{f_b(T)}{f_s(T)}$ et $E = E_b - E_s$

E représente la différence entre les énergies potentielles d'un site de volume et d'un site de surface, c'est-à-dire la chaleur de ségrégation à 0K.

On constate que l'équation (4) peut se mettre sous la forme familière de l'isotherme d'adsorption de LANGMUIR

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (7)$$

De même l'expression (5) peut se mettre sous une forme analogue à savoir :

$$\theta = \frac{K'X}{1+K'X} \quad (8)$$

Cette dernière équation est identique à celle établie par McLean au moyen d'un modèle statistique pour décrire la ségrégation intergranulaire. Elle est cependant utilisable pour tout type d'interface. Dans le formalisme de McLean les concentrations de surface X^S et massique X^C sont exprimées en fractions molaires et l'on arrive à l'expression

$$\frac{X^S}{X_0^S - X^S} = \frac{X^C}{1 - X^C} \exp \frac{\Delta G}{RT} \quad (9)$$

où X_0^S est la valeur à saturation de X^S

X^C la concentration massique du solide et ΔG l'énergie libre de ségrégation.

Pour la solution diluée ($X^C \ll 1$) et en remarquant que $\frac{X^S}{X_0^S} = \theta$ on retrouve bien l'équation (8) avec $K' = \exp \frac{\Delta G}{RT}$

On remarque également que l'obtention de (8) à partir de (7) est évidente car d'après la loi de Henry valable pour les solutions diluées on doit avoir la proportionnalité entre la concentration en atomes dissous et la pression du gaz, dans le cas envisagé ici où celui-ci est monoatomique.

Notons enfin que dans le cas particulier où la concentration superficielle est très faible $\theta \ll 1$, celle-ci est proportionnelle à la pression du gaz et par voie de conséquence à sa concentration en atomes dissous.

$$\theta \propto P$$

$$\theta \propto X$$

C'est l'analogie de la loi de Henry pour la phase superficielle; précisons que ceci est valable quelle que soit la forme de l'isotherme puisque ceci revient à assimiler la courbe à sa tangente à l'origine. Une telle relation a parfois été utilisée de façon abusive dans un large domaine de concentration superficielle.

Si l'on définit le facteur d'enrichissement β^S par la relation : $\beta^S = \frac{X^S}{X_0^S} \cdot \frac{1}{X^C}$ on constate que pour la solution solide diluée ($X^C \ll 1$) et pour une phase superficielle également diluée ($X^S \ll X_0^S$), on a d'après (9) :

$$\beta^S = \exp \frac{\Delta G}{RT} \quad (10)$$

Cette relation permet une détermination approchée de l'énergie de ségrégation, à partir des valeurs expérimentales de β^S .

Si X_0^C est la fraction molaire de soluté à la limite de la solubilité à l'état solide on a pour une espèce faiblement soluble :

$$X_0^C = \exp \frac{-\Delta G_0}{RT} \quad (11)$$

où $-\Delta G_0$ est l'énergie libre de dissolution correspondante.

D'après (10) et (11) on obtient :

$$\beta^S = \frac{\exp \frac{(\Delta G - \Delta G_0)}{RT}}{X_0^C} \quad (12)$$

$\Delta G - \Delta G_0$ est la différence entre l'énergie libre de ségrégation de la première couche et l'énergie libre de ségrégation des couches suivantes (c'est-à-dire du solide massif). Pour les espèces fortement actives, ΔG est seulement un peu plus élevé que ΔG_0 et dans un grand nombre de systèmes binaires pour lesquels ces termes ont été évalués $\Delta G - \Delta G_0$ est dans le domaine 0-20 Kj mole⁻¹. A partir de (12) on peut conclure que le facteur d'enrichissement β^S est inversement proportionnel à la limite de solubilité X_0^C dans l'approximation d'une faible variation du terme $\frac{\Delta G - \Delta G_0}{RT}$; Une telle loi est approximativement vérifiée comme le montrent les résultats de la Fig (2) où sont rassemblées les valeurs de β^S obtenus pour un grand nombre de systèmes.

Trois méthodes ont été utilisées pour déterminer la concentration superficielle en espèce adsorbée qui permet d'obtenir β^S à savoir : spectroscopie AUGER, dosage radiochimique et enfin mesure de l'énergie de surface en fonction de la composition du solide (voir plus loin).

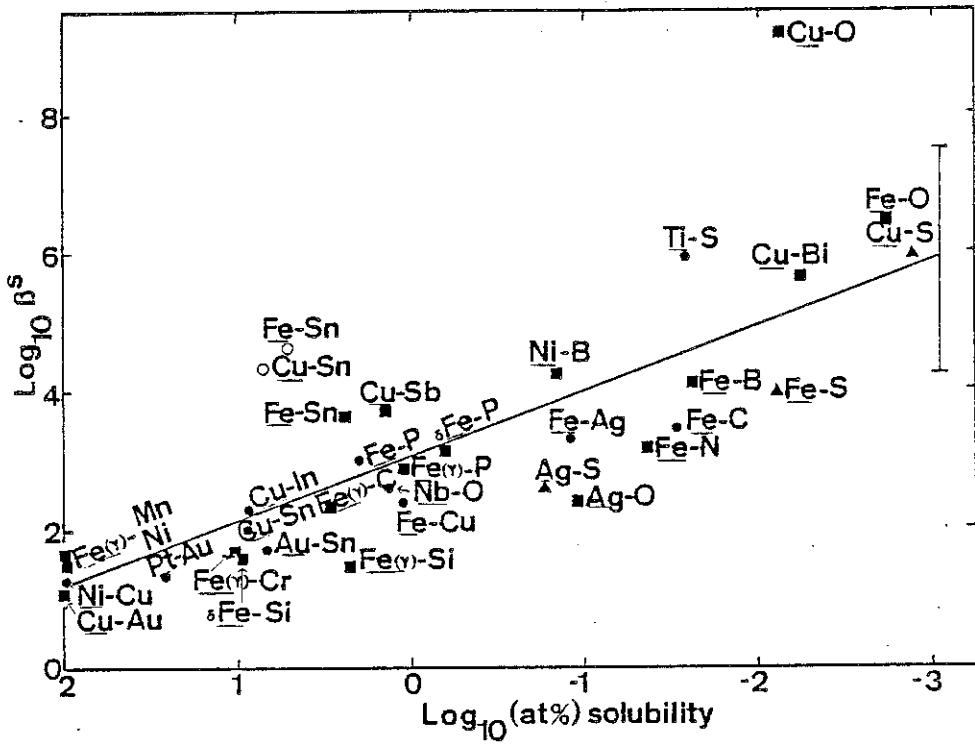


Fig. 2 - Corrélation entre le facteur d'enrichissement et la limite de solubilité à l'état solide montrant qu'un fort enrichissement de surface est associé à une faible solubilité. (1)

II.1b Adsorption localisée avec interactions.

L'un des modèles les plus simples consiste à envisager des interactions limitées aux premiers voisins, et à admettre une répartition aléatoire des atomes adsorbés.

Soit w l'énergie d'interaction entre premiers voisins avec
 $w > 0$ dans le cas d'interaction repulsive et
 $w < 0$ dans le cas d'interaction attractive
 Z = le nombre de premiers voisins

La prise en compte des interactions revient d'après l'approximation de Bragg-Williams à ajouter au potentiel chimique des atomes adsorbés sans interaction, le terme $Zw\theta$ qui représente l'énergie d'interaction pondérée par le nombre de voisins $Z\theta$. Le potentiel chimique des atomes adsorbés devient alors :

$$\mu_s = E_s + Zw\theta + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - kT \ln f_s(T)$$

et les isothermes d'adsorption et de ségrégation prennent respectivement les formes suivantes :

$$P = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \alpha(T) \exp \frac{E_s + Zw\theta}{kT} \quad (13)$$

$$X = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \alpha'(T) \exp \frac{Zw\theta - E}{kT} \quad (14)$$

Ces isothermes sont connues sous le nom d'isothermes de Fowler-Guggenheim.

Une représentation commode de ces isothermes consiste à représenter θ en fonction de $\ln \frac{P(\theta)}{P(1/2)}$ ou $\ln \frac{X(\theta)}{X(1/2)}$ pour différentes valeurs de $\frac{Zw}{kT}$. On matérialise ainsi la symétrie des courbes par rapport à $\theta = 1/2$ (Fig.3). Pour $\frac{Zw}{kT} < -4$ les isothermes présentent une "boucle de Van der Waals" caractéristique d'une transition de phase, car en réalité le potentiel chimique doit être une fonction croissante du recouvrement. Les parties en pointillé des courbes représentent en fait, des parties instables des isothermes. Ainsi pour $\frac{Zw}{kT} = -8$ on a pour une valeur de θ comprise entre θ_A et θ_B un équilibre superficiel entre une phase diluée de taux de recouvrement θ_A et une phase dense de taux de recouvrement θ_B . La proportion relative de chacune de ces phases est donnée par la règle des moments appliquée aux 3 points θ ,

θ_A et θ_B . La température critique pour laquelle se produit la transition de phase est $T_c = -\frac{Z_W}{4k}$, elle correspond à une isotherme ayant une tangente d'inflexion verticale. Enfin l'isotherme de Langmuir ($\frac{Z_W}{k}=0$) sépare les isothermes en deux catégories suivant le type d'interactions attractives ou répulsives. L'un des mérites essentiels de l'isotherme de Fowler-Guggenheim est de permettre de prévoir l'existence de transition de phase dans la couche d'adsorption dans le cas d'interactions attractives.

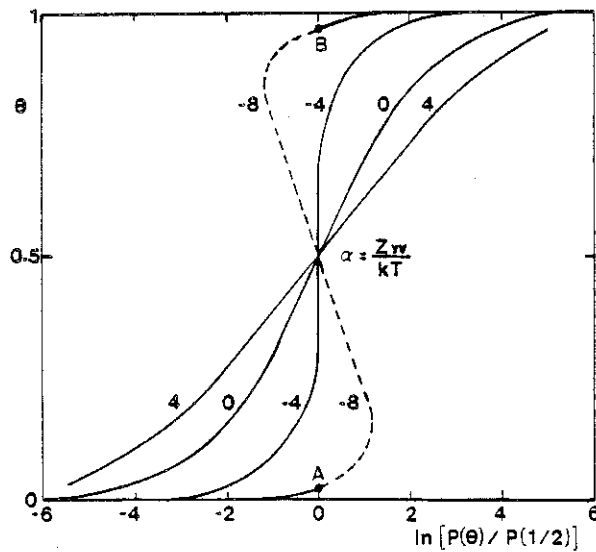


Fig. 3 - Isothermes de Fowler pour différentes valeurs du paramètre latérale $\frac{Z_W}{kT}$. (2)

Nous verrons plus loin que de telles transitions ont été effectivement observées dans un certain nombre de cas réels. On notera l'analogie qui existe entre le comportement des solutions solides binaires et celui des phases superficielles. Le comportement idéal est celui qui correspond pour la phase adsorbée à l'isotherme de Langmuir, il conduit toujours à une seule phase homogène. Le comportement du type solution régulière est celui qui correspond à l'isotherme de Fowler. Il peut donner lieu à un phénomène de démixtion au-dessous d'une température critique à condition que le type d'interactions entre atomes s'y prête. Dans les deux cas la température critique T_c s'exprime simplement en fonction du paramètre d'interaction. Ces analogies apparaissent nettement dans le traitement de ces solutions par la statistique.

D'autres méthodes de calcul plus raffinées ont été appliquées aux isothermes d'équilibre. Elles ne tiennent compte pour la plupart que des interactions entre premiers voisins. A titre indicatif le tableau I ci-dessous compare les températures critiques obtenues par différentes méthodes dans le cas d'un réseau carré ($Z=4$).

Tableau I

Méthode	BRAGG WILLIAMS	quasi- chimique	HIJMANS de BOER	calcul exact (ONSAGER)
$\frac{k T_c}{w}$	1	0,720	0,637	0,567

On peut également envisager le cas d'une adsorption non localisée en attribuant par exemple à la couche d'adsorption une équation d'état 2D analogue à l'équation de Van der Waals pour la 3D.

II.2 Energies de surface et adsorption (ou ségrégation)

Une approche commode de la description de l'interface entre phases consiste à attribuer à une mince zone de l'interface les propriétés d'une phase séparée. La manière dont l'énergie de surface γ varie avec la température, la pression et le potentiel chimique des espèces présentes sur la surface est donnée par l'équation de base :

$$d\gamma = -S^S dT - \sum \Gamma_i d\mu_i + \tau dP$$
 où S^S est l'entropie par unité de surface, Γ_i la quantité de i par unité de surface et τ l'épaisseur de la zone interfaciale. Puisque τ est très petit τdP peut être négligé et l'on obtient

$$d\gamma = -S^S dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (15)$$

expression valable pour tout type d'interface. Nous allons l'utiliser ici pour décrire les équilibres gaz-surface (adsorption) et solide-surface (ségrégation).

Nous envisagerons exclusivement ici le cas des systèmes à deux constituants. Pour ces systèmes, nous considérerons exclusivement l'équation de base (15) qui peut s'exprimer en fonction de deux variables indépendantes : température (T) et pression d'équilibre (P) ou concentration massique du soluté (X^C).

Nous obtenons à partir de l'équation (15) :

$$-d\gamma = +S^S dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (16)$$

L'indice (1) se rapportant au solvant et l'indice (2) aux atomes venus de la phase gazeuse ou de la solution solide. Pour une solution solide diluée, le solvant se comporte de façon idéale et son activité peut être considérée comme très voisine de l'unité. On peut admettre en conséquence que son potentiel chimique μ_1 est peu affecté par les variations de composition du solide.

A T constant, l'équation (16) se réduit à

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (17)$$

D'où il vient en exprimant μ_2 en fonction soit de la pression P_2 du gaz en équilibre soit de la concentration du soluté X_2^C

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left| \frac{d\mu}{d \ln P_2} \right|_T = -\frac{1}{RT} \left| \frac{d\gamma}{d \ln X_2^C} \right|_T \quad (18)$$

ou encore :

$$\left. \frac{dy}{dp_2} \right|_T = - \frac{RT}{p_2} \Gamma_2$$

$$\left. \frac{dy}{dx_2^C} \right|_T = - \frac{RT}{x_2^C} \Gamma_2$$

D'après l'équation (17), on constate que l'adsorption d'un gaz ou la ségrégation superficielle d'un soluté provoque une diminution de l'énergie de surface. Ce phénomène a été très étudié en métallurgie en raison de son importance dans les processus d'élaboration ou de purification des métaux. L'énergie de surface est en particulier un paramètre important dans l'élimination des inclusions solides présentes dans les laitiers en provenance des hauts fourneaux. C'est dans ce but que le comportement d'éléments tensio-actifs sur le fer liquide a été très étudié. On voit que l'action de l'oxygène et surtout celle du soufre se fait sentir à des concentrations très faibles (Fig.4).

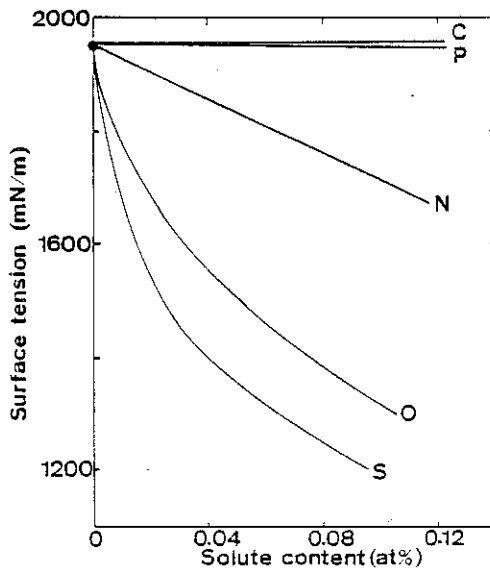


Fig. 4 - Variation de l'énergie superficielle en fonction du contenu du fer liquide en divers soluté. (3)

D'après (17) la correspondance entre les deux courbes $\Gamma_2=f(\mu_2)$ (isotherme d'adsorption ou de ségrégation) et $\gamma_2=f(\mu_2)$ est évidente et il suffit de déterminer expérimentalement l'une de ces deux courbes pour en obtenir l'autre. La détermination de γ en fonction de la composition d'alliages dilués en impuretés tensio-actives a été largement utilisée pour obtenir des informations sur l'adsorption à haute température, où la détermination directe de la composition superficielle est souvent impossible. A titre d'exemple, la Fig. 5 montre sur le fer polycristallin l'isotherme d'adsorption du phosphore déduite des mesures de γ .

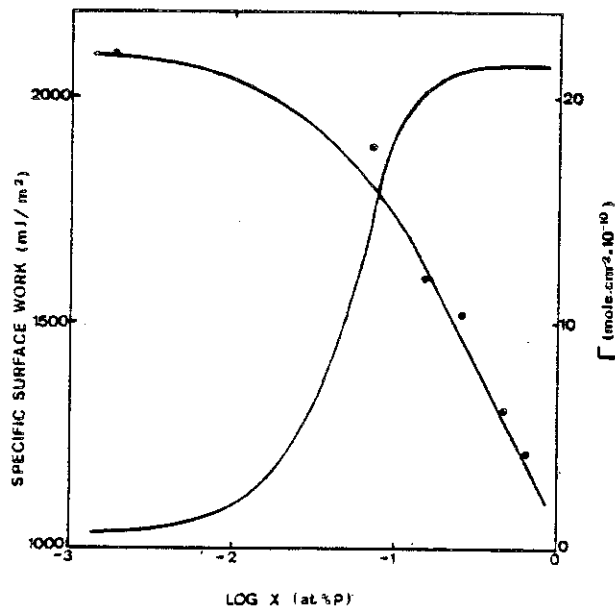


Fig. 5 - Isotherme de ségrégation du phosphore à la surface du Fe déduite des mesures d'énergie de surface. (4)

III- ADSORPTION ET SEGREGATION SUR DES SURFACES BIEN DEFINIES.

III - 1 Transitions de phases dans les couches chimisorbées : gaz rares sur graphite.

Nous avons vu dans la partie initiale de ce chapitre relative à la thermodynamique de l'adsorption, que la plupart des modèles théoriques reposent sur l'hypothèse d'une surface homogène, c'est-à-dire ne comportant qu'une seule sorte de sites d'adsorption. Pour se rapprocher de cette situation idéale, il est nécessaire d'utiliser soit des monocristaux massifs soit des composés lamellaires dont tous les cristaux présentent une orientation préférentielle. De tels composés ont été largement utilisés dans les études d'adsorption physique. On peut en effet concilier avec de tels substrats le caractère homogène de la surface avec une aire spécifique élevée et utiliser ainsi des techniques de dosage des gaz adsorbés conventionnelles telles que volumétrie ou gravimétrie.

L'étude du comportement des couches adsorbées physiquement a permis de dégager des concepts très généraux concernant les changements de phases dans les couches adsorbées. Ce domaine s'est largement développé depuis les résultats très significatifs obtenus, il y a une dizaine d'années pour des gaz rares adsorbés sur graphite exfolié. Depuis un grand nombre de systèmes ont été étudiés avec des substrats et des gaz très divers à l'aide de la volumétrie et de la calorimétrie. Plus récemment, le domaine des très basses pressions a été exploré sur monocristaux à l'aide de la spectroscopie Auger et de la diffraction des électrons lents. A partir du réseau d'isothermes différents changements de phases du type gaz 2D \rightleftharpoons liquide 2D ou liquide 2D \rightleftharpoons solide 2D ont été observés. Les domaines de stabilité des différentes phases ont pu être dans de nombreux cas déterminés avec précision.

Dans les différents systèmes, les variations d'enthalpie et d'entropie associées aux transitions de phases ont été mesurées de façon précise à partir des isothermes d'adsorption ou directement par calorimétrie.

Certaines tentatives ont été réalisées afin d'expliquer les résultats expérimentaux d'adsorption physique à l'aide de modèles simples comme ceux que nous avons décrits plus haut : modèle localisé avec interactions latérales ou fluide type van der Waals. La confrontation entre les deux

approches phénoménologiques et statistiques est assez décevante en raison surtout de l'insuffisance des modèles. L'une des principales difficultés pour traiter le problème de façon théorique vient du fait que le substrat peut subir des perturbations appréciables. De telles perturbations ont longtemps été considérées comme négligeables en adsorption physique. On admet désormais qu'il faut les envisager pour l'interprétation des variations d'entropie mesurées au cours de l'adsorption. Celles-ci seraient dues non seulement à la perte des degrés de liberté des molécules adsorbées, mais également aux changements dans les modes de vibration des atomes superficiels du substrat.

III-2 Reversibilité en chimisorption

En adsorption chimique les forces mises en jeu sont généralement très supérieures à celles impliquées en adsorption physiques et on s'éloigne encore davantage des modèles théoriques. L'adsorption sur un site peut modifier de façon notable la densité électronique et par conséquent la réactivité des sites voisins. Il est désormais admis que les interactions entre atomes adsorbés sont transmises par les électrons de conduction du métal. Elles peuvent dans certains cas s'exercer à des distances de l'ordre de plusieurs distances interatomiques comme le montrent les variations du travail de sortie induites par l'adsorption.

Même sur une surface homogène comme par exemple la face (111) ou (100) d'un métal c.f.c. différents états d'adsorption caractérisés par des modes de liaisons différents pour un même adsorbat (position pontée, linéaire, etc...) peuvent se succéder en fonction du taux de recouvrement ou même coexister. Des complications supplémentaires peuvent provenir de la dissociation de la molécule ou d'une restructuration de la surface induite par l'adsorption (phénomène de facettage).

Contrairement à ce qui se passe en adsorption physique, la réversibilité n'est souvent atteinte qu'à haute température et sous très faible pression en gaz réactif. En plus des difficultés liées à l'observation à haute température d'autres phénomènes, tels que la dissolution des atomes adsorbés à l'intérieur du métal ou l'évaporation du métal lui-même, peuvent se superposer au phénomène d'adsorption-désorption. Dans certains cas particuliers on peut avoir avantage à étudier des équilibres de ségrégation de surface d'une impureté préalablement dissoute dans le solide

et dont le potentiel chimique est donné par sa concentration dans la masse. Il est évident que ceci n'est possible que dans la mesure où la phase superficielle est stable à la température considérée. Nous allons examiner quelques cas précis où l'approche thermodynamique a donné des résultats reproductibles et précis.

III-3 Exemples d'adsorption et de ségrégation à l'équilibre sur monocristaux métalliques.

III - 3.a CO sur métaux de transition.

L'adsorption de CO sur métaux de transition entre généralement dans le cadre de ce type d'adsorption. Le nickel, le palladium, le platine et le cuivre ont été surtout étudiés. Sur ces métaux l'énergie d'interaction du monoxyde de carbone peut être considérée comme moyenne puisqu'elle est comprise entre 13 et 40 Kcal.mole⁻¹ et il devient possible d'étudier l'adsorption de ce gaz de façon réversible dans les conditions de température et de pression réalisables dans l'enceinte d'un diffractographe à électrons lents. On accède ainsi à l'énergie de liaison grâce au tracé d'isothermes d'adsorption et à la structure de la couche d'adsorption grâce à la diffraction des électrons lents. Le taux de recouvrement de la surface par les molécules adsorbées peut être repéré ou mieux déterminé par la mesure de travail de sortie des électrons, à partir des structures, par la spectroscopie Auger, éventuellement par désorption thermique. Certaines précautions sont parfois nécessaires pour éviter la décomposition de la molécule sous faisceau électronique. A partir des données d'équilibre d'adsorption-désorption la chaleur isostérique d'adsorption est facilement déterminée grâce à l'utilisation de l'équation de Clausius-Clapeyron

$$\left| \frac{\partial \text{Log } P}{\partial T} \right|_{\theta \text{ const}} = + \frac{E_{\text{ads}}}{RT^2}$$

P étant la pression d'équilibre à une température donnée pour un taux de recouvrement θ donné.

Dans tous les systèmes analysés les courbes de variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement présentent la même allure générale (Fig.6) : une valeur constante puis une décroissance pour un taux

de recouvrement critique. Cette décroissance est généralement associée à un changement dans la localisation de la molécule sur le substrat et à l'apparition de forces répulsives entre molécules adsorbées qui se manifestent pour une distance moyenne critique.

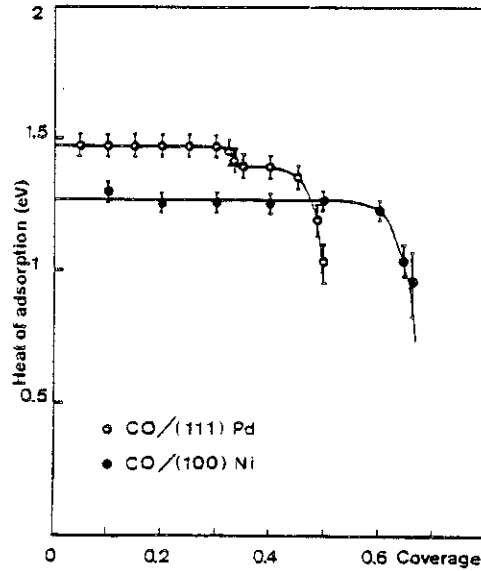


Fig. 6 - Variation de la chaleur d'adsorption de CO adsorbé sur le palladium (111) et le nickel (100). (5)
(Le taux de recouvrement est défini ici comme le rapport entre le nombre de molécules de CO adsorbé et le nombre d'atomes de métal dans le plan le plus superficiel du métal).

Tableau 2

Plan de nickel	(111)	(100)	(110)
E_{ads} kJmole ⁻¹	111	125.4	125.4
Nombre de molécules $\times 10^{-15}$ cm ⁻²	1.1	1.1	1.14

Tableau 3

Plan de Pd	(111)	(100)	(110)	(210)	(311)
$E_{ads} \text{ kJ.mole}^{-1}$	142	152.5	167	148	146

L'influence de l'orientation cristalline sur l'énergie de liaison de la molécule adsorbée se traduit par des variations relativement faibles puisqu'elles n'excèdent pas 20 % et sont le plus souvent de l'ordre de quelques %. (Tableaux 2 et 3).

Le nombre maximum de molécule adsorbées par unité de surface à température ambiante et à des pressions $< 10^{-4}$ Torr est visible sur le tableau 2 qui se rapporte au nickel. On constate que ce nombre est approximativement le même quel que soit le plan considéré. Il a été constaté qu'il dépend par contre de la nature du métal.

L'influence sur l'énergie de liaison de CO d'un arrangement périodique de marches présentes sur la face (111) du platine, est négligeable. Cet argument a été utilisé pour expliquer le fait que la réaction d'oxydation de CO sur le palladium soit insensible à la structure.

III - 3.b Hydrogène sur les métaux.

Le même principe de détermination des énergies de liaison à partir des isothermes d'adsorption a été appliqué au cas de l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur différents métaux.

Parmi les études les plus systématiques, on peut citer l'étude réalisée sur le nickel par LEED et mesure du travail de sortie. Cette dernière grandeur étant supposée proportionnelle aux taux de recouvrement de la surface en hydrogène.

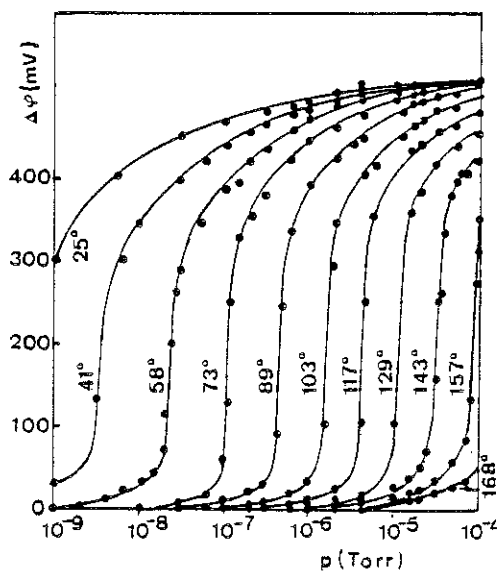


Fig. 7 - Isothermes d'adsorption pour le système H_2/Ni (110) (6)

La forme des isothermes visibles sur la fig. 7 est caractéristique d'un phénomène de condensation bidimensionnelle. En accord avec cette interprétation, il a été observé que l'énergie d'adsorption augmente initialement de 2 kcal.mole^{-1} et ensuite reste constante dans un large domaine de taux de recouvrement. L'influence de l'orientation cristalline sur l'énergie initiale d'adsorption est visible sur le tableau 4.

Tableau 4

Ptan	(111)	(100)	(110)
$E_{ads} \text{ kJ.mole}^{-1}$	96	96	90

Il a été montré que sur le palladium (111) et sur le platine (111) l'hydrogène est plus fortement lié sur les surfaces comportant des marches monoatomiques. La différence dans l'énergie de la liaison Pt-H est de

l'ordre de 3 % environ, ce qui correspond à une différence dans l'énergie de liaison de l'ordre de 4 kcal.mole^{-1} . Une telle différence bien qu'assez faible se traduit par une variation du temps moyen de séjour à la température ambiante de 3 ordres de grandeur.

IV - SYSTEME ARGENT SOUFRE

IV-1 Isothermes d'adsorption et de ségrégation

Très peu d'études ont été consacrées aux systèmes à haute affinité. L'utilisation de soufre marqué au soufre 35 émetteur de rayonnement β , qui permet un dosage très précis des quantités adsorbées, a suscité plusieurs études de l'adsorption de cet élément sur différents métaux. Précisons que pour se trouver dans des conditions réversibles pour l'adsorption, il est nécessaire de porter le métal dans une atmosphère d'hydrogène dont la teneur en agent oxydant, ici le sulfure d'hydrogène, est inférieure à celle qui donne lieu à la formation du composé défini le plus stable. De telles expériences ont permis de chiffrer sur le cuivre, l'argent, le fer et le nickel l'excès de stabilité de la couche d'adsorption sur le composé massif. Ainsi sur ces métaux une couche d'adsorption quasi complète peut subsister à des pressions partielles en sulfure d'hydrogène de 10 à 100 fois plus faibles que celles qui correspondent à la formation du sulfure le plus stable.

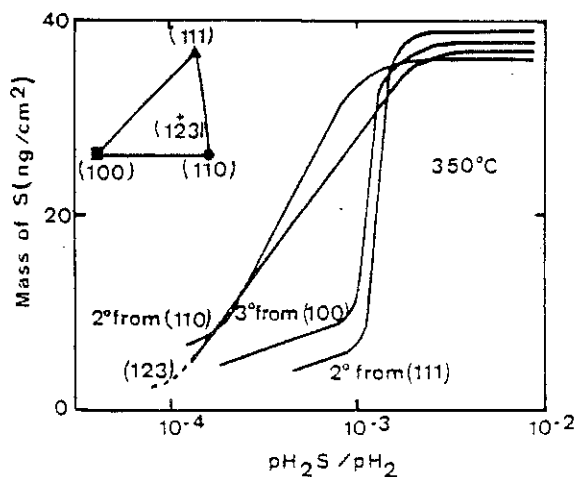


Fig. 8 - Isothermes d'adsorption du soufre obtenues à 350°C sur différentes faces d'argent. (7)

Les résultats obtenus sur l'argent ont mis en évidence l'influence déterminante de l'orientation cristalline sur la forme des isothermes (Fig.8) Sur les faces (111) et (100) de grande densité le passage brutal des faibles aux forts taux de recouvrement, pour une pression critique en sulfure d'hydrogène, est en faveur d'un processus de nucléation dans la couche d'adsorption, alors que sur la face (110) et à plus forte raison sur une face d'orientation complexe le remplissage de la surface, lorsque l'on augmente la pression, est beaucoup plus progressif.

Le tracé d'isothermes d'adsorption à différentes températures a permis de déterminer l'énergie de liaison soufre-métal. Il a été constaté que le soufre est plus fortement lié dans la couche d'adsorption que dans le sulfure massif Ag_2S . D'une manière générale la chaleur d'adsorption de la molécule S_2 est sur la plupart des métaux supérieure de 20 % environ à la chaleur de formation, à partir de la même molécule gazeuse, du sulfure massif correspondant. En fonction de l'orientation les variations de la chaleur d'adsorption sont de l'ordre de 10 % en valeur relative.

Une méthode originale d'établissement des isothermes a été mise au point en considérant les équilibres qui s'établissent à différentes températures entre la phase adsorbée et la solution solide du métal préalablement dopé en soufre. Les résultats obtenus peuvent se mettre sous une forme analytique relativement simple basée sur le modèle de Fowler. Il est cependant nécessaire de tenir compte pour la concentration superficielle en soufre d'une correction d'origine de l'ordre de 10^{14} atomes/cm², attribuée à la présence de défauts de surface ayant une affinité pour le soufre très supérieure à celle des régions exemptes de défauts (voir plus loin). Les isothermes sont alors approximativement symétriques par rapport à $C_s = 4.10^{14}$ atomes/cm² et peuvent être décrites par l'équation

$$C_v(\text{atomes/cm}^3) = 5,7.10^{25} \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left(- \frac{\epsilon_0}{kT} - \frac{4T_c \theta}{T} \right)$$

expression analogue à l'isotherme classique de Fowler.

