

---

## CHAPITRE I: Rappels sur les surfaces et l'interfaces

---

### I.1. Réseaux et systèmes 2D:

Tout milieu périodique à deux dimensions peut être décrit par l'un des quatre systèmes suivants:

- Oblique;
- Carré;
- Hexagonal;
- rectangulaire.

Se qui correspond aux groupes ponctuels (2, 4mm, 6mm, 2mm).

Seul le système rectangulaire admet une autre maille différente de la maille primitive de mode centré ( $n=2$ ).

Il existe 5 réseaux de Bravais à 2D

#### \*Réseau oblique:

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$$
$$\varphi \neq 60^\circ \neq 90^\circ \neq 120^\circ$$

La maille conventionnelle parallélogramme

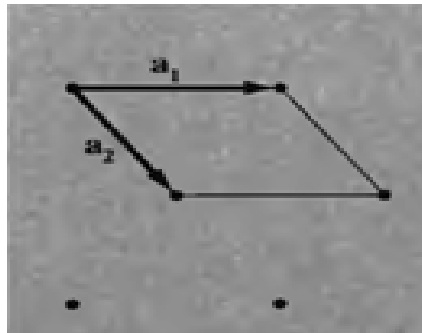


Figure I.1: réseau oblique

#### \*Réseau Carré:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$$
$$\varphi = 90^\circ$$

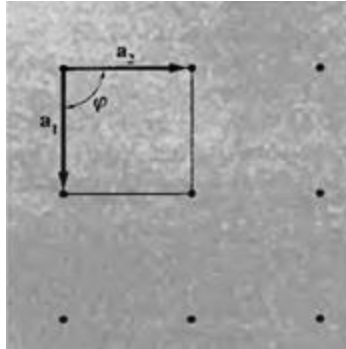


Figure I.2: réseau carré

**\*Réseau hexagonal:**

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$$

La maille conventionnelle losange

$$\varphi = 120^\circ$$

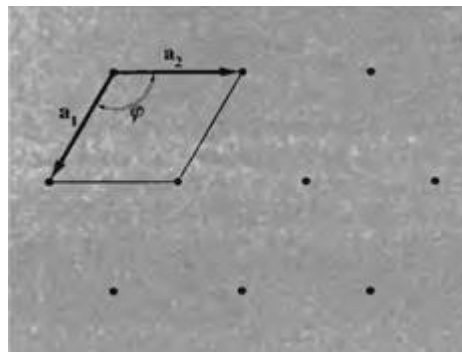


Figure I.3: réseau hexagonal

**\*Réseau rectangulaire:**

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$$

$$\varphi = 90^\circ$$

La maille conventionnelle rectangle simple

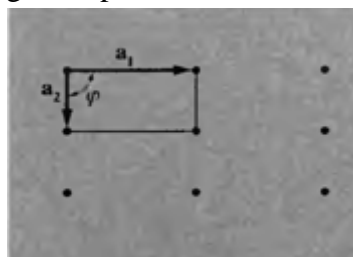


Figure I.4: réseau rectangulaire simple

**\*Réseau rectangulaire centré:**

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$$

$$\varphi = 90^\circ$$

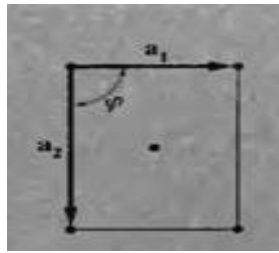


Figure I.5: réseau rectangulaire centré.

**I.2. Groupes de symétrie 2D:**

Les opérations de symétrie ponctuelle sont finalement classées de la manière suivante :

**I.2.a. La rotation:**

C'est une opération de symétrie qui s'effectue par rotation autour d'un axe de symétrie « $C_n$ ».

$n$  est un entier désignant l'ordre de l'axe.

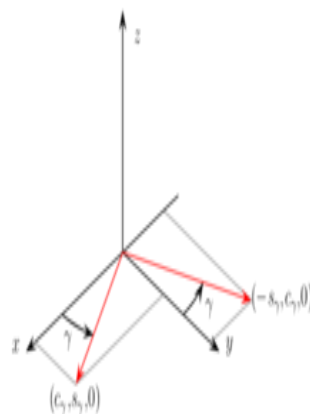


Figure I.6: exemple de rotation.

