

# Table des matières

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

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

---

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

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

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