Les valeurs trouvées pour ϵ_0 et T_c sont respectivement :

$$\epsilon_0 = 1,26 \text{ eV}$$

$$T_c = 348 \text{ K}$$

ce qui correspond à un paramètre d'interaction entre premiers voisins de l'ordre de 35 ± 5 meV. L'existence de cette température critique de l'ordre de 75°C a été confirmée par la diffraction des électrons lents.

Nous venons de mentionner la réactivité privilégiée de certains défauts structuraux tels que les marches monoatomiques à l'égard d'un élément tel que le soufre. Cette réactivité spécifique a été observée pour la première fois sur des faces progressivement désorientées par rapport à un plan de grande densité atomique de l'argent. On peut décrire de telles faces par une succession de terrasses de grande densité atomique et de marches monoatomiques dont la densité est proportionnelle à l'angle de désorientation lorsque celle-ci n'est pas trop importante. Dans un domaine de concentration en sulfure d'hydrogène où les terrasses sont inactives seules réagissent les marches monoatomiques, en raison de la coordinance plus élevée des sites qui leur sont associés, résultat confirmé par des études réalisées ultérieurement au moyen de la diffraction des électrons lents.

Le rôle joué par de tels défauts dans certaines réactions catalytiques soulève depuis une dizaine d'années un grand intérêt. On espère, en étudiant la réactivité spécifique de certains sites de surface, arriver à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués en catalyse hétérogène.

IV-2 Transformations du 1er ordre et diagrammes d'équilibre de phase bidimensionnelle.

Comme nous venons de le préciser l'existence de processus de germination et croissance dans la formation des couches d'adsorption est fortement suggérée par les isothermes établies sur les faces denses de l'argent. Elle s'est trouvée confirmée depuis dans un grand nombre de systèmes soufre-métal par les études entreprises au moyen de la diffraction des électrons lents et semble caractéristique des systèmes gaz-métal à haute affinité chimique. On peut de façon très schématique décrire ainsi l'évolution du processus d'adsorption lorsque la surface nue d'un métal se trouve au contact d'une pression raréfiée en sulfure d'hydrogène:

- Initialement on observe un état précurseur relativement simple, celui-ci résulte de la dissociation quasi instantanée du sulfure d'hydrogène au contact de la surface du métal avec la localisation des atomes adsorbés sur les sites de coordinance maximale. Dans cette première étape l'adsorption sur un site semble inhiber l'adsorption sur un site voisin et les atomes

adsorbés sont doués d'une certaine mobilité superficielle. On observe donc une répartition régulière de ces atomes sur la surface.

Dans cette première étape la concentration superficielle en soufre peut varier de façon continue depuis zéro jusqu'à la concentration maximale compatible avec la structure de cet état précurseur. Lorsque la réaction se poursuit, la phase superficielle précédente devient instable et se transforme pour donner lieu par germination et croissance à la formation d'une nouvelle phase à laquelle a été attribué le nom de composé bidimensionnel adsorbé. On peut considérer que le composé bidimensionnel est constitué par l'ensemble des atomes de soufre adsorbés et des atomes de métal avec lesquels ils se trouvent en interaction directe. Il est caractérisé généralement par une stoechiométrie, une pression de dissociation, une température de fusion, bien définies qui justifient le concept de composé de surface.

— Lorsque la surface est entièrement recouverte par le composé bidimensionnel adsorbé, la réaction d'adsorption arrive à son terme et on retrouve quantitativement le même état de saturation que celui mis en évidence dans les expériences où l'adsorption est réalisée dans des conditions réversibles. Cet état de saturation présente une inertie chimique remarquable même dans des conditions théoriquement sulfurantes au sens traditionnel du terme. Le composé défini tridimensionnel n'apparaît le plus souvent que lorsque l'on augmente considérablement la pression ou la température de l'expérience ce qui confirme l'excès de stabilité de la couche d'adsorption par rapport au sulfure tridimensionnel.

Il est possible à l'aide de la diffraction des électrons lents et connaissant la concentration moyenne en atomes adsorbés d'établir de véritables diagrammes d'équilibre entre phases bidimensionnelles. Il est nécessaire pour cela de se placer dans des conditions où il n'y a ni désorption des atomes adsorbés dans la phase gazeuse, ni dissolution dans le métal. La proportion et la composition de chacune des phases ne dépend alors que de la concentration superficielle moyenne en atomes adsorbés et de la température.

Une méthode originale de décoration des germes bidimensionnels de la phase d'adsorption la plus dense a été mise au point sur la face (100) de l'argent. Elle consiste, sur une surface partiellement recouverte corres-

pondant à Γ_1 sur l'isotherme théorique (Fig. 9), à réaliser une électro-déposition d'argent en milieu AgNO_3 . La présence de la phase dense d'adsorption inhibe le dépôt d'argent (plages blanches) (Fig. 10). Par contre entre les îlots de cette phase 2D l'argent se dépose sous forme de petits cristaux qui diffractent la lumière dans toutes les directions et ces régions apparaissent en noir sur la micrographie optique.

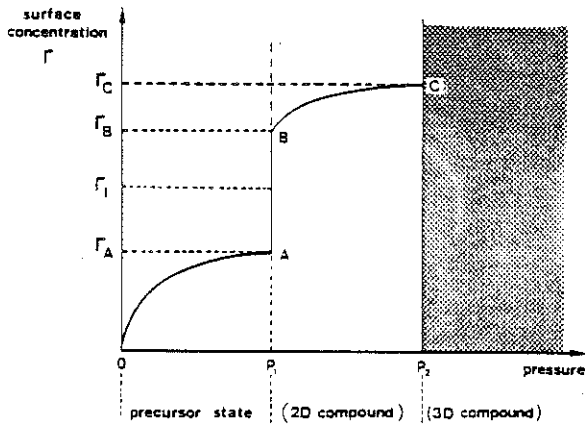


Fig. 9 Isotherme théorique dans le cas où il y a une transition de phase du 1er ordre dans la couche d'adsorption.

A noter que contrairement au cas de la Fig. 8 la pression et non son logarithme est portée en abscisse.

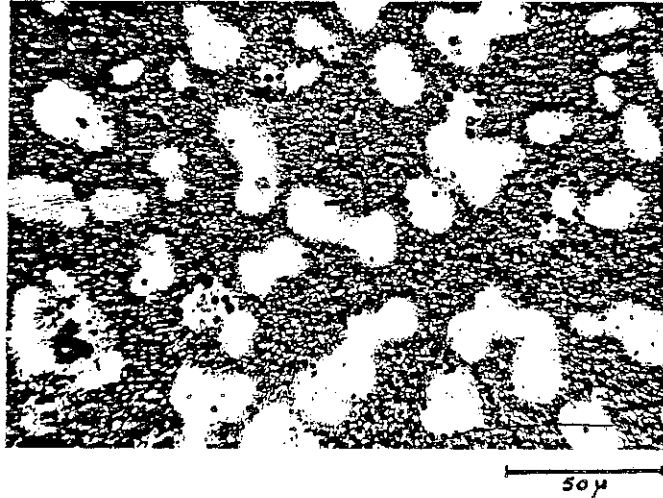


Fig. 10 Décoration sur l'argent (100) des états 2D de la phase dense en soufre de composition moyenne Γ_B (plages blanches) avec dépôt d'argent. La concentration moyenne en atomes adsorbés sur les plages noires où l'argent s'est déposé est Γ_A . (Milieu AgNO_3). (8)

V - SYSTEME NICKEL-CARBONE

La ségrégation du carbone à la surface de nickel a été étudiée de façon très précise au moyen de la diffraction des électrons lents et de la spectroscopie Auger. Sur la face (111) comme le montre la figure 11, un brusque changement dans le taux de recouvrement a été observé en fonction de la température.

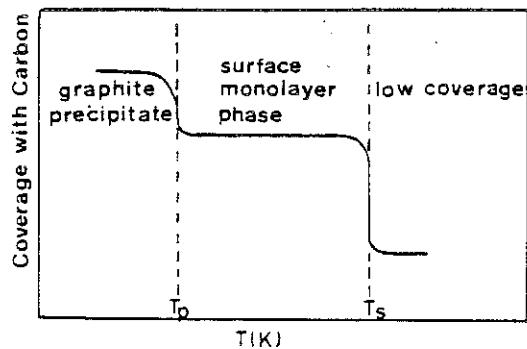


Fig. 11 - Schéma montrant l'influence de la température sur le taux de recouvrement en carbone d'un cristal de nickel (111) dopé en soufre. Une transition de phase permettant de passer d'une faible à une forte concentration de carbone se produit à T_s . La précipitation du graphite débute à T_p .

Le taux de recouvrement en carbone à haute température est très faible et correspond de ce fait à une phase d'adsorption très diluée. Dans le domaine des températures intermédiaires qui s'étend sur 100 K environ, il se forme une phase de surface dense assimilée à une couche quasi complète d'adsorption. A plus basse température la surface est couverte par un précipité épais de graphite. Le brusque changement dans le taux de recouvrement pour une température critique T_s peut être assimilé à un changement de phase du 1er ordre. L'origine d'une telle transition a été attribuée à des interactions fortes adsorbat-adsorbat, qui ne sont pas contrariées par l'excellent accord paramétrique entre la phase ordonnée et le substrat métallique. On peut en effet, sur le Ni(111), déposer une couche hexagonale d'atomes de carbone ayant la même disposition et des distances analogues à celles du plan basal du graphite. Les résultats ont été analysés en supposant que le potentiel chimique du carbone dans la solution solide diluée métallique est égal à celui de la monocouche à T_s et à celle du graphite massif à T_p . Dans ces conditions la variation de la température de transition T_p avec la composition X du solide peut être représentée par l'équation :

$$kT_s \ln X = \Delta H_{\text{seg}} - T_s \Delta S_{\text{seg}}$$

ΔH_{seg} et ΔS_{seg} sont respectivement les chaleurs et entropie molaires partielles de ségrégation. Les valeurs expérimentales de ségrégation sont comparées avec les courbes de solubilité sur la Fig. 12

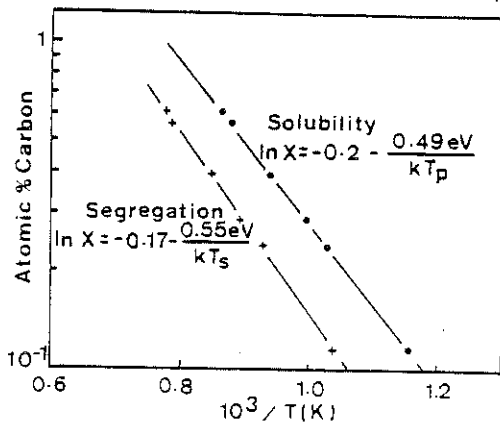


Fig. 12 - Courbe de solubilité du carbone dans le nickel (111) et courbe de ségrégation. A partir de ces 2 courbes les chaleurs de dissolution et de ségrégation et les entropies partielles correspondantes peuvent être calculées. (9)

A partir des valeurs de $\overline{\Delta H}_{seg}$ (-0,55eV) on peut conclure que l'énergie de liaison des atomes de carbone dans la monocouche est environ 10 % plus grande que pour le graphite massif. L'entropie partielle atomique dans la monocouche a été aussi déterminée, elle est environ 0,03 k plus élevée que pour le carbone graphite massif. Le diagramme d'énergie pour le système C-Ni(111) est montré sur la Fig. 13.

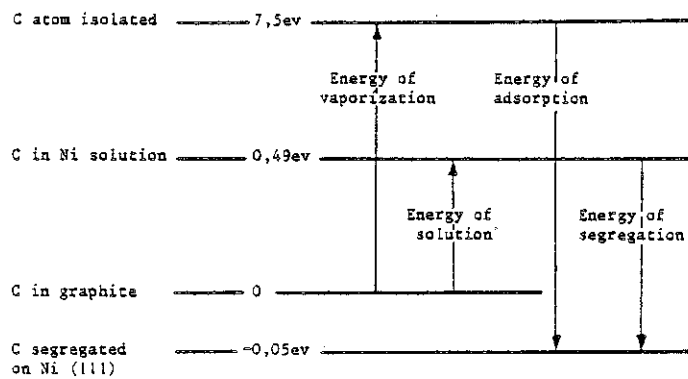


Fig. 13 - Diagramme des niveaux d'énergie pour le système C/Ni (111). (10)

Un comportement qualitatif similaire a été trouvé pour le Pd(100) et le Pt(111). Par contre pour Ni(100) et une surface à marches voisines de (100) ainsi que pour le Fer (100) un comportement différent a été observé. La concentration de carbone décroît lentement lorsque la température s'élève et les résultats peuvent être interprétés au moyen du modèle de Langmuir. A titre d'exemple, sur la face (100) du fer α les données de ségrégation satisfont à l'isotherme de McLean (équation 9) (analogue nous l'avons vu de l'isotherme de Langmuir).

En portant $\text{Log} \frac{X^S}{X_0^S - X^S}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour un contenu

donné en concentration dans la masse on obtient une droite dont la pente donne la chaleur de ségrégation (Fig. 14).

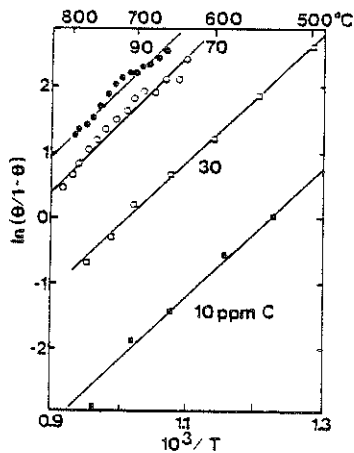


Fig. 14 Analyse des données de ségrégation du carbone sur le $Fe\alpha(100)$ confirmant le modèle McLean-Langmuir. (11)

La saturation est obtenue pour un rapport nombre atomes de carbone/nombre d'atomes de fer dans la 1^{ère} couche égal à 0,2 et les atomes de carbone occupent une fraction des sites interstitiels octaédriques dans la maille de surface. L'enthalpie de ségrégation a été trouvée égale à $-88,7 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

L'étude fine du système carbone-nickel présente un intérêt tout particulier en catalyse hétérogène. Il a été notamment montré que dans certaines conditions la formation d'un dépôt de carbone provenant de la dismutation de CO peut être un intermédiaire dans la réaction de méthanation.

L'étude du système carbone-fer est intéressante en métallurgie en relation avec les phénomènes d'adhésion et de mouillage et en catalyse hétérogène en relation avec les procédés de synthèse Fischer-Tropsch. Le carbone peut jouer également un rôle néfaste dans la synthèse de l'ammoniac.

CHAPITRE VI
STRUCTURES DES COUCHES D'ADSORPTION

par J. OUDAR
(texte rédigé par Y. Berthier)

STRUCTURES DES COUCHES D'ADSORPTION

J. OUDAR

Cas particulier du soufre adsorbé sur les métaux

Grâce à l'utilisation de la diffraction des électrons lents, on peut espérer :

- 1) Déterminer la position des atomes adsorbés aux différents stades de l'adsorption et en particulier à saturation sur les faces de bas indices, éventuellement sur des surfaces comprenant des défauts cristallins organisés tels que les marches monoatomiques présentes sur les surfaces vicinales.
- 2) Approfondir la nature des changements de phases 2D notamment en ce qui concerne l'existence des phénomènes de nucléation et croissance.

En outre, grâce à des études menées en parallèle sur la solubilité du soufre dans divers métaux (12), il est possible de réaliser certains états d'adsorption aussi bien à partir de la phase gazeuse que par ségrégation thermique à partir d'une solution solide soufre-métal.

La connaissance du taux de recouvrement est nécessaire. Ce dernier peut être déterminé in situ avec une précision de l'ordre de 5 % grâce à la spectroscopie AUGER préalablement étalonnée avec le soufre 35.

I - MODELES COMPACTS

Les premières observations réalisées au moyen de la diffraction des électrons lents concernent l'étude de l'adsorption de soufre sur les faces de bas indices du cuivre (13). Elles ont permis de montrer qu'à une première étape d'adsorption, caractéristique d'une phase diluée, succède l'apparition d'une nouvelle phase plus dense prenant naissance au sein de la première suivant un mécanisme de nucléation et croissance. Le diagramme de la phase diluée était relativement simple (par exemple : $(p \times 2) \times 2$) sur la

face (100)). Il pouvait s'interpréter par une adsorption du soufre au hasard sur les sites de plus haute coordinence du substrat. Les diagrammes observés sur les faces de bas indices pour la phase dense étaient par contre plus complexes. Leur interprétation ne pouvant être basée sur l'exploitation des intensités diffractées nécessitait des hypothèses supplémentaires. Nous avons tout d'abord admis que la couche d'adsorption était mixte, c'est-à-dire constituée non seulement d'atomes de soufre mais également d'atomes de métal venus en insertion dans le réseau des atomes de soufre. A cette époque on ne disposait d'aucune donnée précise concernant l'origine des interactions entre atomes adsorbés. L'hypothèse de la reconstruction d'un substrat pur donne lieu à la formation d'une couche mixte permettant d'expliquer l'existence des forces attractives entre atomes adsorbés responsables des phénomènes de nucléation de la phase finale. Elle a été utilisée par différents auteurs pour expliquer des structures complexes observées dans d'autres systèmes gaz-métal.

L'autre hypothèse consistait à adopter pour les atomes de soufre un arrangement compact : hexagonal sur la face (111), carré sur la face (100), pseudo-hexagonal sur la face (110). Elle était basée sur le fait qu'à saturation la distance moyenne entre atomes de soufre les plus voisins était sensiblement la même quelle que soit l'orientation cristalline de la surface et assez proche de celle trouvée dans le sulfure massif Cu_2S . (3,90 Å sur la face (111) au lieu de 3,94 Å dans Cu_2S). Rappelons que cette distance était calculée à partir des quantités de soufre adsorbé mesurées par méthode radiochimique. On obtenait ainsi des modèles de couche d'adsorption avec un arrangement des atomes de soufre très proche de celui de certains plans compacts de Cu_2S . Une étude de l'épitaxie du sulfure Cu_2S massif montrait que le plan d'accrolement de ce sulfure était généralement le plan de plus grande densité en atomes de soufre. En raison de la similitude de l'arrangement du soufre dans ce plan avec l'arrangement supposé dans la couche d'adsorption on pouvait, tout au moins sur les faces (111) et (110), imaginer une véritable continuité d'ordre structural au cours du passage de la couche d'adsorption au sulfure massif.

Nous avons représenté sur les figs. (15) et (16) les modèles proposés sur la face (111) et sur la face (110). A noter que sur la face (110) les diagrammes évoluaient de façon quasi continue en fonction de la concentration en soufre au voisinage de la saturation (déplacement continu des taches sup-

plémentaires). Ils pouvaient s'interpréter par une variation continue du paramètre de la maille du sulfure 2D suivant la direction (110). Nous reviendrons plus loin sur ce cas particulier.

D'autres systèmes ont été ensuite étudiés : nickel-soufre (14), fer-soufre (15), platine-soufre (16) et or-soufre (17). Dans la plupart des cas la distance moyenne la plus courte entre atomes de soufre était légèrement variable suivant la nature du métal mais toujours compatible avec le diamètre de l'ion S^{2-} . L'existence de forces attractives entre atomes adsorbés était également l'une des caractéristiques communes de ces systèmes. En conséquence les mêmes arguments que ceux développés plus haut pour le système Cu-S ont été utilisés. Ils ont permis de proposer pour un certain nombre de structures d'adsorption, observés par LEED, des modèles de couche mixte constituée d'un arrangement compact d'ions sulfure et d'ions métalliques. Il est intéressant de remarquer qu'à cette époque l'hypothèse de la reconstruction d'un métal, sous l'influence de l'adsorption d'une impureté fortement réactive, pour donner lieu à la formation d'une couche mixte connaissait un certain succès dans le cas d'autres systèmes gaz-métal.

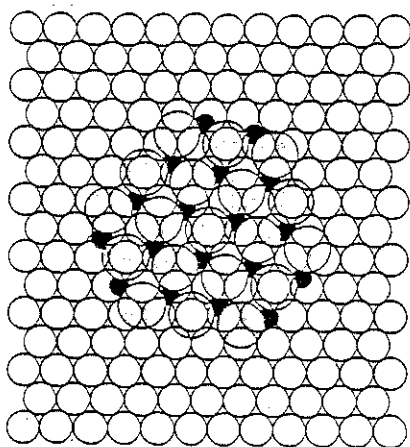


Fig. 15 -Modèle proposé pour le soufre adsorbé sur la face (111) du cuivre (modèle compact).

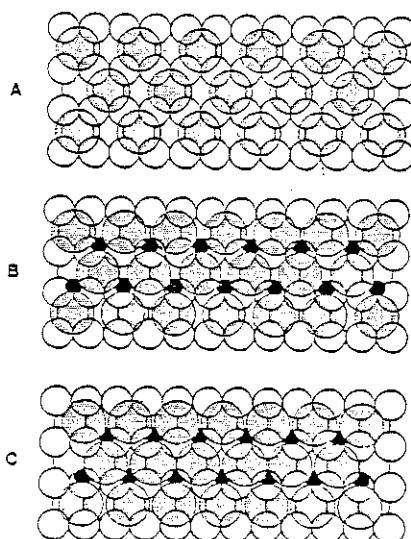


Fig. 16- Soufre adsorbé sur la face (110) du cuivre. Différents modèles sont proposés suivant le recouvrement en soufre, croissant de A à C.

II - MODELES DE HAUTE SYMETRIE (M. HUBER et J. OUDAR)

II.1. Hypothèses de base

Plusieurs éléments nouveaux et des considérations d'ordre cristallographique nous ont conduits à proposer une alternative au modèle compact. Des études théoriques ont tout d'abord montré que les interactions entre atomes adsorbés peuvent se transmettre par les électrons de conduction du métal (18). L'hypothèse de la formation d'une couche mixte pour expliquer l'existence de forces attractives entre atomes adsorbés qui n'avait pas reçu de confirmation expérimentale n'était donc plus nécessaire. L'exploitation des intensités en LEED avait permis par ailleurs de déterminer un certain nombre de structures simples en particulier dans le cas du système S-Ni (19). On pouvait conclure à une adsorption en site et au caractère covalent prépondérant de la liaison soufre-métal. Les mesures du travail de sortie confirmaient cette dernière conclusion (20). On pouvait en conséquence admettre en contradiction avec le modèle compact une distance minimale entre atomes de soufre en position de plus proches voisins, beaucoup plus courte que le diamètre de l'ion sulfure S^{2-} . Enfin, de nombreux modèles de structure compacte ne reflétaient que de façon très imparfaite la symétrie du substrat. Dans ces modèles et pour des mailles de coïncidence relativement grandes, seul un nombre restreint d'atomes adsorbés étaient situés dans les sites du substrat, en général ceux situés au sommet de la maille de coïncidence. La possibilité pour le soufre de se localiser dans des positions très diverses paraissait difficilement compatible avec la notion chimique de coordinence transposée au 2D.

Sur la base des considérations précédentes, une alternative au modèle compact a été proposée (21). Comme précédemment l'interprétation des diagrammes était uniquement basée sur les données d'ordre purement géométrique et était valable pour les diagrammes caractérisés par une maille de coïncidence bien définie. Elle reposait sur les hypothèses suivantes :

- 1) Les atomes adsorbés se trouvent tous situés sur un seul type de site du substrat métallique, généralement sur les sites de plus haute coordinence.
- 2) Parmi tous les arrangements possibles le plus probable est celui qui possède la symétrie la plus élevée compatible avec la concentration mesurée. Il appartient nécessairement à l'un des 17 groupes d'espace bidimensionnels avec pour conséquence un nombre très limité de nombre de coordinence.

II.2. Série de composés $\text{Fe}_{2n-2}\text{S}_n$ obtenus sur la face (100) du Fer (14)

On considère ici que le substrat reste rigide, c'est-à-dire que les atomes du métal ne subissent pas de déplacements appréciables induits par l'adsorption. Les modèles proposés sont visibles sur la fig. 17. Précisons quelques particularités concernant leur mode d'obtention. Ils succèdent à une structure $c(2 \times 2)$ dont la résolution est très simple si l'on suppose l'occupation régulière d'un site quaternaire sur deux. Chacun de ces composés peut être défini comme l'ensemble formé par les atomes de soufre et les atomes du métal qui sont directement en interaction avec ceux-ci. Le rapport entre ces deux types d'atomes définit ce que nous avons convenu d'appeler la stoechiométrie du composé 2D. D'après ce critère la $c(2 \times 2)$ correspond à la formule Fe_2S . On voit sur la figure que chaque composé peut suivant les modèles proposés se décrire au moyen de deux motifs : chaînes simples et chaînes zig-zag dont la proportion est variable suivant la concentration et correspond à la formule globale $\text{Fe}_{2n-2}\text{S}_n$.

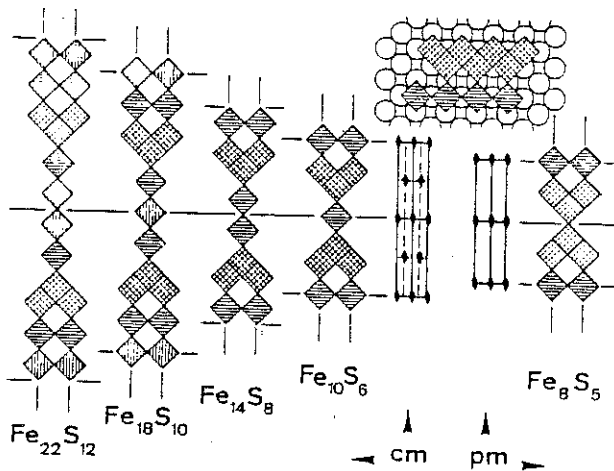


Fig. 17 - Modèles de haute symétrie proposés pour la série des composés 2D : $\text{Fe}_{2n-2}\text{S}_n$ formés sur la face (100) du fer.

En grisé : sites occupés par le soufre.

En haut et à droite : motifs structuraux posés sur le substrat métallique.

Pour respecter la symétrie du substrat il existe deux domaines qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 90° autour de la normale à l'échantillon. Tous ces composés sauf le dernier correspondent au groupe d'espace 2D très symétrique cmm . Ils peuvent être également considérés comme formés par des domaines $c(2 \times 2)$ séparés par des parois périodiques d'antiphases pleines. Ce sont elles qui donnent lieu aux chaînes zig-zag.

II.3. Système Platine (110) - Soufre (22)

Les figures 18 et 19 résument l'ensemble des résultats concernant ce système basé sur les résultats expérimentaux antérieurs et réexaminés récemment par Berthier, Oudar et Huber. Précisons que toutes ces structures sauf la dernière $p(4 \times 4)$ ont été également observées par d'autres auteurs dans des domaines de concentration comparables. On constate que chaque structure peut être décrite par un arrangement périodique de lacunes ou par des séquences de rangées de sites avec des taux d'occupation variables. On voit également que les différents composés présentent des écarts plus ou moins importants à la stoechiométrie. Ces écarts peuvent être appréciés d'après l'étendue du domaine de concentration en soufre pour lequel leur diagramme caractéristique est observable.

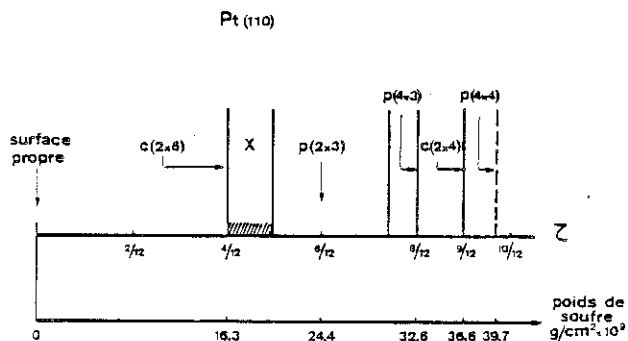


Fig. 18 - Domaine d'observation des différentes structures en fonction de la concentration en soufre pour le système S-Pt (110).

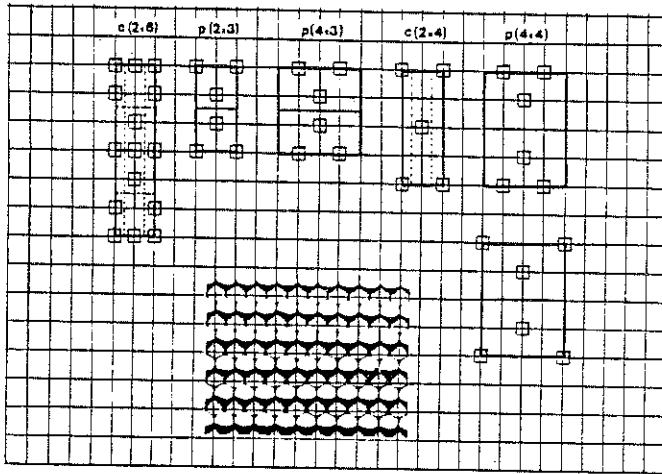


Fig. 19 - Modèles de haute symétrie proposés pour le système S-Pt (110), décrits en terme d'arrangement périodique des lacunes (carrés vides).

D'une manière générale la plupart de ces composés sont sous-stoechiométriques, les écarts pouvant s'interpréter comme dûs à des lacunes non ordonnées. La structure $p(2 \times 3)$ fait exception à la règle puisqu'elle peut être aussi bien sur-stoechiométrique que sous-stoechiométrique. On remarque que cette structure est la seule qui possède un arrangement identique pour les atomes adsorbés et les lacunes (taux de recouvrement $1/2$). A partir d'un tel arrangement, la présence de lacunes ou d'atomes répartis de façon désordonnée peut rendre compte des deux types d'écarts à la stoechiométrie.

Le même type d'interprétation peut s'appliquer également dans le cas d'un non métal sur un métal à condition d'avoir une connaissance précise de la concentration superficielle.

III - MODELES AVEC ANTIPHASES - STRUCTURES DE DESORDRE

Dans de nombreux systèmes non métal-métal ou métal-métal, le diagramme LEED n'est plus caractérisé par une maille de coïncidence bien définie. De nombreux auteurs ont néanmoins interprété de tels diagrammes en imaginant l'existence d'une maille de coïncidence parfois très grande sans justifier le fait que dans ce type d'interprétation l'absence dans le spectre d'un grand nombre de taches de diffraction reste inexplicée. De tels diagrammes présentent de nombreux points communs avec les diagrammes caractéristiques des structures de désordre fréquemment observées en 3D (diagrammes avec satellites, taches floues, traînées de diffusion ...). Ces analogies ont conduit récemment M. Huber (24) à proposer un modèle de structure 2D basé sur l'existence d'antiphases périodiques ou non.

La notion d'antiphases pour expliquer certains diagrammes LEED a déjà été envisagée antérieurement. Cependant la plupart des auteurs se sont heurtés au manque de données expérimentales et n'ont pu de ce fait proposer des modèles précis de structure.

Le système S-Cu (110) se prêtait particulièrement bien à ce type d'interprétation car on disposait des données expérimentales établies antérieurement par J.L. Domange (13) qui montraient une corrélation très précise entre les diagrammes LEED observés et les concentrations en soufre mesurées par la méthode radiochimique.

D'après l'interprétation en modèle compact présenté plus haut (voir fig. 16) un écart systématique entre la concentration théorique déduite du modèle et la concentration réelle mesurée était observé ; ce qui démontrait clairement les insuffisances de ce modèle. Donnons quelques indications sur l'allure générale des diagrammes LEED. Ceux-ci étaient essentiellement caractérisés par un éclatement en deux taches de la tache caractéristique de la structure $c(2 \times 2)$. La distance entre ces deux taches était continuellement variable suivant l'azimut $|110|$ en fonction de la concentration en soufre. Le domaine de concentration était jalonné par l'apparition de mailles de coïncidence, chacune d'entre elles apparaissant à une concentration en soufre bien déterminée. Chaque diagramme de diffraction à maille de coïncidence correspond à une structure qui peut être décrite en termes de domaines $c(2 \times 2)$ séparés par des frontières d'antiphases.

A titre d'exemple nous avons représenté sur la fig. 20, 6 modèles structuraux susceptibles d'apparaître aux concentrations indiquées. Pour chaque maille deux modèles, l'un à frontières d'antiphases pleines, l'autre à frontière d'antiphases demi pleines, sont visibles. La concentration mesurée est intermédiaire entre celle de ces deux modèles. On peut admettre en conséquence que la réalité correspond à un état intermédiaire entre les deux structures représentées.