### I.2.b. La réflexion:

On dit qu'une figure possède cette symétrie si une moitié de la figure est l'image spéculaire de l'autre moitié dans un plan de symétrie (miroir) symbolisé par «  $m$  ».

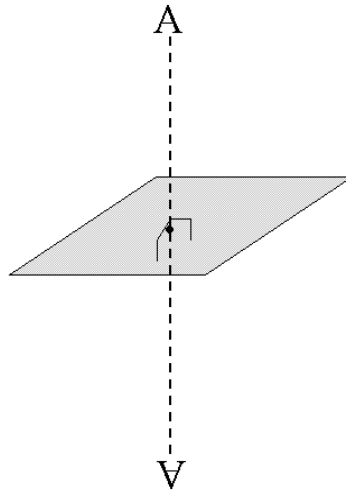


Figure I.7 : exemple de réflexion.

### I.2.c. L'inversion:

Cette symétrie (l'inversion) s'effectue par rapport à un point «  $i$  », appelée centre d'inversion,

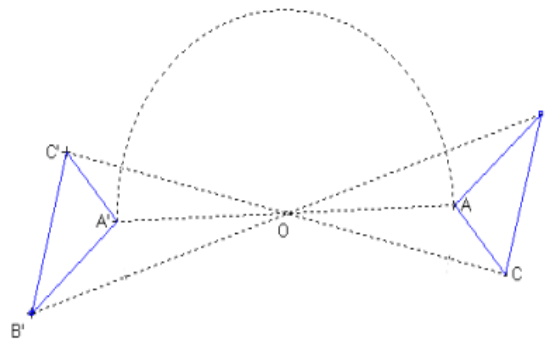


Figure I.8 : exemple d'inversion.

### I.2.d. La roto-inversion:

C'est une opération composée d'une rotation suivie d'une inversion..

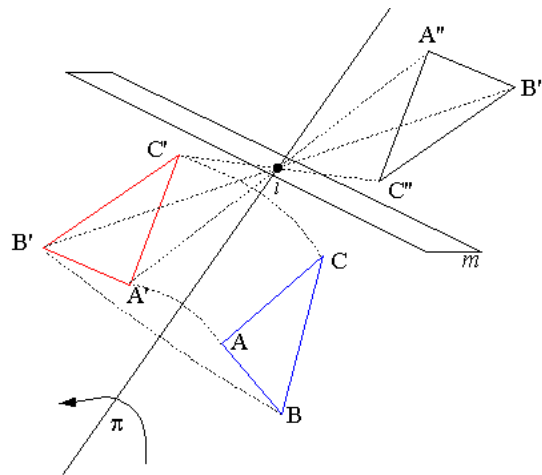


Figure I.9 : la combinaison d'une rotation d'ordre 2 et d'une inversion.

Le tableau I.1 donne les éléments de symétrie de quelques figures finies.

Géométrie de la figure finie	Eléments de symétrie
<p>Carré</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_4</math> perpendiculaire au plan du carré.</li> <li>- 4 axes directs ; <math>2C_2</math> et <math>2C'_2</math> perpendiculaires à l'axe <math>C_4</math></li> <li>- 4 plans de symétrie : <math>2m</math> et <math>2m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du carré</li> </ul>
<p>Rectangle</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_2</math> perpendiculaire au plan du rectangle.</li> <li>- 2 axes directs <math>C'_2</math> et <math>C''_2</math> dans le plan du rectangle.</li> <li>- 2 plans de symétrie <math>m</math> et <math>m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du rectangle.</li> </ul>
<p>Hexagone</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_6</math> perpendiculaire au plan de l'hexagone.</li> <li>- 6 axes directs, <math>3C_2</math> et <math>3C'_2</math> perpendiculaires à l'axe <math>C_6</math></li> <li>- 6 plans de symétrie : <math>3m</math> et <math>3m'</math></li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre de l'hexagone.</li> </ul>
<p>Losange</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 axe direct <math>C_2</math> perpendiculaire au plan du losange.</li> <li>- 2 axes directs <math>C_2</math> : diagonales du losange.</li> <li>- 2 plans de symétrie : <math>m</math> et <math>m'</math> : plans diagonaux.</li> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre du losange.</li> </ul>
<p>Parallélogramme quelconce</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 centre d'inversion «i» : centre de la figure.</li> </ul>

Tableau I.1 : Représentation des éléments de quelques figures finies.