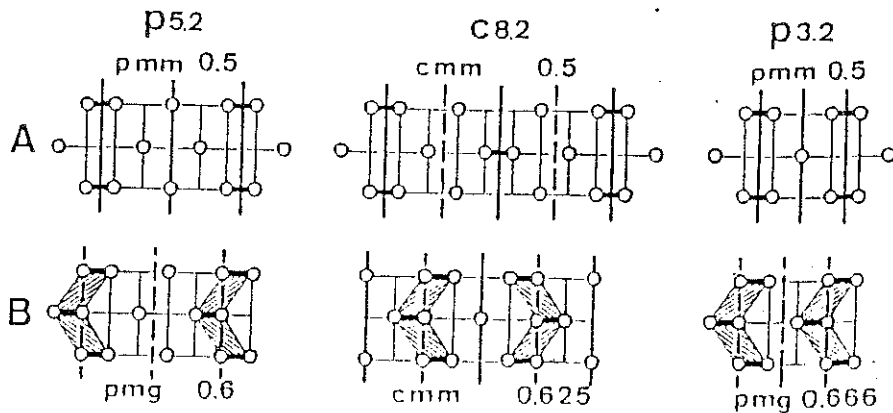


Fig. 20 - Modèles de haute symétrie proposés pour le soufre adsorbé, à différentes concentrations, sur le cuivre (110). Les cercles vides représentent les sites occupés par le soufre.

Des considérations basées sur la symétrie montrent que le passage d'une structure ordonnée à la suivante ne peut se faire que par l'intermédiaire de structures de désordre. Dans tous les cas la distance entre frontières d'antiphases, périodiques ou non, leur forme, leur remplissage, dépendent étroitement de la concentration en soufre adsorbé. Compte tenu de cette concentration, les modèles dérivés des structures ordonnées conduisent à des modulations qui sont totalement en accord avec la géométrie des spectres observés et qualitativement en accord avec l'intensité des taches supplémentaires. D'autres systèmes S-Ni(110), S-Pd(110) qui sont caractérisés par des diagrammes présentant d'étroites similitudes avec ceux du

système S-Cu (110) peuvent être analysés de façon analogue. Un tel type d'interprétation permet notamment d'expliquer l'apparition à première vue surprenante de deux diagrammes identiques (si l'on fait abstraction des différences d'intensités) à des concentrations nettement différentes. Un tel cas, observé dans le système S-Pd (110), s'explique aisément si l'on admet l'existence de deux structures ayant pour les frontières d'antiphases la même périodicité mais des remplissages en soufre différents.

IV - APPLICATIONS A LA CATALYSE HETEROGENE

Empoisonnement du Pt par le soufre lors de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en dioxyde.

Il paraît intéressant de rapprocher les résultats d'ordre structural que nous venons de décrire au paragraphe précédent des conclusions d'une étude très complète réalisée par Bonzel et Ku (25) concernant l'oxydation du monoxyde de carbone sur la même face du platine préalablement contaminée par des concentrations variables en soufre (fig. 21).

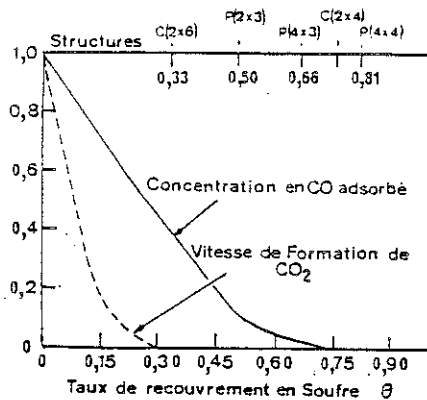


Fig. 21 - Influence du soufre adsorbé sur la vitesse de formation de CO_2 et sur la concentration en CO adsorbé sur une surface de platine d'orientation (110).

On constate qu'il existe un taux de recouvrement critique en soufre estimé à environ 0,3 au-delà duquel la présence de soufre adsorbé inhibe totalement l'oxydation de CO.

Les auteurs de ce travail expliquent cette inhibition par l'impossibilité pour l'oxygène de se fixer à une vitesse appréciable sur une surface ainsi contaminée. Cette hypothèse est confirmée par le fait que pour cette concentration critique en soufre, l'oxydation de cet élément est également considérablement ralentie. A la température de ces expériences (260°C) et

pour la teneur critique où l'inhibition est totale, le soufre est immobile et engagé dans la structure $c(2 \times 6)$ quasi complète. On peut donc conclure à l'absence dans une telle structure de sites favorables à la dissociation de l'oxygène moléculaire. Si l'on se réfère au modèle proposé pour cette structure un tel site pourrait être l'ensemble constitué par deux atomes de métal les plus superficiels en position de plus proches voisins et ne partageant aucune liaison avec un atome de soufre adsorbé. Un tel site apparaît dès que la structure $c(2 \times 6)$ se trouve sous-stoechiométrique ou tout en restant stoechiométrique, ne recouvre qu'une partie de la surface.

Les modèles de structures proposés permettent également de faire des spéculations sur la nature des sites adaptés à l'adsorption de CO éventuellement présents sur une surface partiellement contaminée en soufre. La courbe relative à l'adsorption de CO seul (Fig. 21) établie par Bonzel et Ku montre que cette adsorption est possible sur la structure $c(2 \times 6)$ et la structure $p(2 \times 3)$ mais pratiquement inexistante sur la structure $p(4 \times 3)$.

Dans la structure $p(2 \times 3)$ le site d'adsorption apparemment le plus favorable pour CO est celui qui se trouve situé entre les deux lacunes les plus proches c'est-à-dire au centre de la maille de coïncidence. La molécule se trouve alors liée par le carbone en position pontée sur deux atomes de platine, position généralement considérée comme particulièrement bien adaptée à la liaison métal-CO. Un tel site existe également dans la structure $p(4 \times 3)$. Cependant dans cette dernière structure les atomes de soufre adsorbés au voisinage immédiat d'un tel site potentiel, atomes situés à l'intérieur de la maille de coïncidence, peuvent se déplacer horizontalement tout en respectant la symétrie. Une telle relaxation s'effectuant vraisemblablement en direction de la lacune, est de nature à expliquer l'inhibition presque totale de ces sites à l'égard de l'adsorption de CO. Dans la structure $p(2 \times 3)$ où tous les atomes de soufre se trouvent sur des miroirs une telle relaxation est par contre impossible.

BIBLIOGRAPHIE COURS J. OUDAR

- 1 - E.D. Hondros and D. McLean, Surface Phenomena of Metals - S.C.I. Monograph n° 28 (1967) 39.
- 2 - R.H. Fowler and E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics Cambridge University Press (1969) 429.
- 3 - P. Kozakevitch, Liquids-Structure-Properties-Solid interactions - Elsevier Amsterdam (1965) 243.
- 4 - E.D. Hondros, Proc. Roy. Soc. A 286 (1965) 475.
- 5 - J.C. Tracy, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2736
H. Conrad, G. Ertl, J. Koch and E.E. Latta, Surface Sci. 43 (1974) 462.
- 6 - K. Kristmann, O. Shober, G. Ertl and M. Neumann, J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528.
- 7 - J. Bénard, J. Oudar and F. Cabane-Brouty, Surface Sci. 3 (1965) 359.
- 8 - R. Rousseau, P. Delescluze, F. Delamare, N. Barbouth and J. Oudar, Surface Technology 7 (1978) 91.
- 9 - M. Eizenbeab and J.M. Blakely, Surface Sci. 82 (1979) 228.
- 10 - J.C. Shelton, M.R. Patil and J.M. Blakely, Surface Sci. 43 (1974) 493.
- 11 - H.J. Grabke, G. Tauber and H. Viefmans, Scripta Met. 9 (1975) 1181.
- 12 - J. Oudar, Metaux Corrosion, 424 (1960) 397.
N. Barbouth and J. Oudar, Scripta Met. 6 (1972) 371.
- 13 - J.L. Domange and J. Oudar, Surface Sci. 11 (1968) 124.
- 14 - J. Oudar and E. Margot, Coll. Int. CNRS n° 187 - Paris Ed. du CNRS (1970) 123.
- 15 - M. Perdereau and J. Oudar, Surface Sci. 20 (1970) 80.
- 16 - Y. Berthier, M. Perdereau and J. Oudar, Surface Sci. 36 (1973) 225.
- 17 - M. Kostelitz, J.L. Domange and J. Oudar, Surface Sci. 4 (1973) 431.
- 18 - T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 751.
- 19 - J.E. Demuth, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1182.
- 20 - J.E. Demuth and T.N. Rhodin, Surface Sci. 45 (1974) 249.

- 21 - M. Huber and J. Oudar, Surface Sci. 47 (1975) 605.
- 22 - Y. Berthier, J. Oudar and M. Huber, Surface Sci. 65 (1977) 361.
- 23 - J.P. Bibérian and M. Huber, Surface Sci. 55 (1976) 259.
- 24 - M. Huber, Proceedings of 4^{cd} Icoss and 3^{cd} Ecoss, Cannes (1980) 663.
- 25 - H.P. Bonzel and R. Ku, J. Chem. Phys. 59 (1973) 1641.

CHAPITRE VII

LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE ET L'ÉCHANGE D'IONS

par R. WEY

LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE ET L'ECHANGE D'IONS

R. WEY

I. INTRODUCTION

L'apparition de charges électriques à la surface de séparation de deux phases est un phénomène très commun.

Lorsqu'on casse un cristal ionique, les ions situés en surface ont perdu certains de leurs voisins et des charges positives (et négatives) sont ainsi créées. Si ce phénomène a lieu dans un milieu contenant des ions, la charge des surfaces attire des ions en vue de la compenser. On est alors en présence de deux surfaces de charges antagonistes ; c'est la double couche électrique. Citons comme exemple les argiles du type kaolin dont les charges négatives dues à la rupture du réseau sont compensées par des cations provenant de la solution aqueuse environnante.

On observe également la formation d'une double couche électrique en plongeant un métal peu noble dans une solution aqueuse. Le métal émet des cations en solution et sa surface se charge négativement. Le potentiel du métal est fixé par la loi de Nernst

$$\psi = \psi_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} (M^{n+})$$

avec

R	constante des gaz parfaits
T	température absolue
n	valence de l'ion
F	le Faraday (96500 C)
()	l'activité de l'ion

La double couche électrique joue donc un grand rôle en électrochimie. Retenons la distinction entre

- double couche à potentiel constant (lié à l'émission d'ion, loi de Nernst)
- et - double couche à charge constante (liée au nombre de défauts électriques portés par le solide)

Imaginons une surface de séparation des plus simples : un plan. Dans la plupart des exemples, on peut toujours agrandir démesurément la particule solide et assimiler un élément de la surface de séparation à un plan. Trois modèles de double couche ont été successivement proposés.

<u>1° Modèle de v. Helmholtz</u>	-	+	
	-	+	ou double couche rigide ;
	-	+	les ions de compensation sont
	-	+	uniformément distants de la
	-	+	surface chargée
	-	+	
	-	+	
	-	+	
Solide	-	+	
	-	+	Solution

C'est un condensateur plan dont la différence de potentiel entre les armatures est

$$\Delta\psi = \frac{\sigma d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{en S.I. rationalisé, v. Annexe I})$$

σ la densité superficielle de charge

d la distance entre les deux "armatures"

ϵ_r la constante diélectrique relative (sans dimension)

ϵ_0 la permittivité du vide (v. Annexe I.)

Ce modèle est trop simple : les ions de compensation sont soumis à l'agitation thermique de la solution et ne peuvent être alignés dans la solution. Si les ions étaient dans cette position rigide, il ne pourrait y avoir d'échange d'ions.

Mais vu sa simplicité, le modèle a été utilisé pour évaluer l'énergie d'un système contenant des ions de compensation d'une taille donnée.

2° Modèle de Gouy-Chapman - double couche diffuse.

Les ions de compensation étant soumis à l'agitation thermique ne sont plus localisés sur un plan parallèle à la surface du solide ; ils occupent un certain volume dans lequel leur nombre par unité de volume

	-	+		
	-		+	
	-	+		
	-			+
solide	-	+		
	-	+	solution	
	-			+
	-	+		
	-			+

Seuls sont représentés les ions excédentaires de compensation

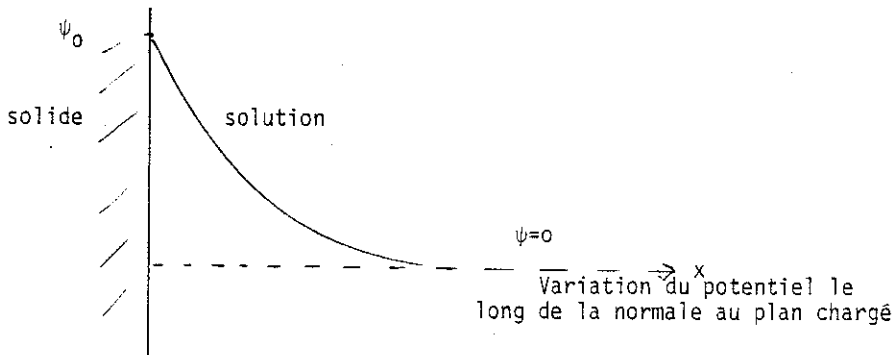
est supérieur à la moyenne c. à d. la répartition existant loin de la surface ; parallèlement les ions de même charge que celle portée par la paroi y sont moins fréquents. C'est un nuage ionique dont la densité est plus importante près de la surface ; elle décroît lorsqu'on s'éloigne de celle-ci. Cette distribution diffuse des charges au voisinage de la surface de séparation engendre une variation non linéaire du potentiel.

Le problème a pu être résolu en assimilant les ions à des points chargés (sans dimension). Ce modèle permet d'expliquer l'échangeabilité des ions : ils quittent la couche diffuse en étant remplacés par d'autres. Mais tous les ions porteurs de même charge vont jouer le même rôle. Ce modèle n'apporte de contribution que pour l'étude de l'échange d'ions mettant en jeu des ions de charges différentes.

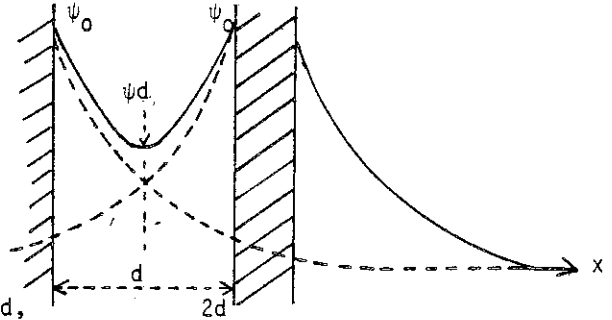
Dans ce modèle il faudra distinguer les surfaces à potentiel constant de celles à charge constante. Mais il faut aussi tenir compte de la dispersion de la phase solide. A l'état d'extrême dilution, on peut supposer que toutes les surfaces planes sont compensées par des charges compensatrices sans interaction entre les nuages, mais si les surfaces spécifiques sont grandes - cas des argiles du type montmorillonite - les doubles couches vont interférer.

A titre d'exemple

double couche diffuse sans interaction



double couche diffuse avec interaction
(2 plans parallèles)



deux plans distants de $2d$,

en pointillé les " ψ " sans interaction

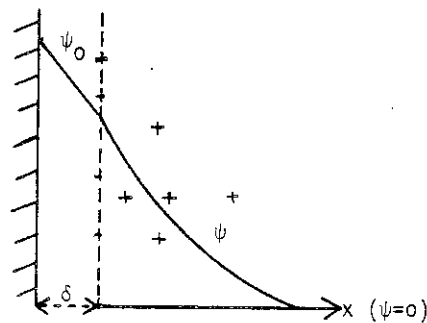
en plein la courbe chaînette donnant Ψ réel qui passe par un minimum au milieu des deux plans.

3° Modèle de Stern.

L'inconvénient majeur du modèle précédent réside dans l'accroissement trop important du nombre des ions de compensation près de la paroi, accroissement lié à l'absence de volume de ces ions.

Stern a imaginé un compromis entre le modèle 1 et le modèle 2. Il existe auprès de la paroi une couche rigide suivie d'un nuage diffus d'ions de compensation : aucun ion ne peut se trouver entre $x = 0$ et $x = \delta$ épaisseur de la couche de Stern.

Stern fait appel à un potentiel d'adsorption spécifique pour fixer la répartition des ions entre "immobiles" et mobiles. Ce modèle se prête difficilement à un calcul complet.



II. LA DOUBLE COUCHE DIFFUSE SANS INTERACTION (Gouy-Chapman)

II.1. Etablissement de l'équation de Poisson-Boltzmann

Nous supposons la surface chargée plane et porteuse de charge négative. La solution contient au voisinage de ce plan un excès de cations et un défaut d'anions par rapport à la concentration existant loin de ce plan.

On suppose que dans ce volume existe une distribution de charges électriques de densité cubique ρ (charges ponctuelles). En chaque endroit de ce volume s'applique l'équation de Poisson

$$\Delta \Psi = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{v. Annexe I.}$$

$$\rho = \sum_i n_i v_i e$$

n_i nombre d'ions d'espèces i par unité de volume
 v_i valence de l'ion i (positive ou négative)
 e charge de l'électron

On suppose aussi que la distribution des ions obéit à la loi de distribution de Boltzmann.

Dans un ensemble de molécules indépendantes (sans interaction) toutes n'ont pas la même énergie mais des énergies légèrement différentes (E_j). Si on associe une énergie E_j à une classe de molécules, alors le nombre de molécules d'une classe est défini par

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

Si le problème est dégénéré, si plusieurs états correspondent au même niveau énergétique, il faut tenir compte de son poids statistique g_j

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}}$$

la quantité au dénominateur est Z la fonction de partition
 N est le nombre total des molécules de l'ensemble

Souvent on souhaite connaître le rapport du nombre de particules dans deux états discrets d'énergie différente

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{g_0 e^{-E_0/kT}}$$

n_0 molécules dans l'état où l'énergie est E_0
 n_i molécules dans l'état où l'énergie est E_i

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-(E_i - E_0)/kT} \text{ en admettant que } g_i \text{ soit identique}$$

Dans notre problème, on souhaite déterminer l'excès (positif ou négatif) des ions près de la paroi, l'état de référence étant le nombre de ces ions loin de la paroi où $E = 0$. Quelle énergie E_j ? : l'énergie électrique c. à d. charge fois différence de potentiel, par rapport à l'état de référence où le potentiel $\Psi = 0$.

$$\text{Donc } E_j = v_i e \Psi \quad \text{et} \quad n_i = n_i^* \exp. (-v_i e \Psi / kT)$$

n_i nombre d'ions par unité de volume à l'endroit où règne le potentiel Ψ

n_i^* nombre d'ions par unité de volume loin de la paroi où $\Psi = 0$.

Dans le cas d'une surface chargée négativement, son potentiel Ψ est < 0 ; il doit y avoir un excès de cation et un déficit d'anion dans la double couche diffuse.

$$n_+ = n_+^* \exp. (-[+v_+] e [-\Psi] / kT)$$

$$n_- = n_-^* \exp. (-[-v_-] e [-\Psi] / kT)$$

ce que traduisent ces deux expressions.

Simplifions le problème en n'utilisant que des sels "symétriques" où valence de l'anion égale valence du cation

alors $v_+ = v_- = v$; $n_+^* = n_-^* = n$, en laissant à Ψ sa valeur algébrique

$$n_+ = n \exp (-v e \Psi / kT)$$

$$n_- = n \exp (+v e \Psi / kT)$$

$$\rho = v e (n_+ - n_-) = n v e [\exp.(-ve\Psi/kT) - \exp.(+ve\Psi/kT)]$$

$$\text{or } \frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{2} = \text{sh } \alpha \quad \rho = - 2 n v e \text{ sh } (ve\Psi/kT)$$

L'équation de Poisson dans un problème monodimensionnel (x est la distance à la paroi) devient

$$\Delta \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{2nve}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{ sh}(ve\Psi/kT)$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{2nve}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{ sh}(ve\Psi/kT) \quad (1)$$

Procédons, en suivant Verwey et Overbeek, à un changement de variable

$$y = \frac{ve\Psi}{kT} \quad \text{et } \xi = \kappa x \quad x = \xi/\kappa$$

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{ve}{kT} \frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) \quad \left(\frac{dx}{d\xi} = \frac{1}{\kappa}\right)$$

$$z = \frac{ve\Psi_0}{kT} \quad \text{pour } x = 0 \quad \kappa^2 = \frac{2ne^2v^2}{\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad \text{Remarquons que } y) \text{ et } \xi) \text{ sans dimensions}$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{d\xi}\right) = \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{dx} \frac{dx}{d\xi}\right)$$

κ est choisi de telle manière que toutes les constantes disparaissent dans l'expression finale (voir (2))

$$= \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{dx}\right) \cdot \frac{dx}{d\xi} + \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dx}{d\xi}\right) \frac{dy}{dx}$$

$$= \frac{d^2y}{dx^2} \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\xi} + \text{zéro}$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \frac{ve}{kT} \frac{d^2\Psi}{dx^2} \frac{1}{\kappa^2} = \frac{ve}{kT} \frac{2nve}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{2nv^2e^2} \text{ shy}$$

c. à d.

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \text{shy}$$

(2)

Remarque : Si Ψ très faible ($\text{sh}\alpha$ tend vers α pour α très petit)
l'équation (1) s'écrit :

$$\Delta\Psi = \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) = \frac{2nv^2e^2}{\epsilon_0\epsilon_r kT} \Psi = \kappa^2\Psi$$

qui sert de point de départ à la théorie de Debye-Hückel aboutissant aux calculs des coefficients d'activité des ions ; $1/\kappa$ est la grandeur caractéristique de Debye, l'épaisseur de la couche diffuse. Debye donne

κ^2 en cgs non rationalisé : il faut multiplier par

$$\left(\frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\epsilon} \right) \text{ ce qui donne } \kappa^2 = \frac{8\pi n v^2 e^2}{\epsilon kT}$$

II. 2. Solution de l'équation de Poisson Boltzmann dans le cas de la double couche diffuse sans interaction.

On reprend l'équation (2) $\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \text{sh} y$

on doit l'intégrer deux fois,

1ère intégration

- en multipliant de part et d'autre par $\frac{2dy}{d\xi}$

$$2 \frac{dy}{d\xi} \frac{d^2 y}{d\xi^2} = 2 \text{sh} y \left(\frac{dy}{d\xi} \right)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 = 2 \text{sh} y \frac{dy}{d\xi}$$

après intégration $\left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 = 2 \text{ch} y + C_1$

utilisons les conditions aux limites $x = \infty$ $\Psi = 0$ et $\left(\frac{d\Psi}{dx} \right) = 0$

c. à d. $\xi = \infty$ $y = 0$ et $\left(\frac{dy}{d\xi} \right) = 0$

c. à d. $0 = 2 \text{ch} 0 + C_1$; $\text{ch} y (\text{pour } y = 0) = 1$

$$C_1 = -2$$

d'où $\frac{dy}{d\xi} = -\sqrt{2\text{chy} - 2}$ on choisit le signe (-), car la pente de y en fonction de ξ est négative si y est utilisé avec sa valeur algébrique

$$\text{or } (\text{chy} - 1) = 2 \text{sh}^2 \frac{y}{2}$$

$$-\sqrt{2} \cdot \sqrt{\text{chy} - 1} = -\sqrt{2} \cdot \sqrt{2} \text{sh} \frac{y}{2} = -2 \text{sh} \frac{y}{2} \quad \boxed{\frac{dy}{d\xi} = -2 \text{sh} \frac{y}{2}} \quad (3)$$

pour revenir à Ψ et x : $\frac{d\Psi}{dx} = \frac{kT}{ve} \frac{dy}{dx} = \frac{kT}{ve} \frac{dy}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = -\frac{\kappa kT}{ve} 2 \text{sh} \frac{y}{2}$

$$\boxed{\frac{d\Psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\kappa kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \text{sh} \frac{y}{2}} \quad (4)$$

2ème intégration

Reprenons l'équation (3) et faisons apparaître $e^{y/2}$ et $e^{-y/2}$

$$\frac{dy}{d\xi} = -(e^{y/2} - e^{-y/2}) \text{ en séparant les variables}$$

$$\frac{dy}{e^{y/2} - e^{-y/2}} = -d\xi$$

posons $e^{y/2} = a$

alors $da = \frac{1}{2} e^{y/2} dy$

$$\frac{\frac{1}{2} e^{y/2} dy}{\frac{1}{2} e^{y/2} (e^{y/2} - e^{-y/2})} = \frac{2da}{(a^2 - 1)} = \frac{da}{a-1} - \frac{da}{a+1} = -d\xi$$

$$d\text{Log}(a-1) - d\text{Log}(a+1) = -d\xi$$

d'où $\text{Log} \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = -\xi + C_2$ les conditions aux limites sont
 $\xi = 0 \quad y = z$

$\text{Log} \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = -\xi + \text{Log} \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1}$ posons $\frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1} = \gamma$ une constante.

$$\frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = e^{-\xi} \gamma$$

d'où $e^{y/2} = \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}}$

$$y = 2 \text{Log} \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}} \quad (5a)$$

(5)
$$e^{y/2} = \frac{e^{z/2} + 1 + (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}}{e^{z/2} + 1 - (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}} \quad y = 2 \text{Log} \frac{e^{z/2} + 1 + (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}}{e^{z/2} + 1 - (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}}$$

Influence de la valence(v) des ions et des concentrations

→ z est proportionnel à Ψ_0 une constante pour chaque cas,

$\frac{ve}{kT}$ est la constante de proportionalité où intervient v la valence des ions ; de même v intervient dans y lié à Ψ par la même relation.

→ $\xi = \kappa x = \sqrt{\frac{2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \cdot \sqrt{n} \cdot v \cdot x$ v intervient une seconde fois ; c'est ici que la concentration intervient : pour ξ donné $x \sqrt{n}$ est constant

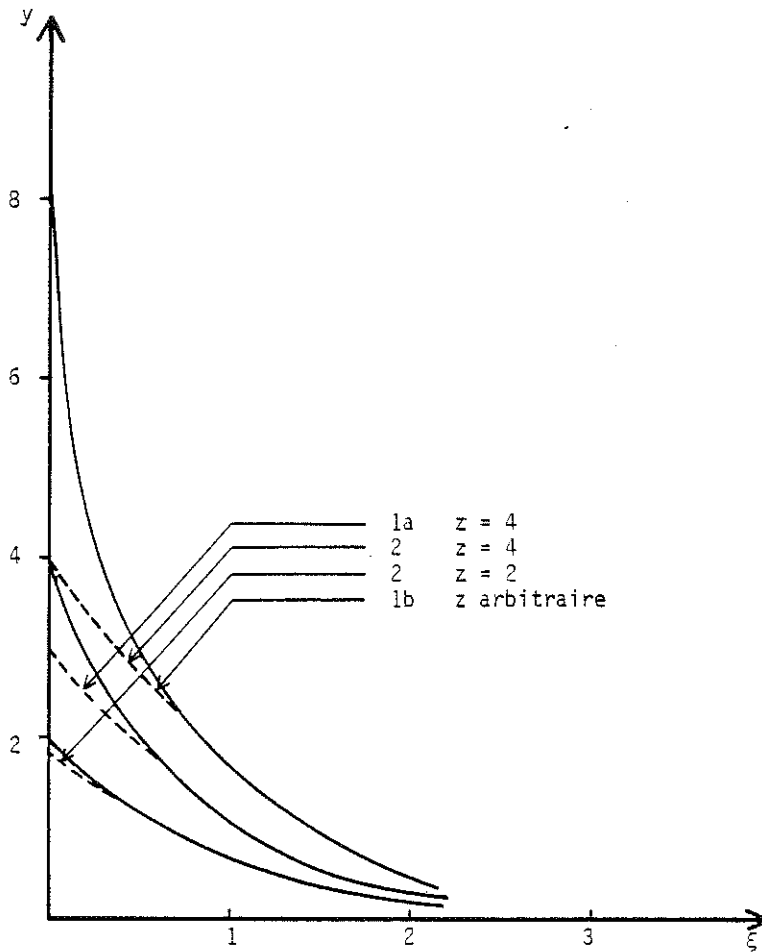
Formules d'approximation.

Partons de 5a $y = 2 \text{Log} \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}}$ avec $\gamma = \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1}$

1. z quelconque $\xi \gg 1$

$$y = 2 \text{Log} (1 + 2 \gamma e^{-\xi}) = \underline{4\gamma e^{-\xi}} \text{ v. planche } 1n^{\circ}1a$$

Planche 1.
Formules d'approximation
(courbes en tirets)



2. $\xi \gg 1$ et $z \ll 1$

$$\gamma = \frac{1 + z/2 - 1}{1 + z/2 + 1} = \frac{z}{2} \left(\frac{1}{2 + z/2} \right) \sim \frac{z}{4}$$

$$y = ze^{-\xi} \quad \text{v. planche 1. n°2}$$

(aussi valable pour ξ quelconque)

- c'est aussi l'approximation de Debye-Hückel
- $1/\kappa$ est ici la valeur de x pour laquelle x est centre de gravité de $e^{-\kappa x}$; $1/\kappa$ est une estimation de la largeur de la double couche

3. $\xi \gg 1$ et $z \gg 1$ $\gamma \rightarrow 1$

$$y = 4e^{-\xi} \quad \text{v. planche 1 n° 1b}$$

4. Pour z très petit, en partant de 5 on trouve

$$\underline{y = z - e^{z/2} \xi} \quad \text{donne la pente à l'origine}$$

fait double emploi avec (4)p.9 $\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\sqrt{\frac{8n\kappa T}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \text{ sh } z/2$

Avec les calculatrices de poche toutes ces approximations perdent leur utilité, car on peut se représenter la courbe $\psi = f(x)$ facilement.

II.3 Charge totale de la double couche : la charge superficielle d'une unité de surface ou (-) la charge de la double couche de section unité et allant de $x = 0$ à $x = \infty$

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad \text{et} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{v p. 5})$$

$$\sigma = + \epsilon_0 \epsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_0^{\infty} = - \epsilon_0 \epsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} \quad (\text{v p. 9}) \quad \text{pour } \begin{matrix} x = 0 \\ y = z \end{matrix} \quad (\text{p.7 ou 10})$$

$$\sigma = + \sqrt{8n\epsilon_0 \epsilon_r kT} \text{ sh } \frac{z}{2}$$

le signe sera (-)
(6) s'il s'agit de charges négatives portées par la paroi

Dans les problèmes d'échange d'ions- σ est fixé par les défauts "électriques" du réseau - z va varier en fonction de n la "concentration" (z décroît si n croît)

$$z = 2 \operatorname{arg sh} \frac{\sigma}{\sqrt{8n \epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad (7)$$

II.4. Distribution des charges.

$$(v.p.6) \quad \begin{cases} n_+ = n e^{+y} \\ n_- = n e^{-y} \end{cases} \quad (8) \text{ en remplaçant } \frac{ve\psi}{kT} \text{ par } y \text{ et se rappelant que } \psi < 0$$

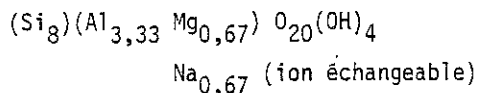
$$\text{pour } x = 0 \quad n_+ = n e^z \quad \text{pour } x = \infty \quad n_+ = n$$

$$n_- = n e^{-z} \quad \text{loin de la paroi } n_- = n$$

la décroissance de n_+ en fonction de x est plus forte que celle de y la croissance de n_- est faible, elle va d'une concentration à peu près nulle vers n .

II.5. Exemple

Soit une montmorillonite sodique



La maille bidimensionnelle de chaque feuillet a les paramètres $a_0 = 5,15 \text{ \AA}$ $b_0 = 8,9 \text{ \AA}$. Le poids moléculaire d'une maille est 734 grammes, ce qui permet de calculer la capacité d'échange d'ion.

$$\sigma, (\text{la charge en S.I.}) = \frac{0,67 \times 1,602 \cdot 10^{-19}}{2 \times 5,15 \times 8,9 \times (10^{-10})^2} = 1,17 \cdot 10^{-1} \text{ C/m}^2$$

Le facteur 2 correspond aux deux faces du feuillet, elles sont toutes les 2 accessibles à l'échange.