### I. 3. Réseau réciproque:

#### Définition:

A tout réseau direct (R), on peut associer un réseau réciproque (R\*). Soit  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs fondamentaux de la maille du réseau direct, on définit une maille, de vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque par :

$$\begin{cases} \vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \\ \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \\ \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \end{cases}$$

avec :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})|$$

V est le volume de la maille élémentaire du réseau direct. Ainsi, les vecteurs de base du réseau réciproque  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  et les vecteurs de base du réseau direct satisfont les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \\ \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{cases}$$

Le réseau réciproque de points bâtis à l'aide de cette maille ( $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ ) définit l'espace réciproque qui est l'espace dual de l'espace direct. Par ailleurs, l'ensemble de tous les points, ou nœuds, du réseau réciproque sont définies par les vecteurs  $\vec{G}_{hkl}$ , donnés par la relation :

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

avec  $h$ ,  $k$  et  $l$  des entiers. Le réseau réciproque a la même périodicité du réseau direct.

L'intérêt d'un tel réseau vient de ce que tout vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  est perpendiculaire au plan réticulaire d'indices de Miller ( $hkl$ ) du réseau direct.

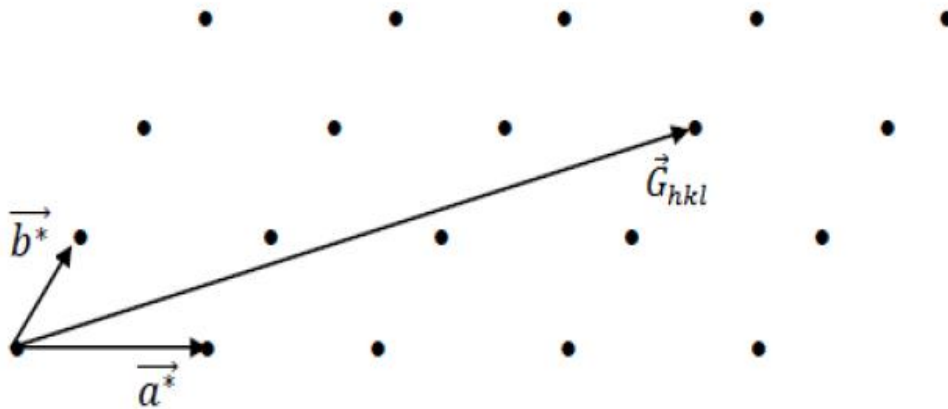


Figure I.10 : Représentation d'un réseau réciproque.

#### I.4. Zone de Brillouin:

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau direct, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.

\*Règle: pour trouver la maille élémentaire de Wigner-Seitz

- on trace les lignes qui relié le nœud à tous les ces voisins.

- on trace les plans médiateurs où (les médiatrices en 2D), le plus petit volume est la maille de Wigner-Seitz

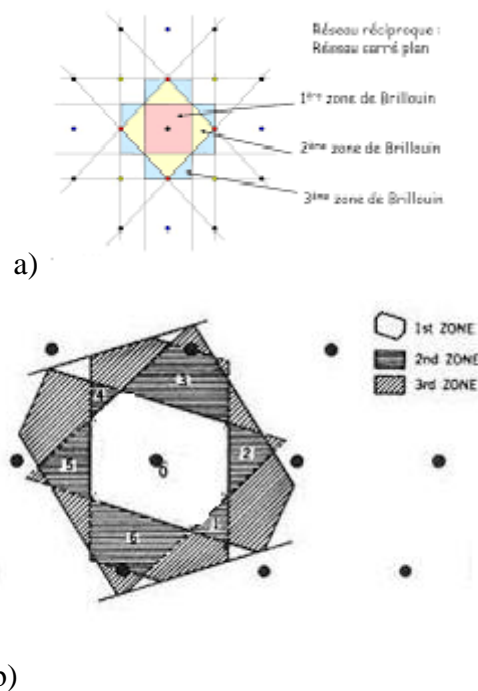


Figure I.11 : Représentation de la première zone de Brillouin. a) réseau 2D carré, b) réseau 2D oblique.

En mathématiques et en physique du solide, la première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone.

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I.12).

#### I.4.1. Les points de haute symétrie

Certains points de haute symétrie revêtent un intérêt particulier : ils sont appelés *points critiques*.

Le tableau suivant présente quelques-uns.

Symbole	Description
$\Gamma$	Centre de la zone de Brillouin
<b>Cubique simple</b>	
M	Milieu d'une arête
R	Sommet
X	Centre d'une face
<b>Cubique à faces centrées</b>	
K	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales
L	Centre d'une face hexagonale



U	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée
W	Sommet
X	Centre d'une face carrée
<b>Cubique centré</b>	
H	Sommet joignant 4 arêtes
N	Centre d'une face
P	Sommet joignant trois arêtes
<b>Hexagonal</b>	
A	Centre d'une face hexagonale
H	Sommet
K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires
L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire
M	Centre d'une face rectangulaire

#### I.4.2. Les lignes de haute symétrie

**Exemple:** (Première zone de Brillouin de la structure zinc blende)

- $\Delta$  : Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.
- $\Sigma$  : Elle relie le centre  $\Gamma$  au point K.
- $\Lambda$  : Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

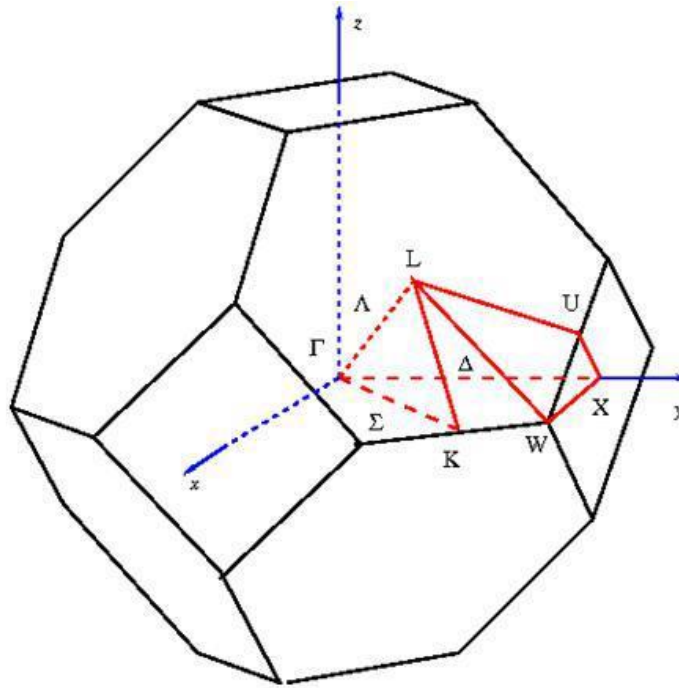


Figure I.12: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

### I.5. Définition de la surface :

Une surface: la partie extérieure (d'un corps) qui le limite en tous sens.

C'est donc la frontière physique entre une phase liquide où solide et sa propre vapeur, où vide (l'air)

La surface idéale: quand le solide n'est constitué que d'un seul type d'atomes où de molécules jusqu'à l'interface avec le gaz où liquide.

### I.6. Surface réelle: les défauts en surface:

Un corps a donc nécessairement une surface libre qui est en contact avec l'environnement air, eau, vide, gaz,...

La forme de la surface est décrite par le modèle TLK.

Le modèle TLK est un modèle de représentation d'une surface et de ses défauts à l'échelle atomique. Pour les défauts à plus grande échelle.

TLK signifie terrace, ledge, kink, c'est-à-dire le nom anglais des trois défauts principaux (terrasses, marches, décrochements) :

- *Terrace* : des surfaces planes correspondant à des plans atomique dense où (terrasses);
- *Ledge* : des marches linéaires entre deux terrasses ;
- *Kink* : décrochement dans une marche.