Le potentiel de la surface ψ est proportionnel à z et cette valeur dépend de σ selon (7)(ci-dessus).

en unités S.I.

$$\sigma \quad \text{C (coulomb) m}^{-2}$$

$$\epsilon_0 \quad \text{la permittivité du vide} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$$

$$\epsilon_r = 80 \text{ (sans dimensions) si le solvant est de l'eau}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

n = nombre d'ions par m^3 , si on utilise les concentrations habituelles, c , molg. par l.

$$n = c \cdot N \cdot 10^3$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

D'autre part $\psi_0 = \frac{kT}{ze}$ z c.à d. $\psi_0 = 25,8 z$ en mV

On peut réécrire (7) $z = 2 \operatorname{argsh} \frac{B}{\sqrt{C}}$ et établir le tableau

C	B/ \sqrt{C}	Z/2	Z	- ψ_0 en mV	
				v=1	v=2
10^{-5}	311,3	6,434	12,86	332	166
10^{-3}	31,13	4,13	8,25	213	106,7
10^{-1}	3,113	1,853	3,70	95,6	47,8

A l'aide de l'équation (5) (p.10) on calcule y en fonction de x d'où ψ en fonction de x pour les 2 premières concentrations en sels monovalents ($v = 1$) et divalents ($v = 2$) (v. planches 2, 3)

On évalue aussi la distribution des charges selon (8) (p. 12) en substituant

$$C_+, C_-, C \quad \text{à} \quad n_+, n_-, n.$$

La charge de la montmorillonite est essentiellement compensée par des cations ; mais les anions ne jouent pas un rôle négligeable. Comparez les surfaces comprises entre les courbes $C_+ = c \cdot e^{\pm y}$ et C . La proportion des charges compensées par la répulsion des anions (adsorption négative) croît avec la concentration en sel.

Ceci peut avoir une incidence sur la détermination de la capacité d'échange de cations.

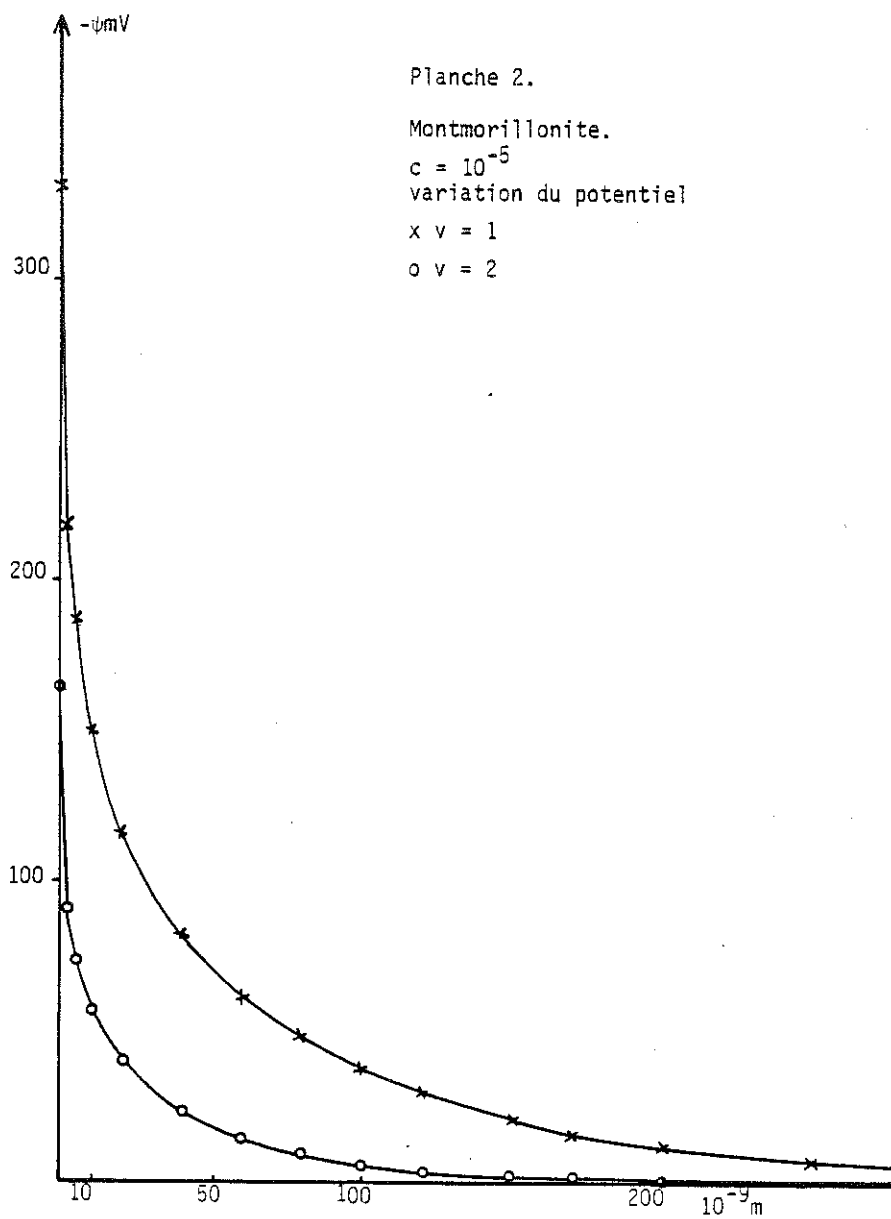
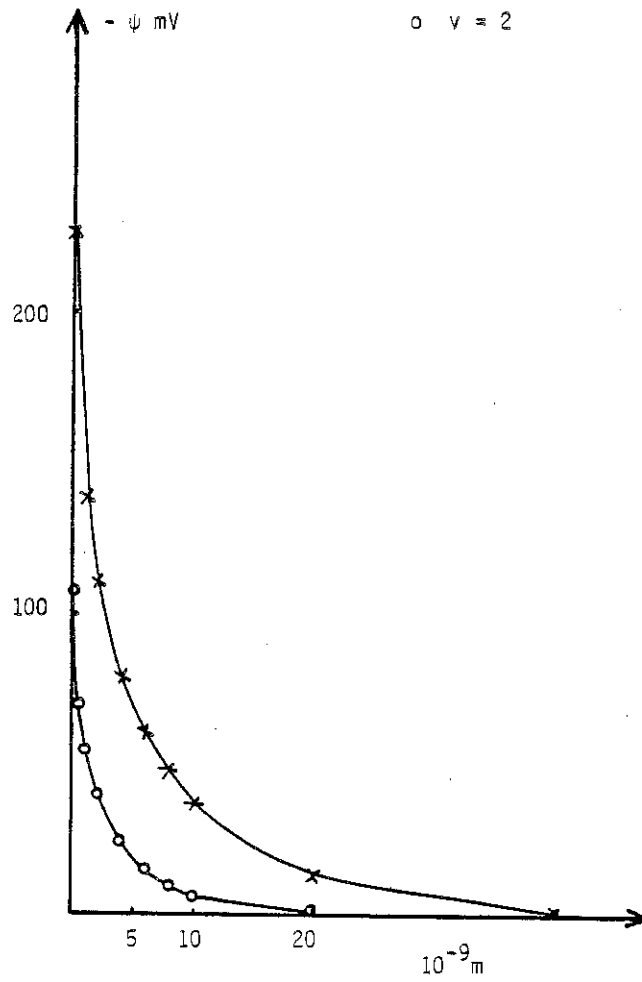


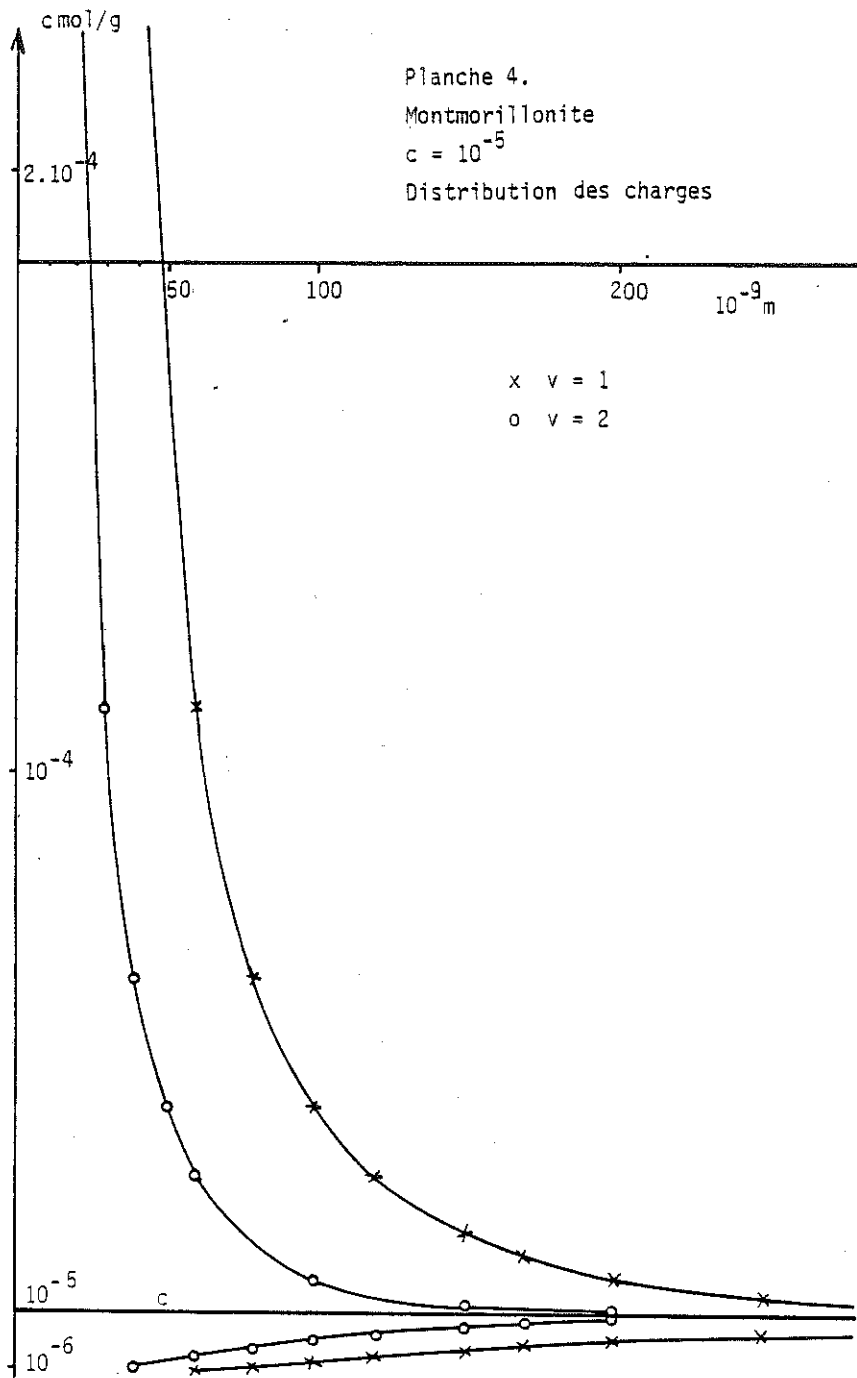
Planche 3.

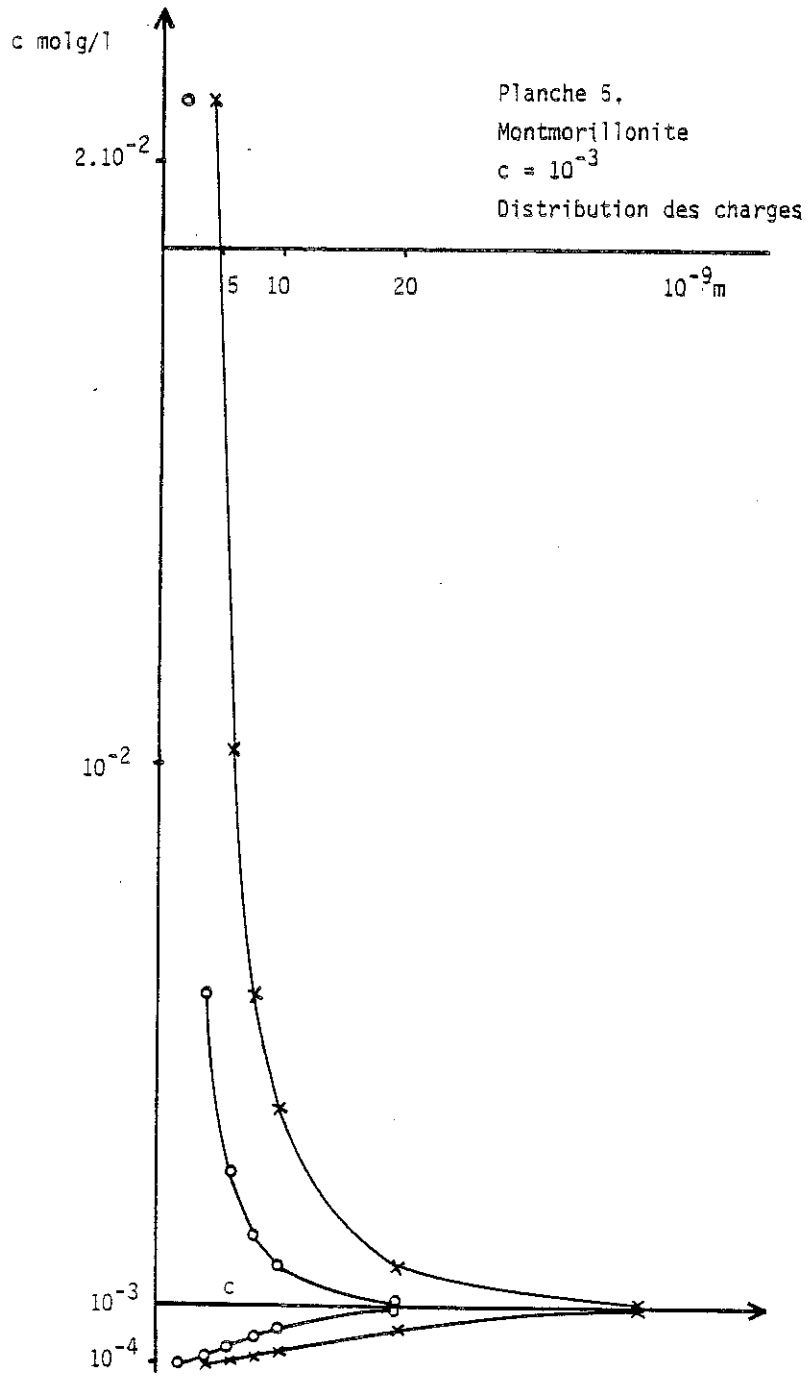
Montmorillonite

 $c = 10^{-3}$

Variation du potentiel

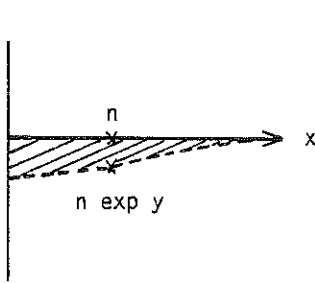
x $v = 1$ o $v = 2$ 





II.6. Evaluation du rapport $\frac{\sigma_-}{\sigma}$: de l'adsorption négative (σ_-) par rapport à la charge totale (σ).

Il faut calculer σ_- , σ étant connu v.6 p.11 ou fixé par les défauts "électriques" du matériau



$$\sigma_- = - \int_0^{\infty} (\rho_-) dx$$

σ_- c'est la surface hachurée ;
pour chaque valeur de x

$$\rho_- = (-n - (-n \cdot \exp \cdot y)) \cdot e \cdot v$$

et en laissant à y sa valeur algébrique

$$\rho_- = n e v (e^y - 1)$$

$$\sigma_- = -nev \int_0^{\infty} (e^y - 1) dx \quad \text{qu'on transforme en expression homogène en } y$$

$$\sigma_- = -nev \int_0^{\infty} (e^y - 1) \left(\frac{dx}{dy}\right) dy \quad \text{mais } \frac{dx}{dy} = \frac{dx}{d\xi} \frac{d\xi}{dy}$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{1}{\kappa} \quad (\text{v.p.7}) \quad \frac{d\xi}{dy} = \frac{1}{-2 \operatorname{sh} y/2} \quad (3) \quad \text{v p.9}$$

$$\sigma_- = + \frac{nev}{\kappa} \int_0^{\infty} \frac{e^y - 1}{e^{y/2} - e^{-y/2}} dy = + \frac{nev}{\kappa} \int_0^{\infty} e^{y/2} \left(\frac{e^{y/2} - e^{-y/2}}{e^{y/2} - e^{-y/2}} \right) dy$$

$$\sigma_- = + \frac{nev}{\kappa} \left[2e^{y/2} \right]_0^{\infty} = - \frac{2nev}{\kappa} [e^{z/2} - 1] \quad \kappa = \sqrt{\frac{2ne^2 v^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}}$$

$$\sigma_- = - \sqrt{2n \epsilon_0 \epsilon_r kT} (e^{z/2} - 1)$$

Rappelons que la charge totale est selon (6) p. 11

$$\sigma = - \sqrt{8n \epsilon_0 \epsilon_r kT} \operatorname{sh} z/2$$

$$\sigma = - \sqrt{2n \epsilon_0 \epsilon_r kT} 2 \operatorname{sh} z/2$$

$$\frac{\sigma_-}{\sigma} = \frac{e^{z/2} - 1}{2 \operatorname{sh} z/2} \quad \text{Ce rapport ne dépend plus du solvant } (\epsilon_r \text{ a disparu})$$

Pour l'exemple de la montmorillonite calculé précédemment, on trouve :

C_1	$z/2$	$e^{z/2}$	$e^{z/2} - 1$	$\operatorname{sh} z/2$	$2 \operatorname{sh} z/2$	σ_-/σ
10^{-5}	-6,434	0,001612	-0,9983	-311,30	-622,6	$1,60 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	-4,13	$1,606 \cdot 10^{-2}$	-0,9833	-31,13	-62,26	$1,58 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	-1,853	$1,567 \cdot 10^{-1}$	-0,843	-3,13	-6,226	$1,35 \cdot 10^{-1}$

La part des anions repoussés loin de la paroi s'accroît avec la concentration. En solution décimolaire l'erreur commise sur la capacité d'échange de cation dépasse 10 % si on ne compte que les cations échangeables comme compensant la charge portée par le matériau.

III. LA DOUBLE COUCHE DIFFUSE AVEC INTERACTION

L'équation de Poisson Boltzmann est inchangée (v (1) p.6)

$$\text{ou } y = f(\xi) \quad (\text{v (2) p.7})$$

après lère intégration on obtient (v p.8)

$$\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 = 2 \operatorname{ch} y + C_1'$$

les conditions aux limites sont (voir dessin)

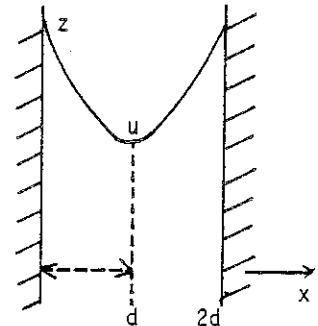
$$\text{pour } x = d \quad \frac{dy}{d\xi} = 0 \quad \text{et } y = u$$

$$0 = 2 \operatorname{ch} u + C_1'$$

$$\text{d'où } \left(\frac{dy}{d\xi}\right) = - \sqrt{2 \operatorname{ch} y - 2 \operatorname{ch} u} \quad \text{Remarque concernant le signe v.p.9}$$

D'où la charge portée par la paroi : (v. p. 11)

$$\sigma = -\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = + \sqrt{2n\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sqrt{2 \operatorname{ch} z - 2 \operatorname{ch} u} \quad (9)$$



Il reste à intégrer

$$\int_z^u \frac{dy}{\sqrt{2chy - 2chu}} = - \int_0^{\kappa} d\xi = - \kappa d \quad (10)$$

L'intégrale de gauche peut être transformée en intégrale elliptique évaluable à l'aide de tables. (v. Annexe II)

Cette transformation se fait selon Verwey et Overbeek (p.69) selon la méthode suivante :

On met d'abord l'intégrale sous une forme générale (notation de Jahnke-Emde)

$$F(k, \varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi}} = \int_0^{\varphi} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi}}$$

Dans ce but on pose

$$e^{-u} = k = \sin \alpha \text{ et } e^{-y} = \sin \alpha \sin^2 \psi$$

En différentiant la dernière formule, on obtient

$$e^{-y} dy = - 2 \sin \alpha \sin \psi \cos \psi d\psi = \sin \alpha \sin^2 \psi dy$$

d'où

$$dy = - \frac{2d\psi}{\operatorname{tg} \psi}$$

Nous avons en plus les conditions aux limites :

pour $y = u$ $\sin^2 \psi = 1$, et $\psi = \pi/2$,

pour $y = z$ $\sin^2 \psi = \exp [-(z-u)]$ et

$$\psi = \arcsin \exp [-(z-u)/2]$$

d'où

$$\kappa d = \int_u^z \frac{dy}{\sqrt{2chy - 2chu}}$$

Posons $B = \text{arc sin exp } |-(z-u)/2|$

$$= - \int_B^{\pi/2} \frac{-2 d\psi}{\left\{ \frac{1}{\sin \alpha} \left(\frac{1}{\sin^2 \psi} - 1 \right) + \sin \alpha (\sin^2 \psi - 1) \right\}^{1/2}}$$

$$= \int_B^{\pi/2} \left(\frac{2 d\psi}{\frac{1}{\sqrt{\sin \alpha}} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi}} \right)$$

$$= 2e^{-\frac{u}{2}} \int_B^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi}}$$

$$\kappa d = 2 \exp(-u/2) \left[F(\exp(-u), \pi/2) - F(\exp(-u), B) \right] \quad (11)$$

D'après ceci l'intégrale (10) est trouvée à partir des différences des deux fonctions que l'on peut lire directement dans les tables de Jahnke-Emde.

Exemple d'application.

Evaluation de l'intégrale (10) dans le cas où z est fixe, c. à d. surface à potentiel constant :

On fait varier u et calcule pour chacune de ces valeur κd

$$\left(\text{rappel } \kappa = \sqrt{\frac{2n e^2 v^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \right)$$

on utilisera le tableau dressé par Verwey & Overbeek (v. Tableau 1.)

TABLEAU I

E.J.W.VERWEY and J.Th.G.OVERBEEK "Theory of the stability of lyophobic colloids" p.68.

κd AS A FUNCTION OF z AND u ACCORDING TO EQ. (32)

$$z = \frac{ze\psi_0}{kT} \quad u = \frac{ze\psi_d}{kT}$$

	$z-u=0,1$	$z-u=0,3$	$z-u=0,6$	$u=9$	$u=8$	7	6	5	4	3	2	1	0,4	0,25	0,1
$z=10$	0,00434	0,00836	0,01337	0,02042	0,04374	0,08128	0,1420	0,2444	0,4117	0,6879 ^a	1,148	1,962	2,721	3,440	4,366
9	0,007324	0,01379	0,02208		0,03367	0,07211	0,1340	0,2356	0,4030	0,6792	1,139	1,953	2,712	3,431	4,357
8	0,01208	0,02273	0,03642			0,05551	0,1189	0,2210	0,3885	0,6647 ^a	1,124 ^a	1,939	2,698	3,417	4,344
7	0,0199	0,03748	0,06005				0,09154	0,1961	0,3644	0,6407	1,101	1,915	2,674	3,393	4,318
6	0,03275	0,06179	0,09900					0,1509	0,3232	0,6010	1,061	1,876	2,635	3,354	4,280
5	0,05410	0,10185	0,1642						0,2488	0,5333	0,9955	1,811	2,570	3,290	4,215
4	0,08915	0,1680	0,2692							0,4105	0,8837	1,702	2,462	3,181	4,107
3	0,1471	0,2774	0,4455								0,6813	1,518	2,280	2,998	3,924
2	0,2435	0,4643	0,7517									1,178	1,958	2,680	3,608
1	0,4353	0,8551	1,537										1,283	2,035	2,971
0,5	0,8706	1,558												1,309	2,241

Prenons pour exemple : $z = 7$ $u = 1$ la formule (11) devient

$$\kappa d = 2 \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \left\{ F\left(e^{-1}, \frac{\pi}{2}\right) - F\left(e^{-1}, \arcsin \exp\left[-\frac{7-1}{2}\right]\right) \right\}$$

$$(e^{-1} = 0,368 = \arcsin 21^{\circ}35')$$

$$\kappa d = 1,21306 \left\{ F(21^{\circ}35', \frac{\pi}{2}) - F(21^{\circ}35', \arcsin 0,04978) \right\}$$

$$\kappa d = 1,21306 \left\{ F(21^{\circ}35', \frac{\pi}{2}) - F(21^{\circ}35', 2^{\circ}51') \right\}$$

(α) (ψ)

v. Tableau A. Ann. II v. Tableau B. Ann. II

$$\kappa d = 1,21306 \left\{ 1,62850 - (0,08728 \times \frac{2,85}{9} = 0,0498) \right\}$$

$$\kappa d = 1,21306 (1,62850 - 0,0498) = 1,915$$

Quelques précisions sur $\xi = \kappa d$. d la moitié de la distance entre les deux plan chargés

$$\text{en S.I. } \kappa = \sqrt{\frac{2e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \cdot v \sqrt{cN10^3} ; c \text{ en mol/g/l}$$

$$\kappa = \frac{2 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 10^3}{8,854 \cdot 10^{-12} \times 80 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300} \times \sqrt{c} \times v$$

$$\kappa = 3,246 \cdot 10^9 \times \sqrt{c} \times v \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad \text{d'où le tableau II}$$

Si le potentiel de surface est imposé, z est fixe; on s'impose d'ordinaire aussi d et la concentration, on peut alors lire sur la table de Verwey et Overbeek (Tableau I) u correspondant.

$$\text{Ex. } z = 5 \quad d \text{ est fixé à } 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m} \quad c = 10^{-3}$$

Selon tableau II : $\xi \sim 0,1$

Selon tableau I : $z - u = 0,3$ $u = 4,7$

$$\text{Ex. } z = 5 \quad d \text{ est fixé à } 100 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ m} \quad c = 10^{-3}$$

Selon tableau II : $\xi \sim 1$

Selon tableau I : $u = 2$

TABLEAU II.

d en mètre en fonction de ξ et c $\nu = 1$

c	κ	$\xi = 0,01$	$\xi = 0,05$	$\xi = 0,1$	$\xi = 0,5$	$\xi = 1$	$\xi = 5$
10^{-5}	$1,0265 \cdot 10^7$	$9,74 \cdot 10^{-10}$	$4,87 \cdot 10^{-9}$	$9,74 \cdot 10^{-9}$	$4,87 \cdot 10^{-8}$	$9,74 \cdot 10^{-8}$	$4,87 \cdot 10^{-7}$
10^{-3}	$1,0265 \cdot 10^8$	$9,74 \cdot 10^{-11}$	$4,87 \cdot 10^{-10}$	$9,74 \cdot 10^{-10}$	$4,87 \cdot 10^{-9}$	$9,74 \cdot 10^{-9}$	$4,87 \cdot 10^{-8}$
10^{-1}	$1,0265 \cdot 10^9$	$9,74 \cdot 10^{-12}$	$4,87 \cdot 10^{-11}$	$9,74 \cdot 10^{-11}$	$4,87 \cdot 10^{-10}$	$9,74 \cdot 10^{-10}$	$4,87 \cdot 10^{-9}$

Cas des surfaces à charge constante.

Van Olphen fait remarquer que la façon ci-dessus de procéder n'est pas intéressante lorsque la charge est fixée - cas des échangeurs d'ions - Selon (9) p.15

$$\sigma = \sqrt{2n\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \sqrt{2chz - 2chu}$$

z et u sont liés.

Faisons apparaître κ (v. p.7) et $(\frac{dy}{d\xi})_{\xi=0}$

$$\sigma = -\varepsilon_0\varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = + \varepsilon_0\varepsilon_r \frac{\kappa kT}{ve} \left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi=0}$$

$$\text{d'où } \left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi=0} = \frac{v \cdot e}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \frac{\sigma}{\kappa} = 5,463 \cdot 10^{10} \frac{\sigma}{\kappa} = -\sqrt{2chz - 2chu} \text{ (en S.I.)}$$

pour une valeur de σ (par ex. celle de la montmorillonite $1,17 \cdot 10^{-1} \text{C/m}^2$) et une collection de concentrations données on obtient un ensemble de $(\frac{dy}{d\xi})_{\xi=0}$

c	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
κ	$1,0265 \cdot 10^7$	$3,246 \cdot 10^7$	$1,0265 \cdot 10^8$	$3,246 \cdot 10^8$	$1,0265 \cdot 10^9$
$(\frac{dy}{d\xi})_{\xi=0}$	623	197	62,3	19,7	6,23

Pour chacune de ces valeurs on détermine les couples de valeurs z et u compatibles et κd selon (11) p.17

p. ex.

$$\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi=0} = 623 \quad (623)^2 + 2chu = 2chz$$

u	z	κd
0	12,87	
1	12,87	
3	12,87	0,6974
9	12,90	0,0317
10	12,92	
10,5	12,96	
11	13,01	0,00998
12	13,22	
12,5	13,39	

si $d = 10 \text{ \AA}$, c étant 10^{-5} le tableau II. donne $\xi = \kappa d = 0,01$
 donc $z = 13$ et $u = 11$
 le problème est entièrement résolu.

IV. DOUBLE COUCHE DIFFUSE CONTENANT DES IONS DE VALENCES DIFFERENTES

L'équation de Poisson intervient dans la théorie de la double couche diffuse. Elle suppose l'existence d'une densité volumique des charges électriques, la taille des porteurs de charge ne peut donc être prise en considération. Tous les ions de même charge jouent le même rôle d'après cette théorie. L'adsorption sélective d'un ion ne peut être expliquée ; c'est une des raisons de l'introduction d'un modèle "mixte" par Stern. (voir Introduction)

Néanmoins, le modèle de Gouy-Chapman doit permettre de distinguer le comportement d'ions de valences (charges) différentes.

Ce problème fut résolu par E.ERIKSSON(1952) ; il part de l'équation de Poisson monodimensionnelle

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

et suppose que les sels sont "symétriques" : M^+A^- , $M^{++}A^{--}$.

Il poursuit comme nous l'avons fait p. 6 en calculant

- ρ la densité cubique de charge à l'aide de la loi de répartition de Boltzmann.

$$\rho = - 2e[n_1 \text{sh}(e\psi/kT) + 2n_2 \text{sh}(2e\psi/kT)]$$

où n_i = nombre d'ions de valence (+ et -) i par cm^3 (loin de la paroi chargée)

$$n_i = \frac{c_i}{i} N \cdot 10^{-3} \quad c_i = \text{concentration en équivalent g/l} \\ N = \text{nombre d'Avogadro}$$

- l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi e N \cdot 10^{-3}}{\epsilon} [c_1 \text{sh}(e\psi/kT) + c_2 \text{sh}(2e\psi/kT)]$$

Il procède à un changement de variable $y = e\psi/kT$ et obtient

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{8\pi e^2 N \cdot 10^{-3}}{\epsilon kT} (c_1 \text{sh}y + c_2 \text{sh}2y) \quad (12)$$

Cette équation doit être intégrée une première fois en tenant compte de l'interaction entre plans chargés, distants de $2d$ (v. fig. p.15); fondamentalement on procède de même que nous l'avons fait p.15. Ceci permet de calculer la charge totale

$$\sigma = - \frac{\epsilon kT}{4\pi e} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$$

Puis il faut calculer la quantité de charges monovalentes (+ et -) dans le nuage d'ions par cm^2 de surface

$$\sigma_1 = - \int_0^d \rho_1 dx \\ = - 2c_1 N 10^{-3} e \int_0^d \text{sh}y dx$$

expression qui doit être rendue homogène (v. p.13) en divisant par $\frac{dy}{dx}$ c. à d. l'équation obtenue en intégrant (12) une première fois.

Il ne reste plus qu'à calculer $\frac{\sigma_1}{\sigma}$. L'auteur détaille suffisamment ses calculs. L'expression obtenue a été vérifiée en détail par G.H. BOLT (1955).

Je ne citerais que l'expression donnée par ce dernier auteur

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma} = \frac{r}{\Gamma/\beta} \operatorname{argsh} \frac{\Gamma\sqrt{\beta}}{r+4v_c\sqrt{c_2}}$$

où Γ = densité de charge superficielle meq.cm⁻²

$\frac{\Gamma_1}{\Gamma}$ = partie de cette densité de charge compensée en solution par l'excès de cations monovalents et le déficit en anions monovalents.

$r = c_1/\sqrt{c_2} \text{ mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2}$ c_1, c_2 = concentration globale loin des parois chargées en ions monovalents (+,-)

$\beta = \frac{8\pi F^2}{\epsilon RT} = 1,06 \cdot 10^{15} \text{ cm/mmol}$ à 25°C F = constante de Faraday

$v_c = chve\psi_c/kT$

v = valence

ψ_c = potentiel plan médian, minimum entre les deux plans chargés

BOLT (1955) a appliqué cette équation à une illite mise en présence de mélanges de NaCl et CaCl₂. Il y a bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales. Dans ce cas $v_c = 1/c$, à d. il n'y a pas d'interactions entre les feuillettes chargés. G.H. BOLT et A.L.PAGE(1965) ont recalculé le problème en abandonnant l'hypothèse simplificatrice des "sels symétriques"; la solution peut être obtenue à l'aide d'un programme d'ordinateur mais les résultats sont très proches; les auteurs en déduisent que la formule ci-dessus (Eriksson-Bolt) est d'une approximation suffisante. R. van BLADEL et al. (1972) ont utilisé le même formalisme dans l'échange d'ions Na⁺ ↔ Ca⁺⁺ d'une montmorillonite. Ici l'accord entre théorie et expérience nécessite une forte interaction c. à d. $v_c \neq 1$.