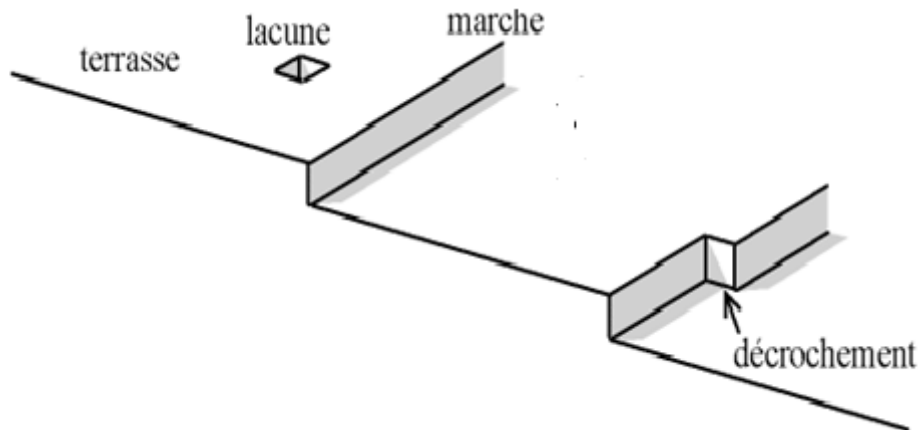


Figure I.13:Les défauts en surface.

## I.7 .Phénomènes relaxation et de reconstruction des surfaces:

À l'échelle atomique, une surface peut présenter des états structuraux inconnus dans la structure massive. On connaît essentiellement deux phénomènes relatifs à la cristallographie de la surface : la **relaxation** et la **reconstruction**

### I.7.1. Relaxation de surface:

La relaxation de surface est l'une des manifestations de la rupture de l'équilibre tridimensionnel. Cet effet correspond à un déplacement dans leur ensemble des plans atomiques situés à proximité de la surface qui conduit à des variations de la distance interplanaire, qui peuvent être positives ou négatives suivant la nature du matériau et de la face cristalline. Le phénomène de relaxation seul ne modifie pas l'ordre périodique cristallin à l'intérieur des plans parallèles à la surface. La relaxation observée sur diverses surfaces de métaux est généralement négative, ce qui correspond à une contraction du matériau au voisinage de sa surface.

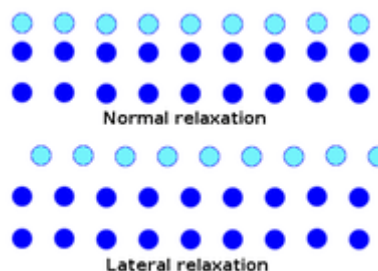


Figure I.14:Relaxation de surface.

### I.7.1. Reconstruction de surface:

La reconstruction de surface se manifeste par des changements importants de l'ordre cristallin. Ceux-ci résultent de déplacements atomiques généralement parallèles à la surface qui ne modifient pas nécessairement la maille élémentaire de surface.

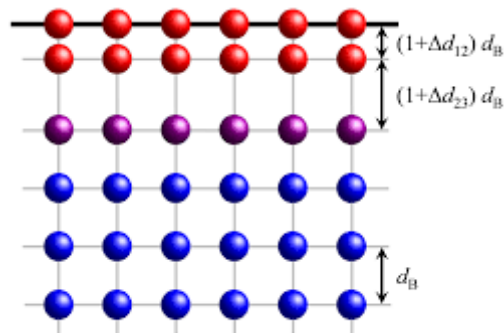
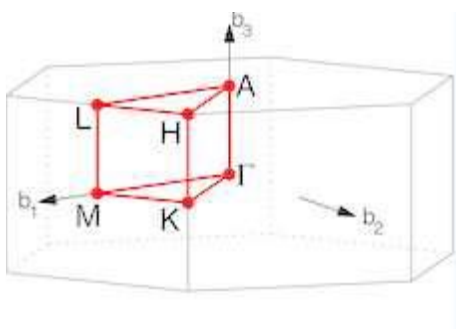


Figure I.15:Reconstruction de surface.



**Bibliographie:**

**Introduction à la physique de l'état solide. CHARLE Kittel. Dunod.**

**Initiation à la physique du solide. J.GAZAUX - MASSON.**

**<https://www.google.com/imgres>**

---

## CHAPITRE II: Thermodynamique des surfaces et interfaces

---

### II-1. Forces capillaires:

#### II-1-1. Introduction:

Plus généralement en physique, la capillarité est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Il apparaît alors des forces dites capillaires en liaison avec le phénomène de tension superficielle pour le liquide.

#### II-1-2. Tension superficielle:

##### a. Origine physique:

Il existe entre les molécules des forces électriques d'interaction qui expliquent la cohésion du liquide ainsi que les phénomènes d'adhérence entre corps différents. Ces forces ne se font sentir qu'à des distances plus petites que quelques dizaines de diamètres moléculaires.