Plus récemment, G.H. BOLT (1979) a publié une mise au point complète de ce type de calcul.

En conclusion, la prévision de l'échange d'ions mettant en jeu des particules de charges différentes est possible ; elle semble l'apanage de quelques laboratoires en particulier néerlandais.

ANNEXE I

ELECTROSTATIQUEL'EQUATION DE POISSON1. Le théorème de Green.

Soit un champ de vecteur \vec{A} , on peut calculer le flux du vecteur à travers une surface fermée de deux manières.

$$\phi = \int_s \vec{A} \cdot d\vec{s}$$

s = surface; $d\vec{s}$ élément de cette surface représenté par sa normale et

$$\phi = \int_v \text{div } \vec{A} \, dV \quad \text{où } \text{div } \vec{A} = \frac{\delta X}{\delta x} + \frac{\delta Y}{\delta y} + \frac{\delta Z}{\delta z}$$

X, Y, Z projections de \vec{A} sur 3 axes de coordonnées rectangulaires

d'où le théorème de Green

$$\phi = \int_s \vec{A} \cdot d\vec{s} = \int_v \text{div } \vec{A} \, dV$$

2. Le théorème de Gauss.

Flux envoyé par des charges électriques ponctuelles (q) à travers une surface fermée

$$\phi = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{système rationalisé} \quad \left(\phi = \frac{q \, 4\pi}{\epsilon} \quad \text{système non rationalisé} \right)$$

Soit un espace avec une distribution de charges de densité cubique ρ , soit un point M , le champ électrique \vec{E} y est fini et continu.

Pour l'élément de volume dv entourant M on peut appliquer le théorème de Green

$$d\phi = \text{div } \vec{E} \, dv \text{ et le théorème de Gauss } d\phi = \frac{\rho \, dv}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$\text{c. à d. } \text{div. } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\alpha)$$

3. L'équation de Poisson

Le champ électrique dérive d'un potentiel ψ : $\vec{E} = -\text{grad } \psi$
L'équation (α) ci-dessus devient

$$-\text{div grad } \psi = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{ou} \quad \Delta \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

l'opérateur Δ , le Laplacien $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

ϵ_0 permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ en S.I. rationalisé
 ϵ_r constante diélectrique relative sans dimension

D'où l'équation de Poisson

en SI rationalisé	en CGS non rationalisé
$\Delta \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$	$\Delta \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}$

Remarque : la plupart des formules ont été dérivées dans le système ancien CGS non rationalisé.

Il suffit de remplacer pour des calculs en SI

ϵ par $4\pi \epsilon_0 \epsilon_r$ pour être en système SI
(CGS) et d'y utiliser les unités correspondantes
(p. ex. le volume en m^3)

ANNEXE II

A

Tafel für das elliptische Integral $K = F\left(k, \frac{\pi}{2}\right)$, wo $k = \sin \alpha^*$.

Grad α	0'	12'	24'	36'	48'	Grad α	0'	12'	24'	36'	48'
0	1.57080	1.57080	1.57082	1.57084	1.57087	45	1.85407	1.85704	1.86003	1.86305	1.86609
1	1.57092	1.57097	1.57103	1.57110	1.57118	46	1.86015	1.87223	1.87534	1.87847	1.88163
2	1.57127	1.57138	1.57149	1.57161	1.57173	47	1.86481	1.88801	1.89124	1.89450	1.89778
3	1.57187	1.57202	1.57218	1.57235	1.57253	48	1.90108	1.90441	1.90777	1.91115	1.91456
4	1.57271	1.57291	1.57312	1.57333	1.57356	49	1.91800	1.92146	1.92495	1.92847	1.93201
5	1.57379	1.57404	1.57429	1.57456	1.57483	50	1.93558	1.93918	1.94281	1.94646	1.95015
6	1.57511	1.57541	1.57571	1.57606	1.57635	51	1.95386	1.95761	1.96138	1.96518	1.96902
7	1.57668	1.57702	1.57737	1.57773	1.57811	52	1.97288	1.97678	1.98070	1.98466	1.98865
8	1.57849	1.57888	1.57928	1.57969	1.58011	53	1.99267	1.99672	2.00081	2.00493	2.00908
9	1.58054	1.58098	1.58143	1.58189	1.58236	54	2.01327	2.01749	2.02174	2.02602	2.03036
10	1.58284	1.58333	1.58383	1.58434	1.58486	55	2.03472	2.03911	2.04354	2.04801	2.05252
11	1.58539	1.58593	1.58648	1.58705	1.58762	56	2.05706	2.06164	2.06626	2.07092	2.07562
12	1.58820	1.58879	1.58939	1.59000	1.59062	57	2.08036	2.08514	2.08995	2.09481	2.09971
13	1.59225	1.59290	1.59355	1.59421	1.59488	58	2.10466	2.10964	2.11467	2.11974	2.12486
14	1.59457	1.59526	1.59597	1.59668	1.59741	59	2.13002	2.13523	2.14048	2.14578	2.15112
15	1.59814	1.59889	1.59964	1.60041	1.60119	60	2.15652	2.16196	2.16745	2.17298	2.17857
16	1.60198	1.60278	1.60359	1.60441	1.60524	61	2.18421	2.18990	2.19565	2.20144	2.20729
17	1.60608	1.60693	1.60780	1.60867	1.60956	62	2.21319	2.21915	2.22517	2.23124	2.23735
18	1.61045	1.61136	1.61228	1.61321	1.61415	63	2.24355	2.24979	2.25610	2.26246	2.26889
19	1.61510	1.61606	1.61704	1.61802	1.61902	64	2.27538	2.28193	2.28854	2.29523	2.30197
20	1.62003	1.62104	1.62207	1.62311	1.62417	65	2.30879	2.31567	2.32262	2.32964	2.33674
21	1.62523	1.62631	1.62740	1.62850	1.62961	66	2.34300	2.35113	2.35846	2.36585	2.37332
22	1.63073	1.63186	1.63301	1.63417	1.63534	67	2.38037	2.38850	2.39681	2.40440	2.41188
23	1.63652	1.63771	1.63892	1.64013	1.64136	68	2.41984	2.42789	2.43603	2.44426	2.45258
24	1.64260	1.64386	1.64513	1.64640	1.64769	69	2.46100	2.46951	2.47812	2.48683	2.49564
25	1.64900	1.65031	1.65164	1.65298	1.65433	70	2.50455	2.51357	2.52269	2.53193	2.54127
26	1.65570	1.65708	1.65847	1.65987	1.66129	71	2.55073	2.56030	2.57000	2.57982	2.58975
27	1.66272	1.66416	1.66561	1.66708	1.66856	72	2.59982	2.61001	2.62034	2.63080	2.64140
28	1.67006	1.67157	1.67309	1.67462	1.67617	73	2.65214	2.66302	2.67405	2.68524	2.69657
29	1.67773	1.67931	1.68090	1.68250	1.68412	74	2.70807	2.71973	2.73153	2.74354	2.75577
30	1.68575	1.68740	1.68905	1.69073	1.69241	75	2.76806	2.78060	2.79332	2.80624	2.81935
31	1.69411	1.69583	1.69756	1.69930	1.70106	76	2.83267	2.84620	2.85995	2.87392	2.88813
32	1.70284	1.70468	1.70643	1.70824	1.71008	77	2.90256	2.91725	2.93218	2.94737	2.96283
33	1.71192	1.71379	1.71567	1.71756	1.71947	78	2.97857	2.99459	3.01091	3.02753	3.04446
34	1.72139	1.72333	1.72529	1.72726	1.72924	79	3.06173	3.07933	3.09728	3.11560	3.13430
35	1.73125	1.73326	1.73529	1.73735	1.73942	80	3.15339	3.17288	3.19280	3.21317	3.23400
36	1.74150	1.74360	1.74572	1.74785	1.75000	81	3.25530	3.27711	3.29945	3.32234	3.34580
37	1.75217	1.75435	1.75655	1.75877	1.76100	82	3.36987	3.39457	3.41994	3.44601	3.47283
38	1.76326	1.76553	1.76781	1.77012	1.77244	83	3.50042	3.52885	3.55814	3.58837	3.61950
39	1.77479	1.77725	1.77972	1.78220	1.78474	84	3.65186	3.68525	3.71984	3.75577	3.79298
40	1.78677	1.78922	1.79169	1.79418	1.79669	85	3.81174	3.87211	3.91423	3.95826	4.00437
41	1.79922	1.80177	1.80434	1.80691	1.80953	86	4.05276	4.10367	4.15736	4.21416	4.27444
42	1.81216	1.81481	1.81748	1.82016	1.82287	87	4.35865	4.40733	4.48115	4.56091	4.64765
43	1.82560	1.82835	1.83112	1.83392	1.83673	88	4.74272	4.84784	4.96542	5.09876	5.25274
44	1.83957	1.84242	1.84530	1.84820	1.85113	89	5.13491	5.35792	5.64550	6.01080	7.04398
45	1.85407	1.85704	1.86003	1.86305	1.86609	90	∞	∞	∞	∞	∞

*) Bei der Berechnung dieser Tafeln ist das Werk von Legendre, Traité des fonctions elliptiques, benutzt worden.

ANNEXE II

B

Tafel für das elliptische Integral $F(k, \varphi)$, wo $k = \sin \alpha$.

Grad α	$F(k, 5^\circ)$	$F(k, 10^\circ)$	$F(k, 15^\circ)$	$F(k, 20^\circ)$	$F(k, 25^\circ)$	$F(k, 30^\circ)$	$F(k, 35^\circ)$	$F(k, 40^\circ)$	$F(k, 45^\circ)$
0	0,08727	0,17453	0,26180	0,34907	0,43633	0,52360	0,61087	0,69813	0,78540
5	0,08727	0,17454	0,26182	0,34912	0,43643	0,52377	0,61113	0,69832	0,78559
10	0,08727	0,17456	0,26189	0,34927	0,43674	0,52428	0,61193	0,69909	0,78756
15	0,08727	0,17459	0,26200	0,34953	0,43723	0,52513	0,61325	0,70162	0,79025
20	0,08728	0,17464	0,26215	0,34988	0,43791	0,52628	0,61506	0,70429	0,79398
25	0,08729	0,17469	0,26233	0,35031	0,43875	0,52773	0,61734	0,70765	0,79871
30	0,08729	0,17473	0,26254	0,35082	0,43973	0,52943	0,62003	0,71165	0,80437
35	0,08730	0,17482	0,26278	0,35138	0,44084	0,53134	0,62308	0,71622	0,81088
40	0,08731	0,17490	0,26303	0,35199	0,44203	0,53343	0,62643	0,72126	0,81815
45	0,08732	0,17498	0,26330	0,35262	0,44328	0,53568	0,63098	0,72667	0,82602
50	0,08733	0,17505	0,26356	0,35326	0,44453	0,53787	0,63564	0,73231	0,83431
55	0,08734	0,17513	0,26382	0,35388	0,44580	0,54009	0,63730	0,73801	0,84281
60	0,08735	0,17520	0,26406	0,35447	0,44699	0,54223	0,64085	0,74358	0,85122
65	0,08736	0,17526	0,26428	0,35501	0,44808	0,54420	0,64413	0,74882	0,85925
70	0,08736	0,17532	0,26448	0,35548	0,44904	0,54593	0,64707	0,75352	0,86653
75	0,08737	0,17537	0,26463	0,35586	0,44982	0,54736	0,64950	0,75745	0,87270
80	0,08737	0,17540	0,26475	0,35613	0,45040	0,54843	0,65132	0,76043	0,87741
85	0,08738	0,17542	0,26482	0,35632	0,45075	0,54908	0,65245	0,76228	0,88037
90	0,08738	0,17543	0,26484	0,35638	0,45088	0,54931	0,65284	0,76291	0,88137

Grad α	$F(k, 50^\circ)$	$F(k, 55^\circ)$	$F(k, 60^\circ)$	$F(k, 65^\circ)$	$F(k, 70^\circ)$	$F(k, 75^\circ)$	$F(k, 80^\circ)$	$F(k, 85^\circ)$	$F(k, 90^\circ)$
0	0,87266	0,95993	1,04720	1,13446	1,22173	1,30900	1,39626	1,48353	1,57080
5	0,87339	0,96086	1,04837	1,13590	1,22345	1,31102	1,39860	1,48619	1,57379
10	0,87556	0,96366	1,05188	1,14020	1,22861	1,31710	1,40565	1,49423	1,58284
15	0,87913	0,96832	1,05774	1,14740	1,23727	1,32733	1,41752	1,50781	1,59814
20	0,88416	0,97483	1,06597	1,15753	1,24953	1,34184	1,43442	1,52717	1,62003
25	0,89054	0,98317	1,07657	1,17070	1,26548	1,36083	1,45663	1,55273	1,64900
30	0,89825	0,99331	1,08955	1,18691	1,28530	1,38457	1,48455	1,58503	1,68575
35	0,90719	1,00519	1,10490	1,20626	1,30915	1,41339	1,51870	1,62478	1,73125
40	0,91725	1,01871	1,12256	1,22877	1,33723	1,44767	1,55973	1,67295	1,78677
45	0,92829	1,03371	1,14243	1,25447	1,36972	1,48788	1,60848	1,73082	1,85407
50	0,94008	1,04998	1,16432	1,28326	1,40677	1,53455	1,66597	1,80006	1,93558
55	0,95232	1,06716	1,18788	1,31491	1,44840	1,58817	1,73347	1,88296	2,03472
60	0,96465	1,08479	1,21254	1,34893	1,49441	1,64918	1,81253	1,98264	2,15652
65	0,97660	1,10223	1,23764	1,38443	1,54410	1,71763	1,90484	2,10348	2,30879
70	0,98762	1,11865	1,26186	1,41994	1,59591	1,79269	2,01193	2,25178	2,50455
75	0,99712	1,13397	1,28371	1,45516	1,64684	1,87145	2,13390	2,41368	2,76806
80	1,00444	1,14442	1,30135	1,48008	1,69181	1,94682	2,26527	2,66935	3,15339
85	1,00909	1,15171	1,31292	1,49977	1,72372	2,00499	2,38365	2,94869	3,83174
90	1,01068	1,15423	1,31696	1,50645	1,73542	2,02759	2,43625	3,13130	00

BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION

G.BRUHAT "Electricité" - 8e éd.par G.Goudet - Masson (1963)
2e partie : Electrostatique

W.J.MOORE "Physical Chemistry"- Longman Gr.ltd London(1978)
Chapitre 11.

II-III.

H. VAN OLPHEN "An introduction to clay colloid chemistry"
Interscience Publishers (1963)
Appendix II : Electric double-layer computations

E.J.W.VERWEY and J.Th G.OVERBEEK "Theory of the stability of
lyophobic colloids" - Elsevier Publ.Cy (1949)

II.6.

Adsorption négative

J.CHAUSSIDON "Etude de l'environnement ionique et des propriétés
électrochimiques de surface de particules d'argile en suspension.
Thèse de docteur ès-sciences physiques (1961) Paris

IV. Ions de valence différente.

Erik ERIKSSON (1952) Cation-exchange equilibria on clay minerals,
Soil Science, 74, p.103-113

G.H. BOLT (1955) Ion Adsorption by clays, Soil Science, 79.
p. 267-276

G.H. BOLT, A.L. PAGE (1965) Ion-exchange equations based on double
layer theory, Soil Science, 99, p. 357-361

R. van BLADEL, G. GAVIRIA, H. LAUDELOUT (Madrid 1973).
A comparison of the thermodynamic, double layer theory and empirical studies of the Na-Ca exchange equilibria in clay water systems, Proceedings of the International Clay Conference 1972, p. 385-398. Division de Ciencias C.S.I.C., Madrid 1973.

G.H. BOLT (1979) The ionic distribution in the diffuse double layer, in Soil Chemistry - B. Physico-Chemical Models, p. 1-25, Elsevier, 1979.

CHAPITRE VIII
L'ÉCHANGE D'IONS

par R. LE DRED

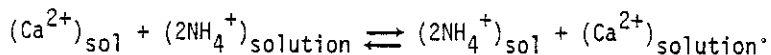
L'ECHANGE D'IONS

I. INTRODUCTION

L'échange d'ions est un phénomène pressenti depuis longtemps. Ainsi la Bible relate un fait qui peut être expliqué par un tel phénomène. Il s'agit d'un passage du second livre de Moïse dit l'Exode : "Ils ne pouvaient boire des eaux de Mara, parce qu'elles étaient amères... Mais Moïse cria au Seigneur, lequel lui montra un certain bois qu'il jeta dans les eaux ; et les eaux, d'amères qu'elles étaient, devinrent douces..."

Ce n'est qu'en 1850 que deux chimistes anglais Thompson et Way observèrent et publièrent une description d'un phénomène d'échange d'ions dans un sol : quand un sol est traité par une solution de sulfate d'ammonium, des ions ammonium sont retenus par le sol et une quantité équivalente d'ions calcium est libérée. Ce phénomène réversible implique les silicates complexes présents dans le sol. Cette description fut effectuée avant que l'existence des ions en solution ne fut démontrée, avant que la structure cristalline des silicates ait été élucidée et avant l'énoncé de la loi d'action de masse (1864).

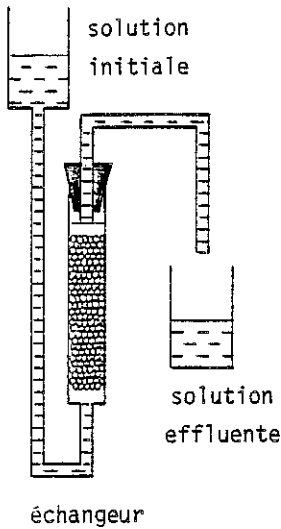
Cette observation serait traduite aujourd'hui par la réaction :



Le phénomène d'échange d'ions concerne aussi bien les choses inanimées que les organismes vivants. Ainsi des échanges d'ions ont lieu entre les minéraux du sol, les solutions du sol et les racines des plantes. La nature utilise donc couramment les échanges d'ions, l'homme aussi, par exemple pour déminéraliser l'eau.

La technique la plus simple pour réaliser une expérience d'échange d'ions est la percolation en colonne. Remplissons la colonne par un échangeur cationique, par exemple un alumino-silicate. C'est une phase solide chargée négativement.

Supposons que la charge négative de l'échangeur soit compensée par des ions $\text{B}^{\beta+}$, l'échangeur est dit sous la forme monoionique B. Faisons percoler sur l'échangeur une solution aqueuse du sel ACl_α con-



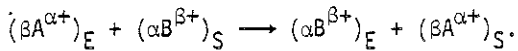
tenant donc des ions $A^{\alpha+}$. Les ions $B^{\beta+}$ sont échangés par les ions $A^{\alpha+}$ et la solution effluente contient à la fois des ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$. Continuons l'expérience jusqu'à ce que la solution effluente ne contienne plus d'ions $B^{\beta+}$. A ce moment là l'échange de cations est terminé. L'échangeur est sous la forme monoionique A. L'échange de cations est traduit par la réaction totale :



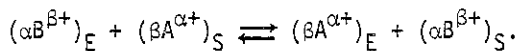
E : échangeur,

S : solution.

La solution au contact de l'échangeur peut être éliminée, par exemple par un rinçage à l'eau distillée. La percolation d'une solution d'ions $B^{\beta+}$ sur l'échangeur monoionique A conduit à la réaction totale inverse :



Faisons maintenant percoler sur l'échangeur monoionique B une solution mixte contenant des ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$ jusqu'à ce que la composition de la solution effluente soit identique à la composition de la solution initiale. A ce moment le système hétérogène échangeur - solution a atteint l'état d'équilibre. Il existe un certain état de répartition des ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$ dans l'échangeur bionique et la solution. Les ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$ associés à l'échangeur forment l'équivalent d'une solution solide. Si la percolation de la même solution mixte sur l'échangeur monoionique A conduit au même état d'équilibre, la réaction est dite réversible et s'écrit avec une double flèche :



Dans ce cas la réaction d'échange d'ions peut être traitée par la thermodynamique classique. Ce traitement est applicable à n'importe quel échangeur et ne nécessite aucun modèle particulier. Par contre la structure de l'échangeur n'est pas prise en considération et aucune indication sur la nature des forces agissant entre l'échangeur et les ions échangeables ne peut être obtenue. C'est une approche macroscopique et très formelle du problème.

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{(a_{A,E})^\beta (a_{B,S})^\alpha}{(a_{B,E})^\alpha (a_{A,S})^\beta}$$

K : constante d'équilibre thermodynamique,

$a_{A,S}$, $a_{B,S}$: activités des ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$ dans la solution aqueuse,

$a_{A,E}$, $a_{B,E}$: activités des ions $A^{\alpha+}$ et $B^{\beta+}$ dans l'échangeur.

Les activités $a_{A,S}$ et $a_{B,S}$ sont accessibles à l'expérience, par contre les activités $a_{A,E}$ et $a_{B,E}$ ne le sont pas. Un raisonnement thermodynamique dû à Gaines et Thomas permet malgré tout de déterminer la constante d'équilibre thermodynamique. Auparavant un rappel de quelques notions de thermodynamique est nécessaire.

II. RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

II.1. Introduction

La thermodynamique repose sur deux principes :

- Le premier principe affirme la conservation de l'énergie et l'équivalence quantitative entre les diverses formes de l'énergie, l'énergie thermique comprise.

- Le deuxième principe établit que la chaleur est une forme dégradée de l'énergie.

A la base de tout raisonnement thermodynamique se trouve la notion de système. Un système est un ensemble matériel arbitrairement limité, qui se distingue du milieu extérieur. Par exemple l'échangeur et la solution forment un système hétérogène ouvert, c'est-à-dire comprenant deux phases dont une mobile.

II.2. Fonctions thermodynamiques

Le premier principe conduit à définir une première fonction caractéristique de l'état actuel du système : l'énergie interne U . C'est une fonction d'état. En général l'énergie interne n'est pas connue en valeur absolue, seules ses variations sont accessibles à l'expérience. On a l'habitude de séparer l'énergie thermique ou la chaleur

des autres formes de l'énergie qui correspondent à ce qu'on appelle du travail. Pour une transformation infinitésimale :

$$dU = dQ + dW, \quad (\text{II.1})$$

dQ est la quantité de chaleur élémentaire échangée par le système avec le milieu extérieur,

dW est la quantité de travail élémentaire échangée autre que sous la forme de chaleur. Par convention les quantités de chaleur et de travail importées dans le système sont comptées positivement, tandis que les quantités de chaleur et de travail exportées hors du système sont comptées négativement.

La fonction U étant une fonction d'état, la forme différentielle dU est une différentielle totale exacte, par conséquent l'intégrale :

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U,$$

ne dépend pas du chemin suivi mais dépend seulement des bornes d'intégration. Par contre les différentielles dQ et dW ne sont pas des différentielles totales exactes.

Le travail élémentaire peut avoir diverses formes :

- Les forces de pression donnent lieu au travail mécanique :

$$dW = - PdV,$$

P est la pression et dV l'accroissement de volume du système.

- Les forces de tension interfaciale donnent lieu au travail de surface :

$$dW = \sigma dA,$$

σ est la tension interfaciale et dA l'accroissement de surface du système.

P et σ sont des grandeurs intensives et V et A sont des grandeurs extensives. Le travail d'une force est donc représenté par le produit d'une grandeur intensive par une grandeur extensive.

Ces égalités ne sont valables que si la transformation mettant en oeuvre ce travail est réversible, c'est-à-dire si la transformation progressive du système peut être considérée comme une succession continue d'états d'équilibre infiniment voisins. Cela implique que la transformation soit infiniment lente. La notion de réversibilité exclut tout

effet dissipatif de l'énergie, c'est une fiction de l'esprit !

Le deuxième principe conduit à définir une deuxième fonction d'état caractéristique du système : l'entropie S . Cette fonction est introduite dans l'étude du rendement des moteurs thermiques et la généralisation des cycles de Carnot. Pour une transformation réversible :

$$dQ = TdS,$$

T est la température absolue à laquelle la chaleur est échangée, grandeur intensive, dS est l'accroissement d'entropie du système ; S est la grandeur extensive.

La thermodynamique statistique permet de donner un sens physique à l'entropie : elle correspond au degré d'ordre régnant dans un système. Le désordre va de pair avec une augmentation de l'entropie.

L'expression (II.1) devient :

$$dU = TdS + dW. \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'une transformation thermomécanique :

$$dU = TdS - PdV. \quad (\text{II.3})$$

Il est commode d'introduire encore deux autres fonctions thermodynamiques caractéristiques du système :

L'enthalpie H est définie par l'expression :

$$H = U + PV, \quad (\text{II.4})$$

P est la pression appliquée au système et V son volume.

Cette fonction correspond à l'énergie interne amputée de l'énergie mécanique.

L'enthalpie libre G est définie par l'expression :

$$G = H - TS \text{ ou } G = U + PV - TS. \quad (\text{II.5})$$

Cette fonction correspond à l'énergie interne amputée des énergies mécanique et thermique. C'est l'énergie directement utilisable.

U , P , V , T , S sont soit des variables indépendantes, soit des fonctions d'état. Par conséquent les fonctions H et G sont également des fonctions d'état. Leurs variations sont indépendantes de la nature intime du mécanisme de la transformation.

En différentiant l'expression (II.4) :

$$dH = dU + PdV + VdP,$$

et en remplaçant dU par son expression tirée de la relation (II.3) :

$$dH = TdS + VdP, \quad (\text{II.6})$$

soit, à pression constante :

$$(dH)_P = TdS = (dQ)_P.$$

Dans une transformation thermomécanique effectuée à pression constante, la variation d'enthalpie est égale à l'effet thermique.

En différenciant l'expression (II.5) :

$$dG = dH - TdS - SdT,$$

et en remplaçant dH par son expression tirée de la relation (II.6) :

$$dG = -SdT + VdP. \quad (II.7)$$

II.3. Relation de Gibbs-Helmholtz

L'enthalpie libre G étant une fonction d'état, la forme différentielle dG est une différentielle totale exacte :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP,$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ est la dérivée partielle de la fonction G à pression constante.

En identifiant cette relation à la relation (II.7) :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V,$$

et en remplaçant l'entropie S par son expression dans la relation (II.5) :

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

soit, après réarrangement :

$$\left|\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right|_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{Relation de Gibbs-Helmholtz}).$$

II.4. Enthalpie libre molaire partielle et potentiel chimique

L'enthalpie libre G n'est pas seulement fonction des variables T et P du système, elle est aussi fonction de sa composition chimique :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i,$$

n_i représente le nombre d'unités de masse de chacun des constituants du type i, par exemple le nombre de moles, n_j le nombre de moles de tout autre constituant.

La quantité $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ est l'enthalpie libre du constituant i par mole.

On l'appelle l'enthalpie libre molaire partielle \bar{G}_i ou le potentiel chimique μ_i :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i.$$

Par conséquent :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i.$$

La sommation $\sum_i \mu_i dn_i$ représente le travail chimique élémentaire, μ_i est la grandeur intensive et n_i la grandeur extensive.

Aux variables T et P constantes :

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{II.8})$$

Aux température et pression constantes la variation de l'enthalpie libre est égale au travail chimique. Par intégration à composition constante depuis les échantillons à nombres de moles des constituants pratiquement nuls jusqu'à l'échantillon considéré :

$$(G)_{T,P} = \sum_i \mu_i n_i + \text{constante}. \quad (\text{II.9})$$

II.5. Relation de Gibbs-Duhem

Les potentiels chimiques sont eux-mêmes fonctions des variables T et P et de la composition du système, par conséquent en différentiant l'expression (II.9) :

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i.$$

En confrontant cette expression avec l'expression (II.8) :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{Relation de Gibbs-Duhem}).$$

Cette relation est utile pour déduire le potentiel chimique d'un constituant dans un système complexe.

II.6. Condition d'équilibre d'un système

Un système isolé quelconque est en équilibre lorsqu'il est incapable d'exporter du travail, par conséquent :

$$(dG)_{T,P} = 0,$$

soit, d'après la relation (II.8) :

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (\text{II.10})$$

Considérons un système à deux phases α et β . Toute transformation virtuelle aux variables T et P constantes ne peut consister qu'en un passage de dn_i mole d'un constituant i de la phase α dans la phase β .

Par conséquent :

$$(dn_i)_\beta = - (dn_i)_\alpha = dn_i,$$

d'après la relation (II.10) :

$$[(\mu_i)_\beta - (\mu_i)_\alpha] dn_i = 0,$$

donc :

$$(\mu_i)_\beta = (\mu_i)_\alpha. \quad (\text{II.11})$$

Le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases d'un système en équilibre.

II.7. Sens d'une transformation spontanée

Un système isolé quelconque est le siège d'une transformation spontanée lorsqu'il est capable d'exporter du travail, par conséquent son enthalpie libre diminue :

$$(dG)_{T,P} < 0.$$

Plus la différentielle dG est négative, plus le système est éloigné de l'équilibre et plus la transformation est aisée.

II.8. Expression du potentiel chimique

Considérons un système se composant uniquement d'une mole de gaz parfait. La forme différentielle de l'enthalpie libre molaire partielle est semblable à celle de la relation (II.7) :

$$d\bar{G} = - SdT + VdP.$$

La forme différentielle du potentiel chimique est aussi une différentielle totale exacte :

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T dP.$$

Or :

$$d\bar{G} = d\mu,$$

en identifiant :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V,$$

d'après la loi des gaz parfaits :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}; \quad d\mu = RT d \log_e P,$$

R est la constante des gaz parfaits,
soit, par intégration :

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \log_e P. \quad (\text{II.12})$$

La constante d'intégration est a priori une fonction de la température :

$$\text{pour } T = 298 \text{ K et } P = 1 \text{ atm, } \mu = \mu^\circ,$$

μ° est le potentiel chimique de référence à partir duquel toute variation du potentiel chimique μ est comptée. L'état correspondant du système est l'état de référence.

La relation (II.12) est applicable à un mélange de gaz parfaits et à un mélange idéal de liquides. Un mélange idéal est un mélange dans lequel les interactions entre les molécules ne sont pas modifiées par rapport à celles qui s'exerçaient au sein des constituants purs. La pression est alors remplacée par la fraction molaire.

Prenons par exemple le cas d'un soluté liquide (1) dissous dans un solvant liquide (2) :

constituant	nombre de moles	fraction molaire	pression de vapeur du constituant dans le mélange pur	
			P_i	P_i°
soluté (1)	n_1	$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$	P_1	P_1°
solvant (2)	n_2	$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$	P_2	P_2°

D'après la loi de Raoult :

$$P_i = N_i P_i^\circ, \text{ avec } (i) = (1) \text{ ou } (2),$$

l'application de la relation (II.12) conduit à :

$$(\mu_i)_{\text{vapeur}} = \mu_i^\circ + RT \log_e P_i = \mu_i^\circ + RT \log_e \frac{P_i^\circ}{\mu_i^\circ} + RT \log_e N_i,$$

d'après la relation (II.11) :

$$(\mu_i)_{\text{liquide}} = (\mu_i)_{\text{vapeur}},$$

par conséquent :

$$(\mu_i)_{\text{liquide}} = \mu_i^\circ + RT \log_e N_i, \quad (\text{II.13})$$

μ_i° est le potentiel chimique du constituant (i) pur.

L'application de la relation (II.13) a été généralisée à tous les constituants possibles des systèmes réels dans lesquels des interactions moléculaires se manifestent entre les constituants. La fraction molaire N_i est alors remplacée par l'activité a_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log_e a_i, \quad (II.14)$$

l'activité a_i est définie par le produit :

$$a_i = \gamma_i N_i,$$

le coefficient γ_i permet de tenir compte des interactions moléculaires. C'est le coefficient d'activité.

Pour le solvant, l'état de référence (état pour lequel le coefficient d'activité γ_i tend vers 1) est l'état du solvant pur, c'est aussi l'état standard (état pour lequel l'activité a_i est égale à 1) :

$$a_2 = \gamma_2 N_2,$$

$$\text{lorsque } N_2 \rightarrow 1, \gamma_2 \rightarrow 1, a_2 \rightarrow 1.$$

Pour le soluté, l'état de référence est la solution infiniment diluée :

$$a_1 = \gamma_1 N_1,$$

$$\text{lorsque } N_1 \rightarrow 0, \gamma_1 \rightarrow 1.$$

La relation (II.14) est applicable aux ions d'une solution d'électrolyte.

III. THERMODYNAMIQUE DE L'ECHANGE D'IONS

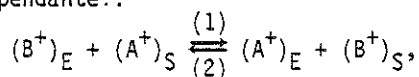
Les échanges de cations monovalents seront seuls considérés afin de simplifier la présentation, mais les mêmes principes sont valables pour les échanges d'ions plurivalents.