Si la molécule est au sein du liquide, ces forces s'équilibrent ce qui n'est pas le cas si la molécule est au voisinage de la surface : la résultante de toutes ces forces est une force perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide.

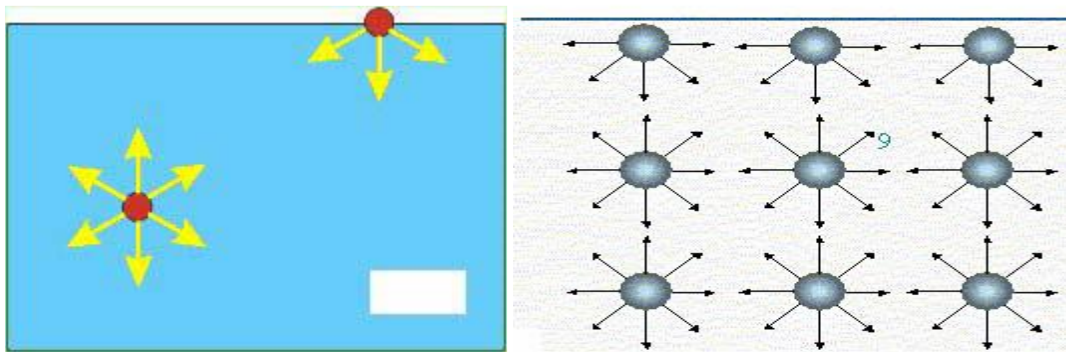
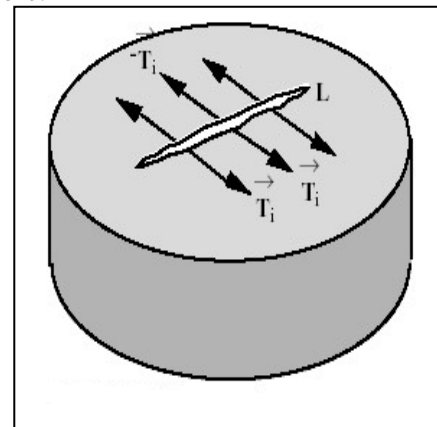


Figure II.1: Les deux schémas ci-dessus représentent les forces qui agissent sur les molécules plongées dans un liquide, et sur celles qui sont au voisinage de sa surface libre.

Imaginons qu'on veuille créer à la surface libre d'un liquide une ouverture en forme de fente, de longueur  $L$  et de largeur  $dx$  très petite : il faut pour cela exercer en plusieurs points de l'ouverture des forces  $\vec{T}_i$ , qui doivent être des forces de traction : En effet, le liquide tend à s'opposer à cette opération en développant une force de norme



F qui s'oppose aux forces  $T_i$ .

$$F = \gamma.L$$

On a un déplacement de  $dx$  d'une force donc un travail  $dW$  qui vaut :

$$dW = F.dx = \gamma.L.dx$$

Donc:

$$dW = \gamma.dS$$

### b. Facteurs influençant la tension superficielle:

#### b.1. La nature des liquides:

Tous les liquides ont une tension superficielle différente. C'est une de leur propriété intrinsèque.

Liquides	eau	éthanol	mercure
Tension superficielle (mN.m <sup>-1</sup> ) (T=20°C et P <sub>atm</sub> )	73	22	436

#### b. 2. La température :

Quel que soit le liquide, à pression constante, la tension superficielle diminue avec la température. Cette variation de tension est en partie liée au fait que les interactions moléculaires diminuent lorsque la température augmente (diminution des forces de cohésion).

Température (°C)	20	37	80
Tension superficielle (mN.m <sup>-1</sup> )	73	70	62

Tension superficielle de l'eau à P<sub>atm</sub>

#### b. 3. Pression d'un gaz en contact avec le liquide:

A température ambiante, quand la pression du gaz qui est en contact avec le liquide augmente alors la tension superficielle diminue.

## II-2. Pression capillaire. Loi de Laplace:

### a. Cas d'une surface sphérique:

Soit une goutte sphérique de rayon R. les forces de tension superficielles, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression  $p_i$  dans la goutte est donc supérieure à celle du milieu extérieur,  $p_e$  ( $p_i > p_e$ ) Cette compression

est, bien sûr, d'autant plus grande que les forces superficielles sont grandes, donc la tension superficielle  $\gamma$  est élevée.