III.1. Détermination de la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction d'échange de cations

III.1.1. Théorie de Gaines et Thomas (1) (2)

L'échangeur est un solide avec un nombre fixe de sites d'échange par unité de masse, capable d'adsorber de l'eau et aussi d'autres solvants et incapable d'adsorber des anions de la solution aqueuse.

Le système hétérogène échangeur – solution aqueuse en équilibre renferme les ions A^+ et B^+ participant à la réaction d'échange de cations indépendante. :



E : échangeur,

S : solution,

1 : sens direct,

2 : sens inverse.

Les échangeurs monoioniques $(A^+)_E$ et $(B^+)_E$ sont les deux pôles de l'échange.

L'équilibre, une fois atteint, est supposé réversible, c'est-à-dire que le fait d'utiliser l'échangeur monoionique B ou l'échangeur monoionique A n'influe pas sur la composition finale du système.

Cet équilibre chimique est caractérisé par :

- la pression P,
- la température T,
- la composition de l'échangeur,
- la composition de la solution aqueuse.

Solution aqueuse

Echangeur

Molarités :

Molalités :

m_A ion-g l^{-1} , éq.g l^{-1} ,

n_A ion-g kg^{-1} , éq.g kg^{-1} ,

m_B ion-g l^{-1} , éq.g l^{-1} ,

n_B ion-g kg^{-1} , éq.g kg^{-1} ,

n_{H_2O} mole kg^{-1} .

éq.g : équivalent-gramme.

Fractions ioniques équivalentes des cations :

$$A_S = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad \left| \quad A_S + B_S = 1, \right.$$

$$A_E = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \left| \quad A_E + B_E = 1. \quad (III.1) \right.$$

$$B_S = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

$$B_E = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Nombre de moles d'eau par éq.g de sites d'échange : $N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_A + n_B}$.

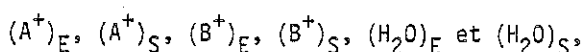
Le nombre de paramètres qu'on peut faire varier indépendamment, sans provoquer la rupture de l'équilibre, est la variance v du système. Celle-ci est obtenue par l'application de la règle des phases :

$$v = c + 2 - \phi,$$

c : nombre de constituants indépendants, égal au nombre total de constituants diminué du nombre de relations qui les lient,

ϕ : nombre de phases.

Le système en équilibre renferme six constituants :



reliés par deux conditions :

$$m_A + m_B = \text{constante} ; n_A + n_B = \text{constante},$$

et participant à une réaction d'échange de cations :

$$c = 6 - 3 = 3.$$

Les constituants sont répartis entre une phase solide : l'échangeur, et une phase liquide : la solution :

$$\phi = 2.$$

Par conséquent :

$$v = 3.$$

Aux pression P et température T fixées :

$$v = 1,$$

le système est monovariant. La composition de l'échangeur est fonction de la composition de la solution aqueuse, seule variable. La courbe $A_{\text{E}} = f(A_{\text{S}})$ représente tous les états d'équilibre du système hétérogène échangeur - solution aqueuse. C'est une isotherme d'échange de cations, figure III.1.

Activités a_{S} et coefficients d'activité γ des cations dans la solution aqueuse :

Une solution ionique n'est pas idéale puisque chaque ion subit des interactions électrostatiques dues aux ions voisins. Par conséquent les fonctions thermodynamiques ne sont applicables qu'en remplaçant la molarité m par l'activité a :

$$a_{\text{A,S}} = \gamma_{\text{A}} m_{\text{A}},$$

$$a_{\text{B,S}} = \gamma_{\text{B}} m_{\text{B}}.$$

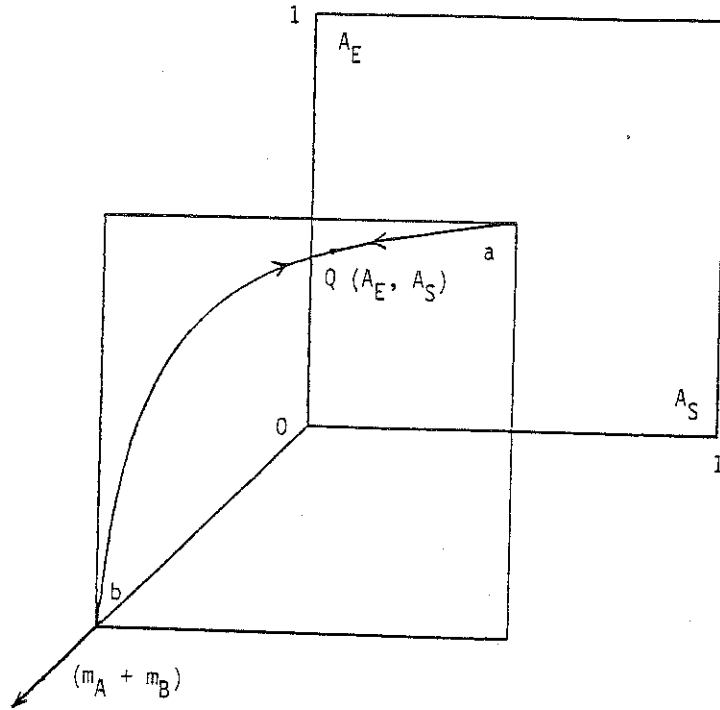


Figure III.1. Isotherme d'échange de cations.

Le coefficient d'activité γ permet de tenir compte de toutes les interactions subies par chaque cation dans la solution aqueuse.

Activités a_E et coefficients d'activité f des cations dans l'échangeur :

Par analogie :

$$a_{A,E} = f_A^A a_E,$$

$$a_{B,E} = f_B^B a_E.$$

Le coefficient d'activité f permet de tenir compte de toutes les interactions subies par chaque cation dans l'échangeur : interactions entre le cation et l'échangeur, interactions entre le cation et les autres cations, interactions entre le cation et les molécules de solvant.

Etats de référence ou états standards :

Pour la solution aqueuse d'ions A^+ infiniment diluée :

$$A_S = 1, m_A \rightarrow 0 ; \gamma_A \rightarrow 1.$$

Pour la solution aqueuse d'ions B^+ infiniment diluée :

$$B_S = 1, m_B \rightarrow 0 ; \gamma_B \rightarrow 1.$$

Dans ces conditions chaque cation peut être considéré comme isolé.

Pour l'échangeur monoionique A en équilibre avec la solution infiniment diluée de ce cation :

$$A_E = 1, a_{H_2O} = 1 ; f_A = 1, a_{A,E} = 1.$$

Pour l'échangeur monoionique B en équilibre avec la solution infiniment diluée de ce cation :

$$B_E = 1, a_{H_2O} = 1 ; f_B = 1, a_{B,E} = 1.$$

Le coefficient d'activité $f = 1$ n'a pas le caractère de celui d'un cation individuel mais se rapporte à la combinaison de cet ion avec l'échangeur selon une composition bien définie et à l'état des interactions qui en résultent. Les variations du coefficient d'activité en passant de l'échangeur monoionique à un échangeur bionique reflètent des modifications des interactions.

Potentiers chimiques μ_S et potentiels chimiques standards μ_S° des cations dans la solution aqueuse :

$$\mu_{A,S} = \mu_{A,S}^\circ + RT \log_e a_{A,S},$$

$$\mu_{B,S} = \mu_{B,S}^\circ + RT \log_e a_{B,S}.$$

Potentiels chimiques μ_E et potentiels chimiques standards μ_E° des cations dans l'échangeur :

$$\mu_{A,E} = \mu_{A,E}^\circ + RT \log_e a_{A,E}^a,$$

$$\mu_{B,E} = \mu_{B,E}^\circ + RT \log_e a_{B,E}^a.$$

A l'équilibre, l'enthalpie libre d'échange ΔG est nulle :

$$(\Delta G)_{T,P} = 0,$$

$$\mu_{A,E} + \mu_{B,S} - \mu_{B,E} - \mu_{A,S} = 0,$$

soit, en remplaçant les potentiels chimiques par leurs expressions :

$$\mu_{A,E}^\circ + RT \log_e a_{A,E}^a + \mu_{B,S}^\circ + RT \log_e a_{B,S}^a - \mu_{B,E}^\circ - RT \log_e a_{B,E}^a - \mu_{A,S}^\circ - RT \log_e a_{A,S}^a = 0,$$

$$RT \log_e \left(\frac{a_{A,E}^a a_{B,S}^a}{a_{B,E}^a a_{A,S}^a} \right) + (\mu_{A,E}^\circ + \mu_{B,S}^\circ - \mu_{B,E}^\circ - \mu_{A,S}^\circ) = 0,$$

$$RT \log_e K = -\Delta G^\circ,$$

ΔG° est l'enthalpie libre standard d'échange par équivalent-gramme,

$$\Delta G^\circ = \mu_{A,E}^\circ + \mu_{B,S}^\circ - \mu_{B,E}^\circ - \mu_{A,S}^\circ,$$

K est la constante d'équilibre thermodynamique du système,

$$K = \frac{a_{A,E}^a a_{B,S}^a}{a_{B,E}^a a_{A,S}^a} = \frac{A_{E^a B, S}}{B_{E^a A, S}} \cdot \frac{f_A}{f_B} = K_C F,$$

K_C est le coefficient de sélectivité corrigé du système,

$$K_C = \frac{A_{E^m B} \gamma_B}{B_{E^m A} \gamma_A} = K_S \Gamma,$$

K_S est le coefficient de sélectivité du système, et en tenant compte des relations (III.1) :

$$K_S = \frac{A_{E^m B} S}{B_{E^m A} S} = \frac{A_E (1 - A_S)}{(1 - A_E) A_S}.$$

Le coefficient de sélectivité K_S et le coefficient de sélectivité corrigé K_C sont directement accessibles à l'expérience contrairement à la constante d'équilibre thermodynamique K .

Reprenons l'expression de la constante K :

$$K = K_C \cdot \frac{f_A}{f_B},$$

soit, sous la forme logarithmique :

$$\log_e K = \log_e K_C + \log_e \frac{f_A}{f_B}, \quad (\text{III.2})$$

et en différentiant :

$$d \log_e f_A - d \log_e f_B = - d \log_e K_C. \quad (\text{III.3})$$

Appliquons la relation de Gibbs-Duhem à la phase solide :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0,$$

$$n_A d\mu_{A,E} + n_B d\mu_{B,E} + n_{H_2O} d\mu_{H_2O} = 0,$$

les expressions $d\mu$ sont obtenues par différentiation des potentiels chimiques μ :

$$\mu = \mu^\circ + RT \log_e a; \quad d\mu = RT d \log_e a,$$

soit :

$$n_A RT d \log_e a_{A,E} + n_B RT d \log_e a_{B,E} + n_{H_2O} RT d \log_e a_{H_2O} = 0,$$

or :

$$n_A = A_E (n_A + n_B), \quad n_B = B_E (n_A + n_B) \quad \text{et} \quad n_{H_2O} = N_{H_2O} (n_A + n_B),$$

en remplaçant n_A , n_B et n_{H_2O} par leurs expressions et en divisant par la quantité $(n_A + n_B)RT$:

$$A_E d \log_e a_{A,E} + B_E d \log_e a_{B,E} + N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O} = 0,$$

sachant que :

$$a_{A,E} = f_A^{A_E}, \quad a_{B,E} = f_B^{B_E},$$

il vient :

$$A_E d \log_e f_A^{A_E} + B_E d \log_e f_B^{B_E} + N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O} = 0,$$

en isolant les termes contenant les coefficients d'activité :

$$A_E d \log_e f_A + B_E d \log_e f_B = - dA_E - dB_E - N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O},$$

en tenant compte de la relation (III.1) :

$$dA_E + dB_E = 0, \quad (\text{III.1}')$$

par conséquent :

$$A_E d\log_e f_A + B_E d\log_e f_B = - N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O}. \quad (\text{III.4})$$

Le système de deux équations (III.3) et (III.4) à deux inconnues $\log_e f_A$ et $\log_e f_B$ permet de déterminer ces expressions :

$$d\log_e f_A - d\log_e f_B = - d\log_e K_C, \quad (\text{III.3})$$

$$A_E d\log_e f_A + B_E d\log_e f_B = - N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O}. \quad (\text{III.4})$$

La somme de l'équation (III.3) multipliée par $-A_E$ et de l'équation (III.4) conduit à :

$$(A_E + B_E) d\log_e f_B = A_E d\log_e K_C - N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O},$$

en tenant compte de la relation (III.1) et en remarquant que :

$$d(A_E \log_e K_C) = A_E d\log_e K_C + (\log_e K_C) dA_E,$$

il vient :

$$d\log_e f_B = d(A_E \log_e K_C) - (\log_e K_C) dA_E - N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O}.$$

Intégrons cette expression entre les limites b et Q :

$$\int_b^Q d\log_e f_B = \int_b^Q d(A_E \log_e K_C) - \int_b^Q (\log_e K_C) dA_E - \int_b^Q N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O}.$$

Considérons la réaction et l'isotherme d'échange dans le sens direct, figure III.1. La borne d'intégration b ($A_E = 0$) représente l'état initial du système. La borne Q (A_E) représente un état d'équilibre.

Par conséquent :

$$\log_e \frac{(f_B)_Q}{(f_B)_b} = A_E \log_e K_C - \int_0^{A_E} (\log_e K_C) dA_E - \int_b^Q N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O}. \quad (\text{III.5})$$

La somme de l'équation (III.3) multipliée par B_E et de l'équation (III.4) conduit à :

$$(A_E + B_E) d\log_e f_A = - B_E d\log_e K_C - N_{H_2O} d\log_e a_{H_2O},$$

en tenant compte de la relation (III.1), en remarquant que :

$$d(B_E \log_e K_C) = B_E d\log_e K_C + (\log_e K_C) dB_E,$$

et en tenant compte de la relation (III.1'), il vient :

$$d \log_e f_A = - d((1 - A_E) \log_e K_C) - (\log_e K_C) dA_E - N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}.$$

Intégrons cette expression entre les limites a et Q :

$$\int_a^Q d \log_e f_A = - \int_a^Q d(1 - A_E) \log_e K_C - \int_a^Q (\log_e K_C) dA_E - \int_a^Q N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}.$$

Considérons la réaction et l'isotherme d'échange dans le sens inverse, figure III.1. La borne d'intégration a ($A_E = 1$) représente maintenant l'état initial du système. La borne Q (A_E) représente le même état

d'équilibre que précédemment. Par conséquent :

$$\log_e \frac{(f_A)_Q}{(f_A)_a} = - (1 - A_E) \log_e K_C - \int_1^{A_E} (\log_e K_C) dA_E - \int_a^Q N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}.$$

(III.6)

La différence entre les équations (III.6) et (III.5) conduit à :

$$\begin{aligned} \log_e \frac{(f_A)_Q}{(f_A)_a} - \log_e \frac{(f_B)_Q}{(f_B)_b} &= - \log_e K_C + \int_{A_E}^1 (\log_e K_C) dA_E + \int_0^{A_E} (\log_e K_C) dA_E \\ &\quad + \int_Q^a N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O} + \int_b^Q N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}, \end{aligned}$$

soit, après réarrangement :

$$\log_e \frac{(f_A)_Q}{(f_B)_Q} = - \log_e \frac{(f_B)_b}{(f_A)_a} - \log_e K_C + \int_0^1 (\log_e K_C) dA_E + \int_b^a N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}.$$

Reprenons la relation (III.2) et remplaçons $\log_e \frac{(f_A)_Q}{(f_B)_Q}$ par son expression :

$$\log_e K = - \log_e \frac{(f_B)_b}{(f_A)_a} + \int_0^1 (\log_e K_C) dA_E + \int_b^a N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O}.$$

III.1.2. Résumé et approximations

$$\left. \begin{aligned} K_S &= \frac{A_E(1 - A_S)}{(1 - A_E)A_S}, \\ K_C &= K_S \Gamma, \quad \Gamma = \frac{\gamma_B}{\gamma_A}, \end{aligned} \right\} \quad (III.7)$$

$$K = K_C F, \quad F = \frac{f_A}{f_B} \quad \left| \right.$$

Les solutions aqueuses sont supposées suffisamment diluées

($m_A + m_B < 10^{-1}$ éq.g l⁻¹) pour que :

$$\Gamma = \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \approx 1.$$

Pour l'échangeur monoionique A en équilibre avec une solution suffisamment diluée de ce cation :

$$(f_A)_a \approx 1.$$

Pour l'échangeur monoionique B en équilibre avec une solution suffisamment diluée de ce cation :

$$(f_B)_b \approx 1.$$

Pour de faibles variations du nombre de moles d'eau par équivalent-gramme de sites d'échange N_{H_2O} et pour des solutions suffisamment diluées :

$$\int_b^a N_{H_2O} d \log_e a_{H_2O} \approx 0.$$

Dans ces conditions :

$$K_C \approx K_S, \quad (III.7)$$

$$\log_e f_B = A_E \log_e K_C - \int_0^{A_E} (\log_e K_C) dA_E, \quad (III.8)$$

$$\log_e f_A = - (1 - A_E) \log_e K_C + \int_{A_E}^1 (\log_e K_C) dA_E, \quad (III.9)$$

$$\log_e F = - \log_e K_C + \int_0^1 (\log_e K_C) dA_E, \quad (III.10)$$

$$\log_e K = \int_0^1 (\log_e K_C) dA_E. \quad (III.11)$$

Le logarithme de la constante d'équilibre thermodynamique est donc obtenu par l'intégration de la fonction :

$$\log_e K_C = f(A_E),$$

entre les bornes $A_E = 0$ et $A_E = 1$. Cette intégration peut être mathématique

que ou graphique.

III.2. Fonctions thermodynamiques standards d'échange par équivalent-gramme, à pression constante

III.2.1. Enthalpie libre : ΔG°

$$\Delta G^\circ = -RT \log_e K. \quad (\text{III.12})$$

III.2.2. Enthalpie : ΔH°

La dépendance de l'enthalpie libre ΔG° avec la température permet la détermination de l'enthalpie ΔH° à l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}.$$

Lorsque les valeurs ainsi déterminées sont trop faibles pour être suffisamment précises, l'utilisation de la microcalorimétrie est préférable.

III.2.3. Entropie : ΔS°

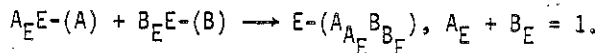
L'entropie ΔS° est déterminée à partir de la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

III.3. Fonctions thermodynamiques de mélange par équivalent-gramme, à pression constante

III.3.1. Enthalpie libre : ΔG_m

La formation d'un équivalent-gramme d'échangeur bionique à l'équilibre par mélange des échangeurs monoioniques correspond à la réaction :



L'enthalpie libre de réaction ou de mélange ΔG_m a pour expression :

$$\Delta G_m = A_E \mu_{A,E} + B_E \mu_{B,E} - A_E \mu_{A,E}^\circ - B_E \mu_{B,E}^\circ,$$

en remplaçant les potentiels chimiques par leurs expressions :

$$\begin{aligned} \Delta G_m = & A_E (\mu_{A,E}^\circ + RT \log_e a_{A,E}) + B_E (\mu_{B,E}^\circ + RT \log_e a_{B,E}) \\ & - A_E \mu_{A,E}^\circ - B_E \mu_{B,E}^\circ, \end{aligned}$$

soit :

$$\Delta G_m = RT (A_E \log_e a_{A,E} + B_E \log_e a_{B,E}),$$

en remplaçant les activités par leurs expressions :

$$\Delta G_m = RT(A_E \log_e f_A A_E + B_E \log_e f_B B_E),$$

et en tenant compte de la relation (III.1.) :

$$\Delta G_m = RT[A_E \log_e f_A A_E + (1 - A_E) \log_e f_B (1 - A_E)]. \quad (\text{III.13})$$

III.3.2. Enthalpie : ΔH_m

L'enthalpie ΔH_m est obtenue à partir de la relation de Gibbs Helmholtz, à fraction équivalente A_E constante :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m}{T} \right)_{A_E} = - \frac{\Delta H_m}{T^2},$$

de la relation (III.13) :

$$\frac{\Delta G_m}{T} = R[A_E \log_e f_A + A_E \log_e A_E + (1 - A_E) \log_e f_B + (1 - A_E) \log_e (1 - A_E)],$$

en dérivant :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m}{T} \right)_{A_E} = R \left[A_E \left(\frac{\partial}{\partial T} \log_e f_A \right)_{A_E} + (1 - A_E) \left(\frac{\partial}{\partial T} \log_e f_B \right)_{A_E} \right] = - \frac{\Delta H_m}{T^2},$$

soit :

$$\Delta H_m = - RT^2 \left[A_E \left(\frac{\partial}{\partial T} \log_e f_A \right)_{A_E} + (1 - A_E) \left(\frac{\partial}{\partial T} \log_e f_B \right)_{A_E} \right]. \quad (\text{III.14})$$

III.3.3. Entropie : ΔS_m

L'entropie ΔS_m est déterminée à partir de la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m. \quad (\text{III.15})$$

III.4. Applications

Les fonctions thermodynamiques sont déterminables à condition de connaître les variations de la fonction :

$$\log_e K_C = f(A_E).$$

Cette fonction peut être exprimée par un polynôme de degré n :

$$\log_e K_C = C_0 + 2C_1 A_E + 3C_2 A_E^2 + \dots + (n+1)C_n A_E^n.$$

Trois cas seront examinés :

$$\log_e K_C = C_0,$$

$$\log_e K_C = C_0 + 2C_1 A_E,$$

$$\log_e K_C = C_0 + 2C_1 A_E + 3C_2 A_E^2 + \dots + (n+1)C_n A_E^n.$$

En outre :

- ou tous les sites d'échange sont identiques,
- ou l'échangeur comprend plusieurs groupes homogènes de sites, les sites de chacun des groupes étant identiques, mais différents de ceux des autres groupes.

III.4.1. Echangeur dont tous les sites d'échange sont identiques

III.4.1.1. $\log_e K_C = C_0$: solution solide idéale

III.4.1.1.1. Fonctions thermodynamiques

L'expression $\log_e K_C$ est indépendante de la fraction équivalente A_E . Les droites de la figure III.4 sont relatives aux valeurs de la constante C_0 : - 2,3 ; 0 ; 4,6.

De la relation (III.8) :

$$\log_e f_B = A_E C_0 - \int_0^{A_E} C_0 dA_E = A_E C_0 - [C_0 A_E]_0^{A_E} = 0,$$

d'où :

$$f_B = 1, \text{ figure III.3.}$$

De la relation (III.9) :

$$\log_e f_A = - (1 - A_E) C_0 + \int_{A_E}^1 C_0 dA_E = - (1 - A_E) C_0 + [C_0 A_E]_{A_E}^1 = 0,$$

d'où :

$$f_A = 1, \text{ figure III.3.}$$

Lorsque le coefficient de sélectivité corrigé est indépendant des fractions équivalentes des cations de compensation, les coefficients d'activité de ces cations sont égaux à 1. Par conséquent les interactions subies par les cations dans les échangeurs bioniques restent identiques aux interactions que ces cations subissent dans les échangeurs monoioniques. Le mélange de cations dans l'échangeur ne modifie pas les interactions subies par ces cations. La solution solide est dite idéale.

De la relation (III.11) :

$$\log_e K = \int_0^1 C_0 dA_E = |C_0 A_E|_0^1 = C_0, \quad K = e^{C_0},$$

or :

$$\log_e K_C = C_0,$$

par conséquent :

$$K = K_C = K_S.$$

De la relation (III.12) :

$$\Delta G^\circ = -RT C_0.$$

De la relation (III.13) :

$$\Delta G_m^{id} = RT |A_E \log_e A_E + (1 - A_E) \log_e (1 - A_E)|, \text{ figure III.5.} \quad (\text{III.16})$$

De la relation (III.14) :

$$\Delta H_m^{id} = 0. \quad (\text{III.17})$$

L'échange de cations a lieu sans effet thermique dans le cas d'une solution solide idéale.

De la relation (III.15) :

$$\Delta S_m^{id} = -R |A_E \log_e A_E + (1 - A_E) \log_e (1 - A_E)|. \quad (\text{III.18})$$

III.4.1.1.2. Isothermes d'échange de cations

L'équation des isothermes est déduite des relations (III.7) :

$$K = \frac{A_E(1 - A_S)}{(1 - A_E)A_S},$$

soit, après réarrangement :

$$A_E = \frac{KA_S}{1 + (K - 1)A_S}.$$

Des exemples sont donnés sur la figure III.2 :

- la courbe relative à la constante C_0 : - 2,3, soit la constante

K : 10^{-1} , l'échangeur est sélectif pour les ions B^+ ,

- la courbe relative à la constante C_0 : 0, soit la constante K : 1,

l'échangeur n'a aucune sélectivité,

- la courbe relative à la constante C_0 : 4,6, soit la constante K :

10^2 , l'échangeur est sélectif pour les ions A^+ .

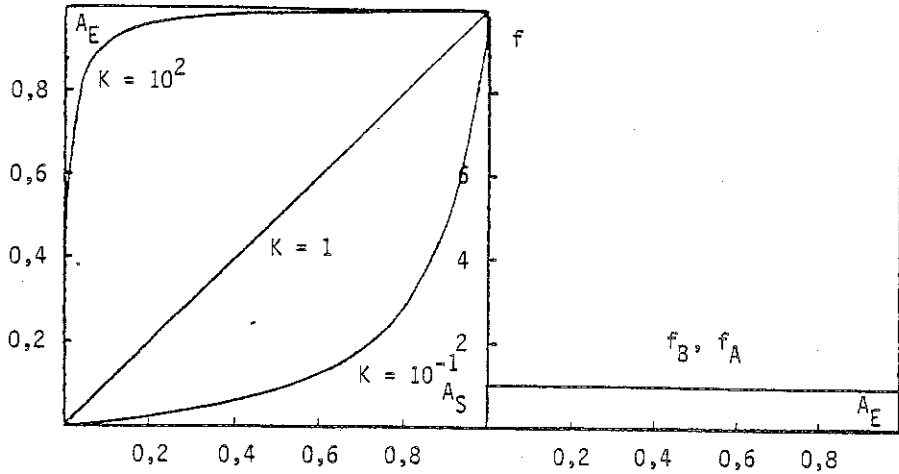


Figure III.2. $A_E = \frac{KA_S}{1 + (K-1)A_S}$.

Figure III.3. $f_B = f_A = 1$.

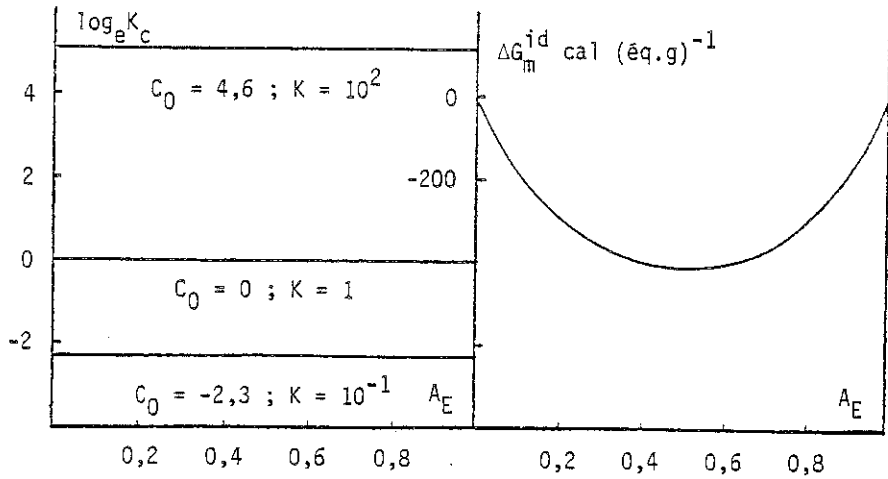


Figure III.4. $\log_e K_c = C_0$.

Figure III.5. $\Delta G_m^{id} = RT[A_E \log_e A_E + (1-A_E) \log_e (1-A_E)]$.

Remarque : $R = 1,987 \text{ cal } K^{-1} (\text{éq.g})^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$.

La réversibilité de la réaction d'échange de cations se traduit par le fait que l'isotherme obtenue à partir de l'échangeur monoionique B et l'isotherme obtenue à partir de l'échangeur monoionique A sont parfaitement superposables.

L'équation des isothermes peut aussi être réarrangée :

$$\frac{A_E}{1 - A_E} = K \cdot \frac{A_S}{1 - A_S},$$

et mise sous la forme logarithmique linéaire :

$$\log_e \left(\frac{A_E}{1 - A_E} \right) = \log_e K + \log_e \left(\frac{A_S}{1 - A_S} \right).$$

La pente de la droite représentative est égale à 1. L'extrapolation pour l'expression $\log_e \left(\frac{A_E}{1 - A_E} \right)$ égale à 0 donne la valeur $\log_e K$.

Les solutions solides idéales ne se rencontrent pas souvent. Les zéolites en forment parfois avec certains couples de cations. Par contre les solutions solides non idéales sont beaucoup plus courantes. L'expression $\log_e K_C$ n'est plus une constante mais est fonction de la fraction équivalente A_E . Le cas le plus simple est une fonction linéaire.

$$\text{III.4.1.2. } \log_e K_C = C_0 + 2C_1 A_E$$

III.4.1.2.1. Fonctions thermodynamiques

L'expression $\log_e K_C$ est une fonction linéaire de la fraction équivalente A_E . La droite de la figure III.8 est relative aux valeurs des constantes $C_0 : 2$ et $C_1 : -2$.

De la relation (III.8) :

$$\log_e f_B = A_E (C_0 + 2C_1 A_E) - \int_0^{A_E} (C_0 + 2C_1 A_E) dA_E,$$

$$\log_e f_B = A_E (C_0 + 2C_1 A_E) - \left[C_0 A_E + C_1 A_E^2 \right]_0^{A_E} = C_1 A_E^2,$$

d'où :

$$f_B = e^{C_1 A_E^2}, \text{ figure III.7.}$$

De la relation (III.9) :

$$\log_e f_A = - (1 - A_E)(C_0 + 2C_1 A_E) + \int_{A_E}^1 (C_0 + 2C_1 A_E) dA_E,$$

$$\log_e f_A = - (1 - A_E)(C_0 + 2C_1 A_E) + |C_0 A_E + C_1 A_E^2|_{A_E}^1 = C_1 (1 - A_E)^2,$$

d'où :

$$f_A = e^{C_1 (1 - A_E)^2}, \text{ figure III.7.}$$

De la relation (III.10) :

$$\log_e F = - (C_0 + 2C_1 A_E) + \int_0^1 (C_0 + 2C_1 A_E) dA_E,$$

$$\log_e F = - (C_0 + 2C_1 A_E) + |C_0 A_E + C_1 A_E^2|_0^1 = C_1 (1 - 2A_E). \quad (\text{III.19})$$

Lorsque le coefficient de sélectivité corrigé est une fonction des fractions équivalentes des cations de compensation, les coefficients d'activité de ces cations sont également des fonctions de leurs fractions équivalentes. Par conséquent les interactions subies par les cations dans les échangeurs biioniques sont, elles aussi, des fonctions de leurs fractions équivalentes. Contrairement au cas idéal précédent le mélange de cations dans l'échangeur modifie les interactions subies par ces cations. La solution solide est dite non idéale. Les coefficients d'activité expriment les déviations de l'idéalité de la solution solide.

De la relation (III.11) :

$$\log_e K = \int_0^1 (C_0 + 2C_1 A_E) dA_E = |C_0 A_E + C_1 A_E^2|_0^1 = C_0 + C_1, \quad (\text{III.20})$$

$$K = e^{(C_0 + C_1)},$$

dans l'exemple cité :

$$\log_e K = 2 - 2 = 0, K = 1.$$

Reprenons l'expression :

$$\log_e K_C = C_0 + 2C_1 A_E,$$

et remplaçons la constante C_0 par son expression tirée de la relation

(III.20) :

$$\log_e K_C = \log_e K - C_1(1 - 2A_E).$$

Cette relation est connue sous le nom de relation de Kielland. La droite représentative de la fonction :

$$\log_e K_C = f(A_E),$$

permet la détermination de la constante d'équilibre thermodynamique K .

En effet, pour :

$$A_E = 0,5, \log_e K_C = \log_e K, K = K_C.$$

De la relation (III.12) :

$$\Delta G^\circ = -RT(C_0 + C_1).$$

De la relation (III.13) :

$$\begin{aligned} \Delta G_m = RT & |A_E \log_e A_E + (1 - A_E) \log_e (1 - A_E) + A_E \log_e f_A \\ & + (1 - A_E) \log_e f_B|, \end{aligned}$$

en remplaçant les coefficients d'activité par leurs expressions :

$$\Delta G_m = RT |A_E \log_e A_E + (1 - A_E) \log_e (1 - A_E)| + RTC_1 A_E (1 - A_E).$$

Le premier terme du membre de droite de cette égalité n'est autre que l'enthalpie libre de la solution si celle-ci était idéale, par conséquent :

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{id} + RTC_1 A_E (1 - A_E), \text{ figure III.9.}$$

Le deuxième terme est l'enthalpie libre d'excès ΔG_{ex} de la solution

solide réelle par rapport à la solution solide idéale :

$$\Delta G_{ex} = RTC_1 A_E (1 - A_E).$$

III.4.1.2.2. Isothermes d'échange de cations

III.4.1.2.2.1. Equation des isothermes

L'équation des isothermes est déduite des relations (III.7) :

$$K = \frac{A_E(1 - A_S)}{(1 - A_E)A_S} \cdot F,$$

et en remplaçant le rapport F par son expression tirée de la relation (III.19) :

$$K = \frac{A_E(1 - A_S) C_1(1 - 2A_E)}{(1 - A_E)A_S} \quad (\text{III.21})$$

III.4.1.2.2.2. Recherche d'extrémums

L'équation (III.21) s'écrit sous la forme logarithmique :

$$f(A_E, A_S) = -\log_e K + \log_e A_E + \log_e(1 - A_S) - \log_e(1 - A_E) - \log_e A_S + C_1(1 - 2A_E).$$

Les conditions de l'existence d'extrémums sont :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial A_E}\right)_{A_S} = 0 ; \left(\frac{\partial f}{\partial A_S}\right)_{A_E} = 0.$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial A_S}\right)_{A_E} = -\frac{1}{1 - A_S} - \frac{1}{A_S} = -\frac{1}{A_S(1 - A_S)},$$

cette fonction ne s'annule pour aucune valeur de la fraction équivalente A_S .

$$\left(\frac{\partial f}{\partial A_E}\right)_{A_S} = \frac{1}{A_E} + \frac{1}{1 - A_E} - 2C_1 = \frac{2C_1}{A_E(1 - A_E)}(A_E^2 - A_E + \frac{1}{2C_1}) = 0,$$

cette fonction s'annule pour :

$$A_E^2 - A_E + \frac{1}{2C_1} = 0,$$

soit :

$$A_E = \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2}{C_1}}).$$

La fonction $f(A_E, A_S)$ admet donc deux extrémums pour :

$$C_1 > 2,$$

quelle que soit la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K .

Le tableau de variations de la fonction $f(A_E, A_S)$ est le suivant :

A_E	0	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - \frac{2}{C_1}})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 - \frac{2}{C_1}})$	1	
$\left(\frac{\partial f}{\partial A_E}\right)_{A_S}$	+	0	-	0	+
$f(A_E, A_S)$		maximum		minimum	

Le minimum suit le maximum. Les deux extrémums sont équidistants de la fraction équivalente $A_E = \frac{1}{2}$ et la distance ΔA_E qui les sépare est :

$$\Delta A_E = A_E(\text{minimum}) - A_E(\text{maximum}) = \sqrt{1 - \frac{2}{C_1}}$$

III.4.1.2.2.3. Forme des isothermes pour la constante d'équilibre thermodynamique K égale à 1

L'équation (III.21) peut être réarrangée sous la forme :

$$A_S = \frac{A_E}{A_E + (1 - A_E)Ke^{-C_1(1 - 2A_E)}}$$

et en prenant la constante K égale à 1 :

$$A_S = \frac{A_E}{A_E + (1 - A_E)e^{-C_1(1 - 2A_E)}}$$

Bien que la fraction équivalente A_S soit exprimée en fonction de la fraction équivalente A_E , la représentation $A_E = f(A_S)$ est conservée, figure III.6. Les isothermes sont des courbes sigmoïdes dont la forme dépend de la valeur de la constante C_1 :

$$C_1 \leq 2,$$

les courbes ne possèdent pas d'extrémum,

$$C_1 = 0,$$

cette valeur ramène au cas de la solution solide idéale,

$$C_1 > 2,$$

les courbes possèdent deux extrémums.

III.4.1.2.2.4. Démixtion pour la constante d'équilibre thermodynamique K égale à 1

Considérons l'isotherme relative à la constante $C_1 : 4$.

Pour une fraction équivalente $A_S : 0,5$, par exemple, figure III.10,

l'isotherme serait coupée en trois points, c'est-à-dire que l'échangeur se séparerait en trois phases. L'isotherme avoisinant le point E ne peut représenter que des solutions solides non réelles où la fraction équiva-

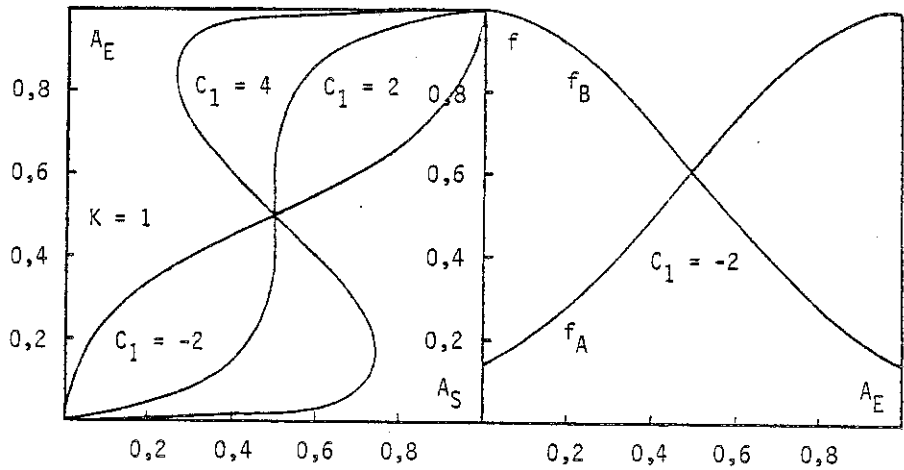


Figure III.6.

Figure III.7.

$$A_S = \frac{A_E}{A_E + (1-A_E)e^{-C_1(1-2A_E)}} \quad f_B = e^{C_1 A_E^2}, \quad f_A = e^{C_1(1-A_E)^2}$$

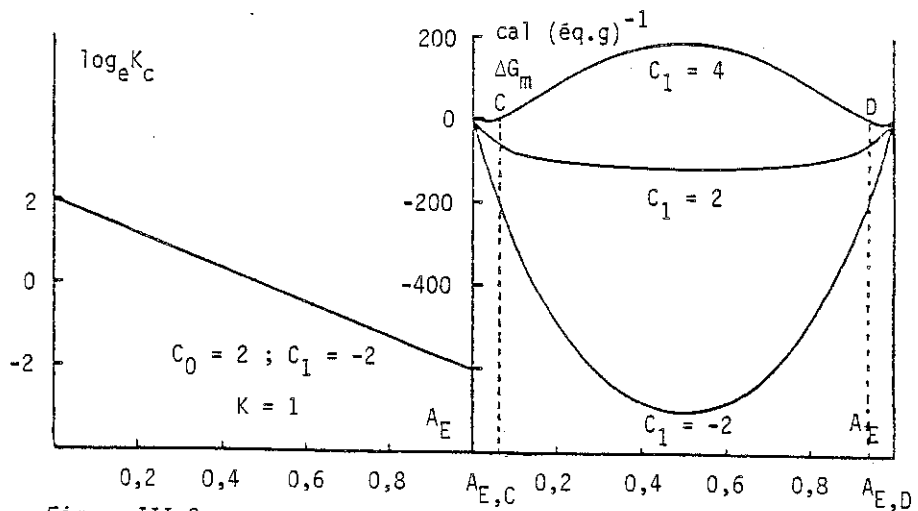


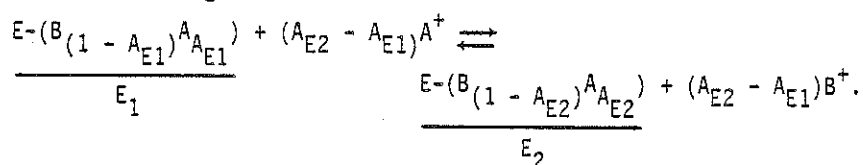
Figure III.8.

Figure III.9.

$$\log_e K_c = C_0 + 2C_1 A_E$$

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{id} + RTC_1 A_E (1-A_E)$$

lente A_E d'une phase solide décroît lors que la fraction équivalente A_S augmente. La section correspondante de l'isotherme n'a aucune réalité expérimentale. L'échangeur ne peut se séparer qu'en deux phases : une phase plus riche en ions B^+ (échangeur E_1) et une phase plus riche en ions A^+ (échangeur E_2) selon la réaction :



C'est le phénomène de la démixtion. Les échangeurs monoioniques $(A^+)_E$ et $(B^+)_E$ possèdent une miscibilité mutuelle limitée à l'état solide.

A l'équilibre l'enthalpie libre d'échange ΔG est nulle :

$$(\Delta G)_{T,P} = 0,$$

$$(1 - A_{E2})\mu_{B,E2} + A_{E2}\mu_{A,E2} + (A_{E2} - A_{E1})\mu_{B,S} - (1 - A_{E1})\mu_{B,E1} - A_{E1}\mu_{A,E1} - (A_{E2} - A_{E1})\mu_{A,S} = 0.$$

Les échangeurs E_1 et E_2 en équilibre avec la solution sont en équilibre entre eux, par conséquent :

$$\mu_{A,E2} = \mu_{A,E1} = \mu_{A,E} ; \mu_{B,E2} = \mu_{B,E1} = \mu_{B,E},$$

d'où :

$$(A_{E2} - A_{E1})\mu_{A,E} + (A_{E2} - A_{E1})\mu_{B,S} - (A_{E2} - A_{E1})\mu_{B,E} - (A_{E2} - A_{E1})\mu_{A,S} = 0,$$

et en divisant par l'expression $(A_{E2} - A_{E1})$:

$$\mu_{A,E} + \mu_{B,S} - \mu_{B,E} - \mu_{A,S} = 0.$$

Les échangeurs E_1 et E_2 sont en proportions variables, mais leurs compositions restent constantes, par conséquent les potentiels chimiques $\mu_{A,E}$ et $\mu_{B,E}$ sont constants. En remplaçant les potentiels chimiques $\mu_{A,S}$ et $\mu_{B,S}$ par leurs expressions :

$$\mu_{A,E} + \mu_{B,S}^{\circ} + RT \log_e a_{B,S} - \mu_{B,E} - \mu_{A,S}^{\circ} - RT \log_e a_{A,S} = 0,$$

$$RT \log_e \left(\frac{a_{B,S}}{a_{A,S}} \right) + (\mu_{A,E} + \mu_{B,S}^{\circ} - \mu_{B,E} - \mu_{A,S}^{\circ}) = 0,$$

$$RT \log_e K' = - \Delta G^*,$$

ΔG^* est l'enthalpie libre de référence de l'échange par équivalent-gramme,

$$\Delta G^* = \mu_{A,E} + \mu_{B,S}^{\circ} - \mu_{B,E} - \mu_{A,S}^{\circ},$$

K' est la constante d'équilibre thermodynamique du système,

$$K' = \frac{a_{B,S}}{a_{A,S}} = \frac{m_B \gamma_B}{m_A \gamma_A},$$

et en tenant compte des relations (III.1) :

$$K' = \frac{B_S \gamma_B}{A_S \gamma_A} = \frac{(1 - A_S) \gamma_B}{A_S \gamma_A}.$$

Les solutions aqueuses sont supposées suffisamment diluées pour que :

$$\Gamma = \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \approx 1.$$

Par conséquent :

$$K' = \frac{1 - A_S}{A_S}.$$

L'équation de l'isotherme se réduit à :

$$A_S = \frac{1}{1 + K'}.$$

Le système en équilibre ne peut exister que pour une composition bien déterminée de la solution aqueuse. La section de l'isotherme représentant cet équilibre est une droite parallèle à l'axe des fractions équivalentes A_E . Le système est invariant.

Le phénomène de la démixtion peut aussi être mis en évidence par l'enthalpie libre de mélange, figure III.9 :

- les valeurs de la constante C_1 : - 2, 2, entraînent l'enthalpie libre ΔG_m négative dans le domaine de fractions équivalentes $0 < A_E < 1$, tous les mélanges spontanés des ions A^+ et B^+ dans l'échangeur sont

possibles,

- la valeur de la constante $C_1 : 4$, entraîne l'enthalpie libre ΔG_m négative dans les domaines de fractions équivalentes $0 < A_E < A_{E,C}$ et $A_{E,D} < A_E < 1$, les mélanges ne sont possibles que dans ces deux domaines et la démixtion se produit. Les deux minimums correspondent aux échangeurs biioniques les plus stables E_1 et E_2 , par conséquent les valeurs A_{E1} et A_{E2} de la fraction équivalente doivent annuler la dérivée de l'enthalpie libre ΔG_m :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial A_E}\right)_T = RT \left| \log_e \left(\frac{A_E}{1 - A_E} \right) + C_1(1 - 2A_E) \right|.$$

Ces valeurs satisfont donc à la condition :

$$\log_e \left(\frac{A_E}{1 - A_E} \right) + C_1(1 - 2A_E) = 0 \text{ ou } \frac{A_E}{1 - A_E} \cdot e^{C_1(1 - 2A_E)} = 1,$$

de laquelle résulte la relation :

$$A_{E1} + A_{E2} = 1.$$

Le remplacement de l'expression ci-dessus par sa valeur dans l'équation générale des isothermes (III.21) conduit à :

$$K = \frac{1 - A_S}{A_S}.$$

Ce résultat est semblable au précédent, d'où :

$$K' = K ; \Delta G^* = \Delta G^\circ.$$

Dans l'exemple considéré, la droite d'équilibre a pour abscisse :

$$A_S = \frac{1}{1 + K} = 0,5.$$

Cette droite découpe sur l'isotherme théorique deux boucles d'aires respectivement supérieure et inférieure égales, ainsi que Barrer et Kli-nowski (3) l'ont démontré. Les ordonnées A_{E1} et A_{E2} des points d'inter-section E_1 et E_2 de cette droite avec l'isotherme sont les fractions équivalentes des échangeurs E_1 et E_2 . La section correspondante de l'isotherme représente un domaine de non-miscibilité ou une lacune de miscibilité.

Seules les solutions solides s'écartant fortement de l'idéalité

peuvent donner lieu à des démixtions.

III.4.1.2.2.5. Modèle de thermodynamique statistique de Barrer

Barrer (4) a explicité la constante C_1 dans le cas des zéolites à l'aide d'un modèle de thermodynamique statistique. Ses hypothèses sont les suivantes :

- La constante C_1 dépend du mode d'occupation des sites d'échange par les ions A^+ et B^+ .
- Une interaction supplémentaire apparaît lorsque deux ions A^+ arrivent à occuper deux sites adjacents. En dépit de cette interaction la distribution des ions sur les sites est faite au hasard.
- Par contre aucune interaction n'apparaît lorsque deux ions B^+ ou un ion A^+ et un ion B^+ occupent deux sites adjacents.
- Toutes les autres interactions sont négligées.

L'interaction met en jeu l'énergie ω telle que :

$$C_1 = - \frac{(N_A + N_B) \omega}{N kT},$$

avec :

ω : énergie d'interaction,

N : nombre total de sites utilisables,

N_A : nombre de sites occupés par les ions A^+ ,

N_B : nombre de sites occupés par les ions B^+ ,

$k = \frac{R}{N_0}$: constante de Boltzmann,

N_0 : nombre d'Avogadro.

La constante C_1 et l'énergie d'interaction ω sont de signes contraires.

La constante C_1 négative entraîne l'énergie ω positive.

L'interaction est donc endothermique ou répulsive, dans ce cas :

- les ions A^+ tendent à s'éviter,
- les ions A^+ s'adaptent moins bien que les ions B^+ sur des sites adjacents.

La constante C_1 positive entraîne l'énergie ω négative. L'interaction est donc exothermique ou attractive, dans ce cas :

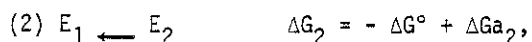
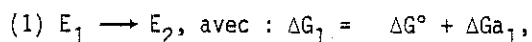
- les ions A^+ tendent à se regrouper,
- les ions A^+ s'adaptent mieux que les ions B^+ sur des sites adjacents. La démixtion se produit.

L'interaction peut aussi être associée à :

- l'ajustement des cations à la charpente de l'échangeur,
- la tendance réversible et faible au réarrangement de la charpente autour de la paire de cations de façon à donner une structure d'enthalpie libre minimale. L'existence d'un tel réarrangement a été mise en évidence dans divers alumino-silicates par diffraction des rayons X.

III.4.1.2.2.6. Hystérésis

Un domaine de non-miscibilité sur une isotherme entraîne généralement un phénomène d'hystérésis. Les isothermes directe et inverse sont décalées l'une par rapport à l'autre, figure III.11. Ce phénomène traduit l'existence d'une réaction annexe pour chaque sens de la réaction d'échange de cations. Les isothermes directe et inverse correspondent alors aux réactions globales (1) et (2) :



$\Delta G_1, \Delta G_2$: enthalpies libres des réactions (1) et (2),

$\Delta G_{a1}, \Delta G_{a2}$: enthalpies libres des réactions annexes.

Les réactions annexes sont liées à la nucléation et à la croissance de la deuxième phase riche en cations d'un type sur ou dans la matrice de la première phase plus pauvre en ces cations. Ces deux phénomènes impliquent une enthalpie libre due aux contraintes et une enthalpie libre due aux tensions interfaciales positives. Par conséquent la croissance de la deuxième phase est retardée. Ce retard se manifeste dans les isothermes directe et inverse et établit le cycle d'hystérésis. Quelquefois le cycle peut être très large.

$$\begin{aligned} \text{III.4.1.3. } \log_e K_C &= C_0 + 2C_1 A_E + 3C_2 A_E^2 + \dots + (n+1)C_n A_E^n \\ &= \sum_{i=0}^n (i+1)C_i A_E^i \end{aligned}$$

C'est le cas général. Les fonctions thermodynamiques sont calculées :

- soit par l'ajustement d'un polynôme de degré n aux valeurs expérimentales de la fonction $\log_e K_C = f(A_E)$, en utilisant la méthode des moindres carrés, et l'intégration de ce polynôme,

- soit par l'intégration graphique de la courbe expérimentale représentant les variations de la fonction $\log_e K_C = f(A_E)$.

Les courbes représentant les variations de la fonction $\log_e K_C = f(A_E)$ peuvent présenter des maximums et des minimums selon les signes et les valeurs absolues des coefficients C_n .

III.4.1.3.1. Fonctions thermodynamiques

La courbe de la figure III.13, représentative de la fonction $\log_e K_C = f(A_E)$, est relative aux valeurs des constantes $C_0 : 2,3$;

$C_1 : 0,7$; $C_2 : -0,7$; $C_3 \dots C_n : 0$.

De la relation (III.8) :

$$\log_e f_B = A_E \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i - \int_0^{A_E} \left(\sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i \right) dA_E,$$

$$\log_e f_B = A_E \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i - \left| \sum_{i=0}^n C_i A_E^{i+1} \right|_0^{A_E},$$

$$\log_e f_B = A_E \sum_{i=1}^n (i+1) C_i A_E^i - \sum_{i=1}^n C_i A_E^{i+1}.$$

De la relation (III.9) :

$$\log_e f_A = - (1 - A_E) \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i + \int_{A_E}^1 \left(\sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i \right) dA_E,$$

$$\log_e f_A = - (1 - A_E) \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i + \left| \sum_{i=0}^n C_i A_E^{i+1} \right|_{A_E}^1,$$

$$\log_e f_A = - (1 - A_E) \sum_{i=1}^n (i+1) C_i A_E^i + \sum_{i=1}^n C_i (1 - A_E^{i+1}).$$

De la relation (III.10) :

$$\log_e F = - \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i + \int_0^1 \left(\sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i \right) dA_E,$$

$$\log_e F = - \sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i + \left| \sum_{i=0}^n C_i A_E^{(i+1)} \right|_0^1 = \sum_{i=1}^n C_i (1 - (i+1) A_E^i).$$

De la relation (III.11) :

$$\log_e K = \int_0^1 \left(\sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i \right) dA_E = \left| \sum_{i=0}^n C_i A_E^{(i+1)} \right|_0^1 = \sum_{i=0}^n C_i,$$

dans l'exemple cité :

$$\log_e K = 2,3 + 0,7 - 0,7 = 2,3, \quad K = 10.$$

De la relation (III.12) :

$$\Delta G^\circ = - RT \sum_{i=0}^n C_i.$$

III.4.1.3.2. Isothermes d'échange de cations

L'équation des isothermes est déduite des relations (III.7) :

$$K_C = \frac{A_E(1 - A_S)}{(1 - A_E)A_S},$$

soit, après réarrangement :

$$A_S = \frac{A_E}{A_E + (1 - A_E)K_C},$$

en remplaçant le coefficient K_C par son expression :

$$A_S = \frac{A_E}{A_E + (1 - A_E) e^{\sum_{i=0}^n (i+1) C_i A_E^i}}.$$

La courbe de la figure III.12 est relative aux valeurs des constantes C_n ci-dessus.

III.4.2. Echangeur contenant plusieurs groupes homogènes de sites

Barrer (4) a bien analysé ce problème. Les sites d'échange peuvent se trouver dans des environnements cristallographiques différents et par conséquent former divers groupes distincts. Les sites de chacun des groupes sont équivalents mais différents de ceux des autres groupes.

Ainsi l'échangeur contient j groupes différents de sites ou j types de sites :

X_1 sites du type 1 dans le groupe 1,

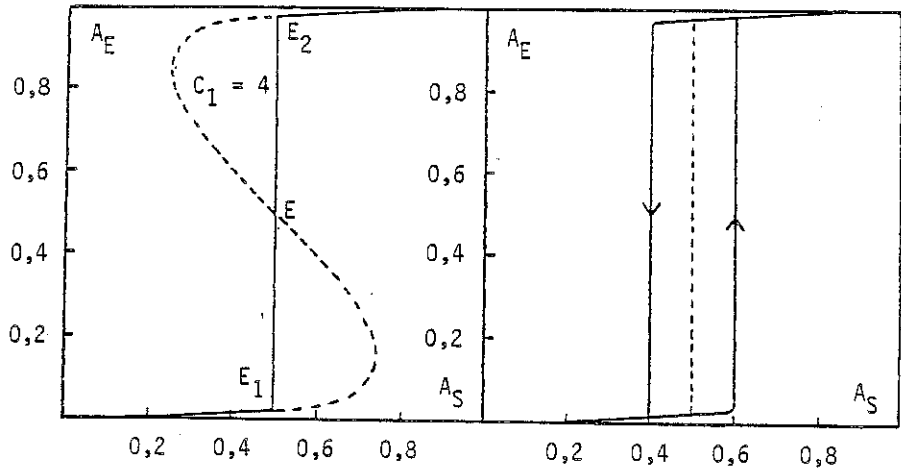


Figure III.10. Démixtion.

Figure III.11. Hystérésis.

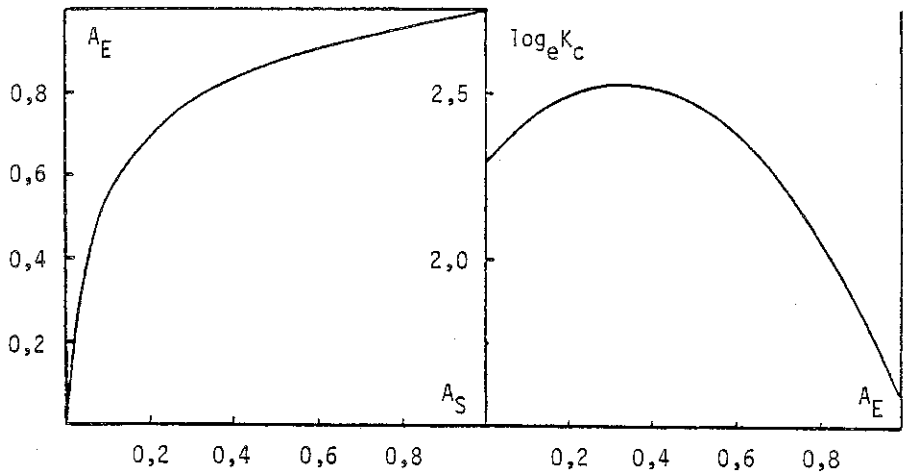


Figure III.12. $A_S =$

Figure III.13.

$$A_E + (1 - A_E)e^{\frac{A_E}{(2,3 + 2 \cdot 0,7 \cdot A_E - 3 \cdot 0,7 \cdot A_E^2)}} \quad \log_e K_C = 2,3 + 2 \cdot 0,7 \cdot A_E - 3 \cdot 0,7 \cdot A_E^2$$

X_2 sites du type 2 dans le groupe 2,

 X_i sites du type i dans le groupe i,

 X_j sites du type j dans le groupe j,

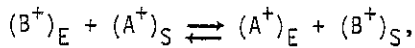
X_i est le rapport du nombre total de cations dans les sites du type i au nombre total de cations dans l'échangeur :

$$X_i = \frac{n_{A,i} + n_{B,i}}{\sum_{i=1}^J n_{A,i} + \sum_{i=1}^J n_{B,i}} ; \sum_{i=1}^J X_i = 1,$$

Les nombres $n_{A,i}$ et $n_{B,i}$ sont exprimés en équivalents-grammes.

III.4.2.1. Fonctions thermodynamiques relatives au système : échangeur dans son intégralité – solution aqueuse

La réaction d'échange de cations précédemment définie concerne alors l'ensemble des sites de tous les groupes :



$$\Delta G^{\circ} = - RT \log_e K, \quad (\text{III.22})$$

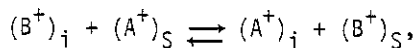
$$K = \frac{a_{A,E} a_{B,S}}{a_{B,E} a_{A,S}} = \frac{A_{E}^{a_{B,S}} \cdot f_A}{B_{E}^{a_{A,S}} \cdot f_B} = K_C F, \quad (\text{III.23})$$

$$K_C = \frac{A_{E}^{B_S} \cdot \gamma_B}{B_{E}^{A_S} \cdot \gamma_A} = K_S \Gamma, \quad (\text{III.24})$$

$$\Gamma \approx 1 \text{ et } K_C \approx K_S.$$

III.4.2.2. Fonctions thermodynamiques relatives au système : groupe de sites i – solution aqueuse

De même une réaction d'échange de cations peut être définie pour chaque groupe de sites i :



$$\Delta G_i^{\circ} = - RT \log_e K_i, \quad (\text{III.25})$$

$$K_j = \frac{a_{A,i} a_{B,S}}{a_{B,i} a_{A,S}} = \frac{A_i a_{B,S}}{B_i a_{A,S}} \cdot \frac{f_A}{f_B} = K_{Ci} F_i \quad (\text{III.26})$$

$$K_{Ci} = \frac{A_i B_S \gamma_B}{B_i A_S \gamma_A} = K_{Si} \Gamma, \quad (\text{III.27})$$

$$\Gamma \approx 1 \text{ et } K_{Ci} \approx K_{Si}.$$

Les fractions équivalentes A_E , A_i , B_E et B_i sont liées par les relations :

$$A_E = \sum_{i=1}^j X_i A_i ; B_E = \sum_{i=1}^j X_i B_i. \quad (\text{III.28})$$

III.4.2.3. Relations entre les fonctions thermodynamiques concernant l'échangeur dans son intégralité et celles concernant les j groupes de sites

La réaction globale est la somme des réactions 1 à j , par conséquent :

$$\Delta G^\circ = \sum_{i=1}^j X_i \Delta G_i^\circ ; \Delta H^\circ = \sum_{i=1}^j X_i \Delta H_i^\circ ; \Delta S^\circ = \sum_{i=1}^j X_i \Delta S_i^\circ. \quad (\text{III.29})$$

Des relations (III.22), (III.25) et (III.29) :

$$- RT \log_e K = - X_1 RT \log_e K_1 - X_2 RT \log_e K_2 - \dots - X_j RT \log_e K_j,$$

d'où :

$$K = K_1^{X_1} K_2^{X_2} \dots K_j^{X_j}.$$

Des relations (III.23) et (III.26) :

$$\frac{a_{B,S}}{a_{A,S}} = K \cdot \frac{a_{B,E}}{a_{A,E}} = K_1 \cdot \frac{a_{B,1}}{a_{A,1}} = \dots = K_j \cdot \frac{a_{B,j}}{a_{A,j}}$$

et

$$\frac{a_{B,S}}{a_{A,S}} = K_C \cdot \frac{B_E}{A_E} = K_{C1} \cdot \frac{B_1}{A_1} = \dots = K_{Cj} \cdot \frac{B_j}{A_j}.$$

Afin de déterminer la relation entre les coefficients de sélectivité K_S et K_{Sj} , reprenons la relation (III.24) :

$$K_S = \frac{A_E B_S}{B_E A_S},$$

et remplaçons les fractions équivalentes A_E et B_E par leurs expressions (III.28) :

$$K_S = \frac{(\sum_{i=1}^j X_i A_i) B_S}{(\sum_{i=1}^j X_i B_i) A_S},$$

de la relation (III.27) :

$$B_i \cdot \frac{A_S}{B_S} = \frac{A_i}{K_{Si}} ; A_i \cdot \frac{B_S}{A_S} = K_{Si} B_i,$$

d'où :

$$K_S = \frac{\sum_{i=1}^j X_i A_i}{\sum_{i=1}^j X_i \cdot \frac{A_i}{K_{Si}}} ; K_S = \frac{\sum_{i=1}^j X_i B_i K_{Si}}{\sum_{i=1}^j X_i B_i}.$$

Ces expressions sont les rapports de deux polynômes. Le résultat de chaque division est un troisième polynôme avec un nombre infini de termes en A_i ou B_i . Or les fractions équivalentes A_i et B_i sont des fonctions des fractions équivalentes A_E et B_E , par conséquent même lorsque tous les sites des divers groupes sont idéaux ($C_1, C_2, \dots, C_n = 0$) la courbe représentative de la fonction $\log_e K_C = f(A_E)$ n'est en général pas linéaire. Dans le cas des zéolites, Barrer a souvent trouvé des courbes sigmoïdes. Ainsi deux ou plusieurs groupes de sites idéaux de caractéristiques suffisamment différentes peuvent conduire à une représentation $\log_e K_C = f(A_E)$ semblable à celle donnée par un groupe de sites non idéaux. Ces considérations sont illustrées par un exemple, figures III.14 et III.15.

Ces relations ne présentent qu'un intérêt formel. Elles montrent la contribution des divers groupes de sites aux fonctions thermodynamiques. Les constantes K_i ne peuvent pas être évaluées couramment à partir d'une isotherme d'échange de cations même lorsque le nombre de groupes de sites et leurs populations de cations sont connus par une analyse radiocristallographique. Néanmoins Barrer a pu mettre en évidence deux groupes de si-

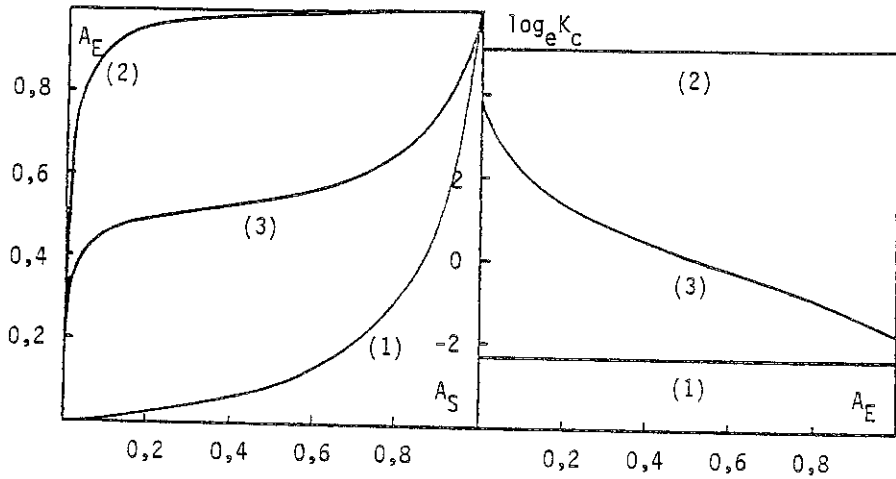


Figure III.14.

Figure III.15.

$$(1) A_E = \frac{K_1 A_S}{1 + (K_1 - 1)A_S}, \quad K_1 = 10^{-1},$$

$$(1) \log_e K_C = -2,3,$$

$$(2) \log_e K_C = 4,6,$$

$$(2) A_E = \frac{K_2 A_S}{1 + (K_2 - 1)A_S}, \quad K_2 = 10^2,$$

$$(3) \log_e K_C = \log_e \frac{A_E(1-A_S)}{(1-A_E)A_S}.$$

$$(3) A_E = X_1 \cdot \frac{K_1 A_S}{1 + (K_1 - 1)A_S} + X_2 \cdot \frac{K_2 A_S}{1 + (K_2 - 1)A_S},$$

$$X_1 = X_2 = 0,5.$$

tes dans une zéolite à partir d'une isotherme sigmoïde et déterminer les constantes K , K_1 et K_2 sans information supplémentaire.