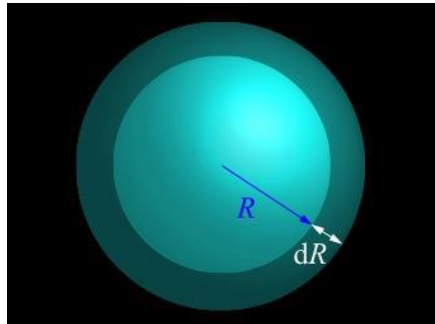


Figure II.2: Cas d'une surface sphérique

La loi de Laplace permet de calculer la différence  $(p_i - p_e)$  en fonction de  $R$  et de  $\gamma$ .

Si on augmente le rayon  $R$  de la bulle de  $dR$ , son volume augmente de

$$dV = S.dR = 4\pi.R^2.dR, \text{ où } S \text{ est la surface de la goutte.}$$

Le travail des forces de pression au cours de cette opération: Le travail des forces de pression

Le travail des forces de pression extérieures  $dW_e = -p_e dV = -p_e .4\pi.R^2 .dR$  (le système fournit du travail)

Le travail des forces de pression intérieures  $dW_i = p_i dV = p_i .4\pi.R^2 .dR$  (le système reçoit du travail)

Le travail total est donc:

$$dW = (p_i - p_e).dV = (p_i - p_e).4\pi.R^2.dR = \gamma.dS$$

$$S = 4\pi.R^2 \Rightarrow dS = 8.\pi R.dR$$

$$\Delta P = (p_i - p_e) = 2.\frac{\gamma}{R}$$

**C'est la loi de Laplace dans le cas d'un système sphérique**

**b. Cas d'une lame courbe mince (bulle de savon):**

La bulle comportant une paroi intérieure et une paroi extérieure, sa surface totale est, si on néglige son épaisseur :

$$S = 2.4\pi.R^2.$$

Donc:  $dS = 16\pi.R.dR$

La différence  $\Delta p = (p_i - p_e) = \frac{4\gamma}{R}$



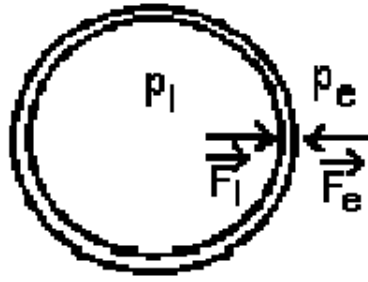


Figure II.3: Cas d'une lame courbe mince

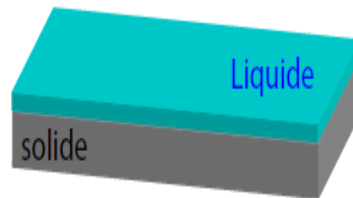
$p_e$  : Pression atmosphérique normale permet elle-même de définir une [unité de pression](#):

1 atm = 101 325 Pa

### II-3. Angle de contact et mouillage:

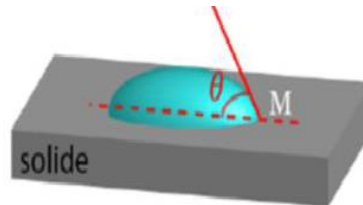
Soit une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut:

- soit s'étaler on dit que le liquide mouille parfaitement le solide (angle de contact nul).

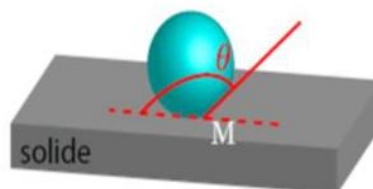


- soit former une lentille avec deux cas:

$\theta < 90^\circ \Rightarrow$  Le liquide mouille imparfaitement le solide.



$\theta > 90^\circ \Rightarrow$  Le liquide ne mouille pas le solide.



### II-4. Ascension et dépression capillaire:

Un tube de verre de faible diamètre est plongé dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple. Dans le tube, le niveau du liquide est supérieur au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle  $\alpha$  avec la surface du tube.

L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante F de ces forces équilibre le poids P du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux cotés de la paroi. (Loi de la Place).