III.5. Fonctions thermodynamiques d'excès par équivalent-gramme

Une fonction thermodynamique d'excès est la différence entre une fonction thermodynamique de mélange et la valeur qu'elle aurait si la solution solide était idéale, dans les mêmes conditions de pression et de température.

III.5.1. Enthalpie libre : ΔG_{ex}

$$\Delta G_{ex} = \Delta G_m - \Delta G_m^{id},$$

la différence entre les relations (III.13) et (III.16) conduit à :

$$\Delta G_{ex} = RT [A_E \log_e f_A + (1 - A_E) \log_e f_B].$$

III.5.2. Enthalpie : ΔH_{ex}

$$\Delta H_{ex} = \Delta H_m - \Delta H_m^{id},$$

la différence entre les relations (III.14) et (III.17) conduit à :

$$\Delta H_{ex} = -RT^2 \left[A_E \left(\frac{\partial \log_e f_A}{\partial T} \right)_{A_E} + (1 - A_E) \left(\frac{\partial \log_e f_B}{\partial T} \right)_{A_E} \right].$$

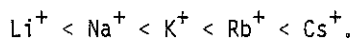
III.5.3. Entropie : ΔS_{ex}

L'entropie ΔS_{ex} est déterminée à partir de la relation :

$$\Delta G_{ex} = \Delta H_{ex} - T \Delta S_{ex}.$$

III.6. Sélectivité des échangeurs

La sélectivité d'un échangeur pour un cation monovalent est d'autant plus forte que le rayon du cation à l'état déshydraté est plus grand ou que le rayon du cation à l'état hydraté est plus petit :



Cette règle n'est pas valable si l'échangeur présente une impossibilité stérique. La sélectivité est alors déterminée par le rayon cristallin du cation. C'est le cas des zéolites qui sont des tamis moléculaires.

En principe, la sélectivité d'un échangeur est d'autant plus forte que le nombre de charges du cation est plus élevé. Cependant les charges négatives d'un échangeur sont discrètes et unitaires. Par con-

séquent, la sélectivité ne dépend pas uniquement de l'intensité des forces coulombiennes, elle dépend aussi de la distance entre les charges de l'échangeur.

IV. EXEMPLES D'ECHANGES DE CATIONS EN SOLUTION AQUEUSE

IV.1. Montmorillonite-NH₄, Martin et Laudelout (5)

IV.1.1. Structure

La montmorillonite est un alumino-silicate à charpente bidimensionnelle, c'est-à-dire un silicate en feuillets. C'est une argile, c'est-à-dire que les dimensions des cristaux sont inférieures à 2 μm .

La structure de la montmorillonite dérive de celle de la pyrophyllite. Cette dernière comprend des ions O^{2-} , Si^{4+} , OH^- et Al^{3+} , figure IV.1. Chaque ion Si^{4+} se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont des ions O^{2-} . Les tétraèdres sont liés par les sommets d'une face et forment une couche plane infiniment grande. Chaque ion Al^{3+} se trouve au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont des ions O^{2-} et OH^- . Les octaèdres sont couchés sur une face et forment également une couche plane infiniment grande. Un feuillet est constitué par deux couches planes de tétraèdres enserrant une couche plane d'octaèdres. Un tel édifice est électriquement neutre.

La substitution d'ions Mg^{2+} à des ions Al^{3+} conduit à la montmorillonite. Cette substitution entraîne un déficit de charges positives ou, ce qui revient au même, un excès de charges négatives. Celles-ci sont compensées par des cations hydratés situés entre les feuillets. Ces cations sont échangeables par d'autres cations.

En outre la montmorillonite possède des charges négatives en bordure de feuillets, en particulier sur les zones de rupture latérale des feuillets.

La capacité d'échange de cations (C.E.C.) d'un silicate est définie comme étant la quantité maximale de cations échangeables exprimée en milliéquivalents-grammes par 100 grammes de minéral calciné à 1000°C (en abrégé m.éq.g).

IV.1.2. Echange de cations



M : montmorillonite, S : solution,

A^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ,

molarité totale : $m_{\text{A}} + m_{\text{NH}_4} = 0,05 \text{ éq.g l}^{-1}$,

capacité d'échange de cations : C.E.C. = 100 m.éq.g,

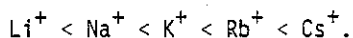
température : $t = 25^\circ\text{C}$.

Les auteurs se sont d'abord assurés de la réversibilité de la réaction.

Les isothermes $(\text{NH}_4)_{\text{M}} = f((\text{NH}_4)_{\text{S}})$ sont régulières et rappellent les isothermes de solutions solides idéales, figure IV.2.

La courbe $\log_{10} K_{\text{C}} = f((\text{NH}_4)_{\text{M}})$ est presque une droite horizontale dans le cas de l'échange d'ions $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$, figure IV.3. Cet échange de cations se comporte de manière pratiquement idéale. Les autres échanges de cations sont proches d'échanges idéaux. L'intégration graphique des courbes conduit aux constantes d'équilibre thermodynamiques K, tableau IV.1.

Ces résultats montrent que la sélectivité de la montmorillonite pour les cations croît de l'ion Li^+ à l'ion Cs^+ :



C'est l'ordre croissant des rayons ioniques des cations à l'état déshydraté, c'est aussi l'ordre inverse des rayons ioniques des cations à l'état hydraté.

Les enthalpies libres standards d'échange ΔG° sont calculées à partir de la relation (III.12) :

$$\Delta G^\circ = - RT \log_e K,$$

$$R = 1,987 \text{ cal K}^{-1} (\text{éq.g})^{-1},$$

$$T = 298 \text{ K},$$

$$\Delta G^\circ = - 0,592 \log_e K \text{ kcal } (\text{éq.g})^{-1}, \text{ figure IV.4.}$$

Le déplacement des isothermes sous l'influence de la température est insuffisant pour déterminer les enthalpies standards d'échange ΔH°

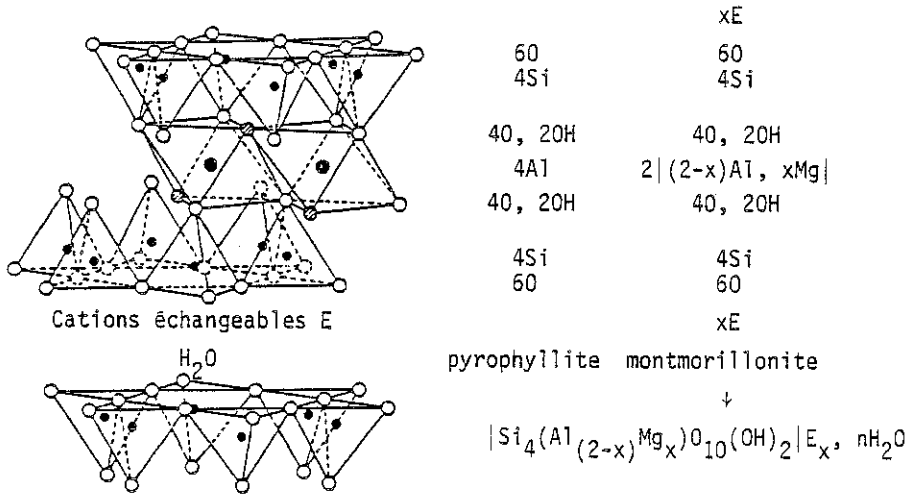


Figure IV.1. Structure de la montmorillonite.

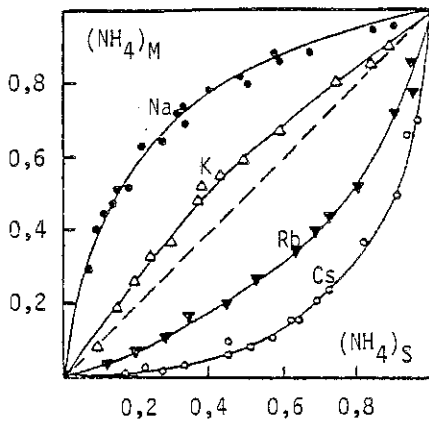


Figure IV.2.

$$(\text{NH}_4)_M = f((\text{NH}_4)_S).$$

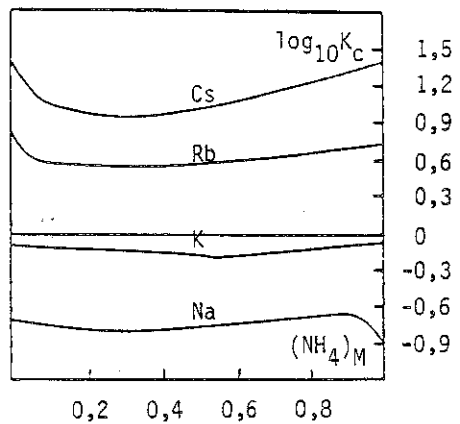


Figure IV.3.

$$\log_{10}K_c = f((\text{NH}_4)_M).$$

à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz. Ces déterminations ont par conséquent été effectuées par microcalorimétrie, figure IV.5.

Les entropies standards d'échange ΔS° sont calculées à partir des enthalpies libres ΔG° et des enthalpies ΔH° à l'aide de la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

figure IV.6. Ces entropies sont très faibles sauf dans le cas de l'échange d'ions $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$.

Il existe une assez bonne corrélation entre l'enthalpie libre standard d'échange ΔG° et la polarisabilité α_A du cation déplaçant l'ion NH_4^+ , figure IV.7. Un ion ou une molécule soumis à un champ électrique est déformé, le noyau subit une force dans le sens du champ et chaque électron subit une force dans le sens inverse. L'ion déformé acquiert un moment de dipole induit m proportionnel à l'intensité E du champ qui agit sur lui :

$$m = \alpha E.$$

Le facteur de proportionnalité α est la polarisabilité de l'ion. Or la polarisabilité des cations étudiés croît régulièrement avec le rayon ionique de ces cations à l'état déshydraté. Par conséquent la sélectivité est fonction de ce rayon ionique.

IV.1.3. Cas particulier des ions H_3O^+



L'instabilité chimique de la montmorillonite- H_3O complique beaucoup l'étude d'une telle réaction : Les ions H_3O^+ ne restent pas fixés sur les sites d'échange. Les ions H^+ diffusent à travers les feuillets, atteignent les octaèdres et libèrent des ions Al^{3+} de la structure. Les ions Al^{3+} libérés passent sur les sites d'échange puis sur les faces latérales et les bords des faces planes des particules d'argile. La montmorillonite- H_3O évolue ainsi spontanément vers une montmorillonite-Al en fonction du temps. Le système à deux ions : H_3O^+ et NH_4^+ , est remplacé par le système à trois ions : H_3O^+ , Al^{3+} et NH_4^+ . Néanmoins cette réaction

A^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
K	0,165	0,183	0,709	3,84	12,90

Tableau IV.1. Constantes d'équilibre thermodynamiques.

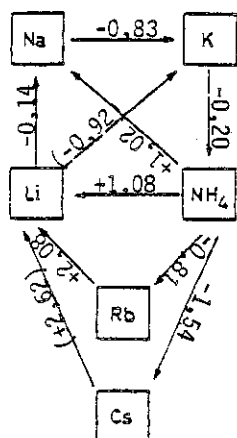


Figure IV.4.

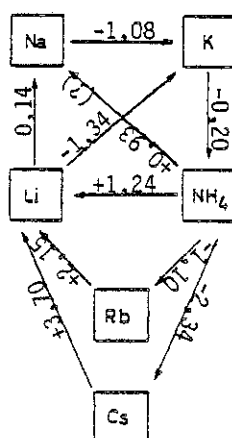
 $\Delta G^\circ \text{ kcal} (\text{éq.g})^{-1}$.

Figure IV.5.

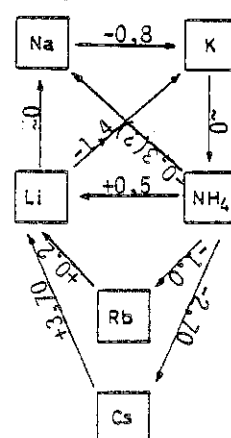
 $\Delta H^\circ \text{ kcal} (\text{éq.g})^{-1}$.

Figure IV.6.

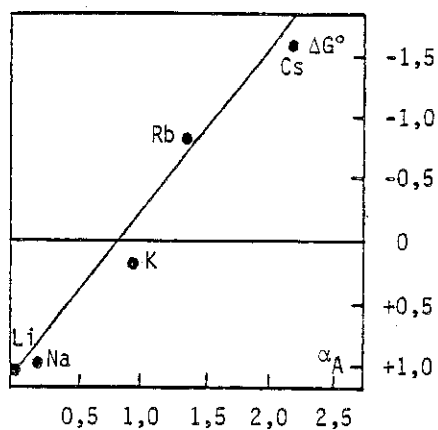
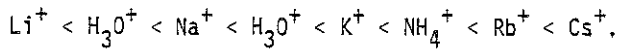
 $\Delta S^\circ \text{ cal K}^{-1} (\text{éq.g})^{-1}$.

Figure IV.7. Echange d'ions $NH_4^+ \rightarrow A^+$, variations de l'enthalpie libre d'échange en fonction de la polarisabilité $\alpha_A (\text{\AA}^3)$ du cation déplaçant l'ion NH_4^+ .

a été étudiée mais avec beaucoup de précautions, Gilbert et Laudelout (6), Foscolos et Barshad (7).

Dans l'échelle de sélectivité, les ions H_3O^+ se situent un peu avant ou un peu après les ions Na^+ selon les auteurs :



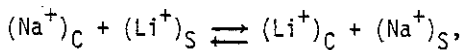
La sélectivité de la montmorillonite pour les ions H_3O^+ est comparable à sa sélectivité pour les ions Na^+ .

IV.2. Cancrinite-Na basique, Barrer et Falconer (8)

IV.2.1. Structure

La cancrinite est un aluminosilicate à charpente tridimensionnelle. C'est un feldspathoïde ayant certaines propriétés de zéolites. La structure est constituée par un assemblage de cycles à six tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , figure IV.8. Les traits de la figure représentent les liaisons Si-O et Al-O. Cet assemblage forme des canaux limités par douze tétraèdres. Ces canaux sont parallèles à l'axe c du cristal et leur diamètre est de 6 \AA . La substitution d'ions Al^{3+} à des ions Si^{4+} confère des charges négatives à cette structure, compensées par des cations échangeables situés dans les canaux.

IV.2.2. Echange de cations



C : cancrinite,

$$m_{Li} + m_{Na} = 0,10 \text{ \AA} \cdot g^{-1},$$

t = 25, 85 et 110°C.

L'isotherme $Li_S = f(Li_C)$ est une courbe sigmoïde indépendante de la température entre 25 et 110°C, figure IV.9. La cancrinite-Na et la cancrinite-Li conduisent à deux isothermes superposables, par conséquent la réaction d'échange de cations est réversible.

La courbe $\log_{10} K_C = f(Li_C)$ est une droite, figure IV.10. La relation de Kielland est donc applicable :

$$\log_e K_C = \log_e K - C_1(1 - 2Li_C),$$

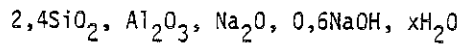
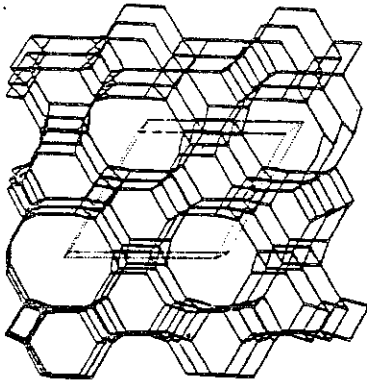


Figure IV.8. Structure de la cancrinite.

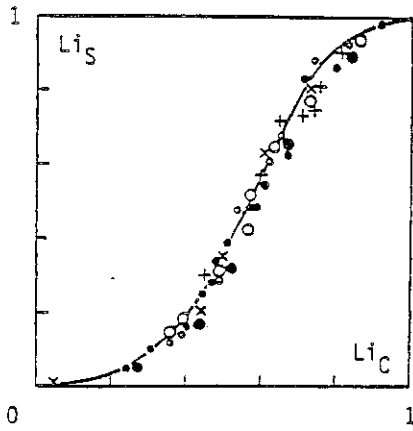


Figure IV.9. $\text{Li}_S = f(\text{Li}_C)$.

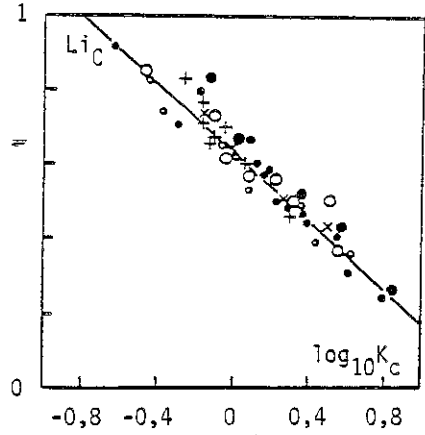


Figure IV.10. $\log_{10} K_C = f(\text{Li}_C)$.

$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+ : 0, 25^\circ\text{C} ; \circ, 85^\circ\text{C} ; \times, 110^\circ\text{C},$

$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ : \bullet, 25^\circ\text{C} ; \bullet, 85^\circ\text{C} ; +, 110^\circ\text{C}.$

on trouve :

$$C_1 = - 2,5,$$

$$K = 1,86,$$

$$\Delta G^\circ = - RT \log_e K = - 380 \text{ cal (éq.g)}^{-1}.$$

L'isotherme étant indépendante de la température :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ = - 380 \text{ cal (éq.g)}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 0.$$

IV.3. Vermiculite-Na, Le Dred, Saehr et Wey (9)

IV.3.1. Structure

La vermiculite dérive du talc qui est l'analogue magnésien de la pyrophyllite, figure IV.11. La substitution d'ions Al^{3+} à des ions Si^{4+} confère des charges négatives à la structure. Deux types de compensation des charges interviennent :

- la substitution d'ions Al^{3+} à des ions Mg^{2+} ,
- la présence de cations échangeables entre les feuillets.

L'épaisseur des feuillets dépend de la nature des cations de compensation et de leur état d'hydratation. Par exemple l'épaisseur d'un feuillet de vermiculite-Na est de 15 Å et l'épaisseur d'un feuillet de vermiculite-K est de 10 Å.

IV.3.2. Echange d'ions $Na^+ \rightleftharpoons K^+$

$$m_K + m_{Na} = 0,05 \text{ éq.g l}^{-1},$$

$$C.E.C. = 190 \text{ m.éq.g},$$

$$t = 25^\circ C.$$

La vermiculite-Na et la vermiculite-K conduisent à deux isothermes non superposables, figure IV.12. Une hystérésis apparaît. En outre les moitiés inférieures des isothermes se distinguent très nettement des moitiés supérieures et sont pratiquement verticales. Une démixtion se produit entre les vermiculites de fractions équivalentes K_V voisines de 0 et de 0,5.

La démixtion est confirmée par l'analyse radiocristallographique. Celle-ci met en évidence trois périodicités d suivant la normale aux plans des feuillets : 15, 25 et 10 Å, figure IV.13. Ces trois périodicités identifient trois phases vermiculite : la vermiculite-Na, la vermiculite-(Na,K) et la vermiculite-K. La vermiculite-(Na,K) est un minéral interstratifié

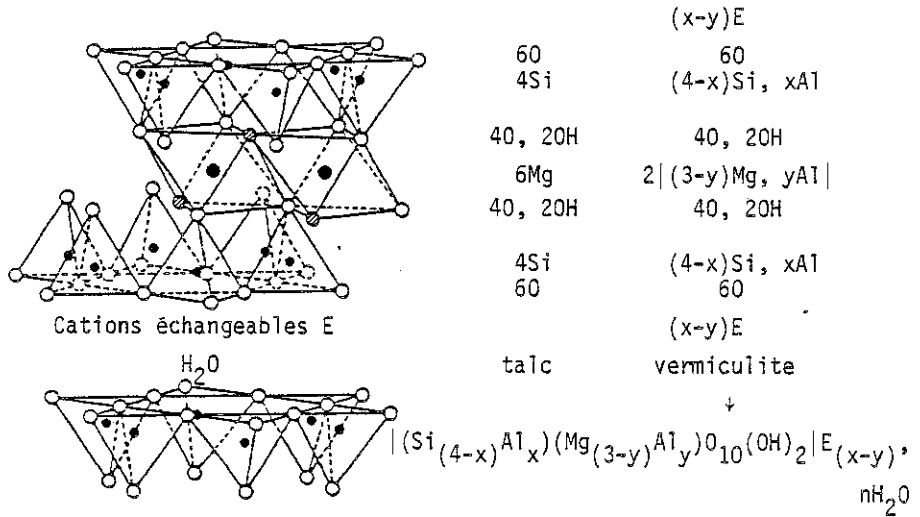
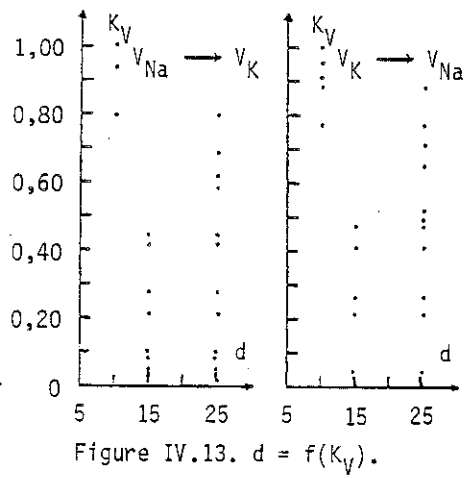
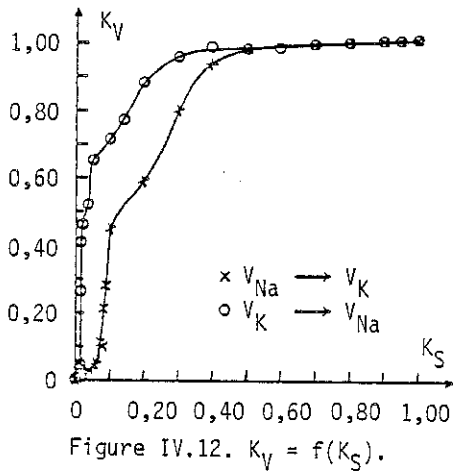


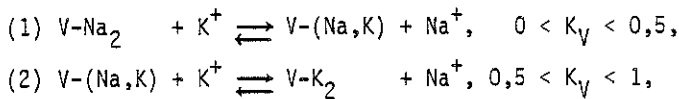
Figure IV.11. Structure de la vermiculite.



régulier. La présence de chaque phase dépend de la valeur de la fraction équivalente K_V :

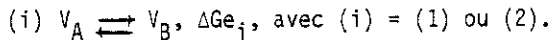
$$\begin{aligned} K_V = 0 & \quad \text{vermiculite-Na,} \\ 0 < K_V < 0,5 & \quad \text{vermiculite-Na et vermiculite-(Na,K) : démixtion,} \\ K_V = 0,5 & \quad \text{vermiculite-(Na,K),} \\ 0,5 < K_V < 1 & \quad \text{vermiculite-(Na,K) et vermiculite-K : démixtion,} \\ K_V = 1 & \quad \text{vermiculite-K.} \end{aligned}$$

Par conséquent, deux réactions d'échange de cations bien définies, équilibrées et réversibles ont lieu selon la valeur de la fraction équivalente K_V ou K_S :

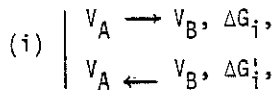


V : vermiculite.

Les réactions (1) et (2) peuvent être schématisées par la réaction (i), d'enthalpie libre de référence ou standard ΔG_{i_1} :



Le décalage des isothermes directe et inverse traduit l'existence de deux réactions annexes, une pour chaque sens, d'enthalpies libres ΔG_{i_1} et $\Delta G_{i_1}'$, de sorte que les isothermes correspondent aux réactions globales, d'enthalpies libres ΔG_i et $\Delta G_i'$:



avec :

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \Delta G_{e_1} + \Delta G_{i_1}, \\ \Delta G_i' &= -\Delta G_{e_1} + \Delta G_{i_1}'. \end{aligned}$$

L'enthalpie libre de réaction ΔG_i a pour expression :

$$\Delta G_i = -RT \log_e K_i,$$

avec :

$$K_i = \frac{1 - K_{Si}}{K_{Si}},$$

par conséquent :

$$\Delta G_i = -RT \log_e \left(\frac{1 - K_{Si}}{K_{Si}} \right).$$

Les deux moitiés de l'isotherme directe n'étant pas rigoureusement verticales, les fractions équivalentes K_{S1} et K_{S2} sont prises comme étant les abscisses des points d'ordonnée K_Y : 0,25 et 0,75, tableau IV.2. De même :

$$\Delta G'_i = -RT \log_e K'_i,$$

$$K'_i = \frac{K'_{Si}}{1 - K'_{Si}},$$

$$\Delta G'_i = -RT \log_e \left(\frac{K'_{Si}}{1 - K'_{Si}} \right).$$

Sur l'isotherme inverse, les fractions équivalentes K'_{S1} et K'_{S2} sont les abscisses des points d'ordonnée K_Y : 0,25 et 0,75, tableau IV.2.

En supposant que les enthalpies libres des réactions annexes soient égales :

$$\Delta G_{a_i} = \Delta G_{a'_i} = \frac{1}{2} (\Delta G_i + \Delta G'_i),$$

$$\Delta G_{e_i} = \frac{1}{2} (\Delta G_i - \Delta G'_i), \text{ tableau IV.2.}$$

Les réactions annexes sont probablement des réactions d'initiation aux échanges de cations.

IV.4. Phillipsite-Na, Barrer et Munday (10)

IV.4.1. Structure

La phillipsite est une zéolite. La structure est constituée par un assemblage de cycles à quatre tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , figure IV.14.

Cet assemblage forme des canaux parallèles aux axes a, b et c du cristal. Les canaux sont interconnectés et leurs diamètres sont compris entre 2,8 et 4,8 Å. Ces canaux contiennent les cations échangeables.

IV.4.2. Echange de cations



(i)	K_{Si}	K'_{Si}	K_f	K'_f	ΔG_f cal (éq.g.) ⁻¹	$\Delta G'_f$ cal (éq.g.) ⁻¹	ΔG_a cal (éq.g.) ⁻¹	ΔG_e cal (éq.g.) ⁻¹
-----	----------	-----------	-------	--------	---	--	---	---

(1)	0,090	0,015	10,1	0,0152	-1370 \pm 40	+2480 \pm 40	+560 \pm 40	-1930 \pm 40
(2)	0,282	0,130	2,55	0,149	-550 \pm 60	+1130 \pm 50	-290 \pm 60	-840 \pm 60

Tableau IV.2. Constantes d'équilibre et enthalpies libres des réactions.

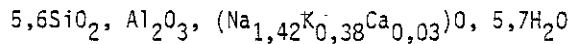
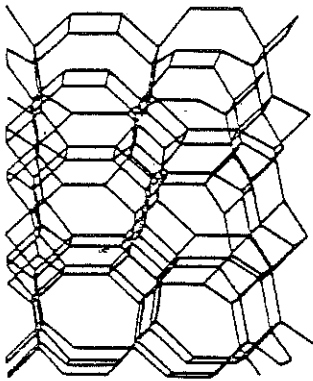
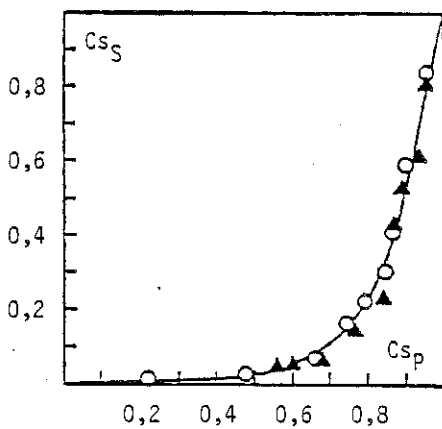
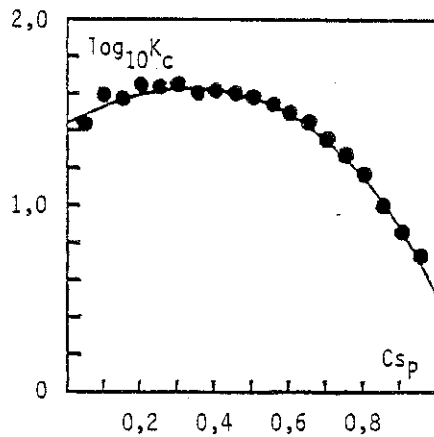
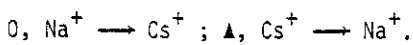


Figure IV.14. Structure de la phillipsite.

Figure IV.15. $Cs_S = f(Cs_P)$.Figure IV.16. $\log_{10} K_C = f(Cs_P)$.

P : phillipsite,

$$m_{\text{Cs}} + m_{\text{Na}} = 0,10 \text{ \u00e9q.g l}^{-1},$$

C.E.C. = 357 m.\u00e9q.g,

t = 25\u00b0C.

La phillipsite-Na et la phillipsite-Cs conduisent \u00e0 deux isothermes superposables, figure IV.15, par cons\u00e9quent la r\u00e9action d'\u00e9change de cations est r\u00e9versible.

La courbe $\log_{10}K_C = f(C_{\text{Sp}})$ pr\u00e9sente un maximum, figure IV.16.

Cette courbe peut \u00eatre d\u00e9crite par l'\u00e9quation cubique :

$$\log_e K_C = 3,29 + 2,35C_{\text{Sp}} - 2,35C_{\text{Sp}}^2 - 2,05C_{\text{Sp}}^3,$$

avec les valeurs des constantes $C_0 : 3,29$; $C_1 : 1,17$; $C_2 : - 0,78$ et $C_3 : - 0,51$.

Cette \u00e9quation cubique permet de calculer les diverses fonctions thermodynamiques, par exemple l'enthalpie libre standard d'\u00e9change ΔG° :

$$\Delta G^\circ = - RT \sum_{i=0}^n C_i,$$

$$\Delta G^\circ = - 1,88 \text{ kcal (\u00e9q.g)}^{-1}.$$

- OUVRAGES DE BASE -

BRUHAT G. (1962). Cours de physique g\u00e9n\u00e9rale. Thermodynamique. Masson et Cie, Paris, 5e \u00e9d.

FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. et JELLI A. (1971). Chimie-physique des ph\u00e9nom\u00e8nes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates. Masson et Cie, Paris, 1-15 et 261-269.

Ouvrage sp\u00e9cialis\u00e9 dans l'\u00e9tude des ph\u00e9nom\u00e8nes qui se produisent \u00e0 l'interface solide-gaz ou solide-liquide.

SOUCHAY P. (1964). Chimie g\u00e9n\u00e9rale. Thermodynamique chimique. Masson et Cie, Paris, 2e \u00e9d.

- REFERENCES -

- (1) GAINES G.L. et THOMAS H.C. (1953). Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys., 21, 714-718.
Théorie de Gaines et Thomas.
- (2) THOMAS H.C. et GAINES G.L. (1954). The thermodynamics of ion exchange on clay minerals. A preliminary report on the system montmorillonite-Cs-Sr. Clays and clay Minerals, Proc. 2 th Nat. Conf., 1953, Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council, pub. 327, Washington, D.C., 398-403.
- (3) BARRER R.M. et KLINOWSKI J. (1972). Ion exchange involving several groups of homogeneous sites. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 73-87.
- (4) BARRER R.M. (1974). Isomorphous replacement by ion exchange : some equilibrium aspects. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 97, 89-100.
Article de synthèse avec 15 références concernant la thermodynamique de l'échange de cations dans les zéolites.
- (5) MARTIN H. et LAUDELOUT H. (1963). Thermodynamique de l'échange des cations alcalins dans les argiles. J. Chim. Phys. 60, 1086-1099.
- (6) GILBERT M. et LAUDELOUT H. (1965). Exchange properties of hydrogen ions in clays. Soil Sci., 100, 157-162.
- (7) FOSCOLOS A.E. et BARSHAD I. (1969). Equilibrium constants between both freshly prepared and aged H montmorillonites and chloride salt solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33, 242-247.
- (8) BARRER R.M. et FALCONER J.D. (1956). Ion exchange in feldspathoids as a solid-state reaction. Proc. Roy. Soc. A, 236, 227-249.
- (9) LE DRED R., SAEHR D. et WEY R. (1978). Etude thermodynamique de l'échange d'ions $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ dans une vermiculite. C.R. Acad. Sc. Paris, 286, série D, 807-810.
- (10) BARRER R.M. et MUNDAY B.M. (1971). Cation exchange reactions of a sedimentary phillipsite. J. Chem. Soc. (A), 2904-2909.

I.S.B.N 2.90.35.89.02.X