D'après la loi de Laplace, entre les point A et B, infiniment voisin et de part et d'autre de l'interface liquide/gaz, on a :

$$(p_A - p_B) = 2 \cdot \frac{\gamma}{R}$$

Remarque :  $p_A > p_B$  puisque la courbure est orientée vers le bas. Il faut regarder dans quel sens est orientée la courbure pour savoir où la pression est la plus forte.

En utilisant la loi statique des fluides entre B et C, on peut écrire:  $(p_C - p_B) = \rho gh$

Le point D situé sur la surface libre du liquide est à la même altitude que le point C donc :

$$p_C = p_D$$

$$p_D - p_B = \rho gh$$

Les points A et D sont à pression atmosphérique  $p_0$  d'où :  $p_A = p_D = p_0$

On peut alors écrire:

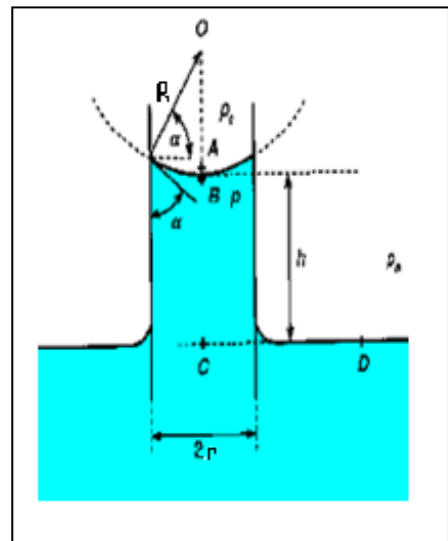
$$p_0 - p_B = 2 \cdot \frac{\gamma}{R} \Rightarrow p_B = p_0 - 2 \cdot \frac{\gamma}{R} \quad (1)$$

$$p_0 - p_B = \rho gh \Rightarrow p_B = p_0 - \rho gh \quad (2)$$

$$(1)=(2) \Leftrightarrow p_0 - 2 \cdot \frac{\gamma}{R} = p_0 - \rho gh$$

$$2 \cdot \frac{\gamma}{R} = \rho gh$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g R}$$



On obtient donc l'expression de la hauteur de liquide dans le capillaire en fonction des caractéristiques du liquide ( $\gamma, \rho$ ) et des caractéristiques du ménisque,  $R$ .

On note que le rayon de courbure et le rayon du capillaire sont liés par :  $R = \frac{r}{\cos \alpha}$

On va à présent montrer que  $\theta = \alpha$

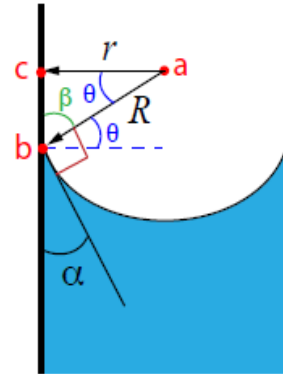
$$\alpha + \frac{\pi}{2} + \beta = \pi \Rightarrow \beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$$

Dans le triangle abc rectangle en c on a :

$$\theta + \beta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \beta = \frac{\pi}{2} - \theta$$

Alors:

$$\theta = \alpha$$

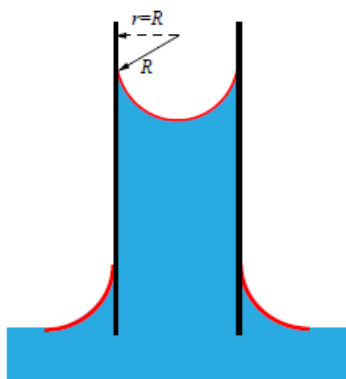


Donc la hauteur dans le capillaire:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \cos \alpha \quad \text{que l'on appelle Loi du Jurin}$$

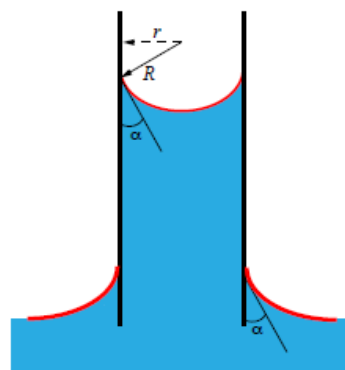
La hauteur h de liquide dans le capillaire est proportionnelle à la tension de surface du liquide et inversement proportionnelle au rayon r du capillaire.

**Analyse des profils de liquide dans un capillaire ouvert en fonction de l'angle de raccordement**



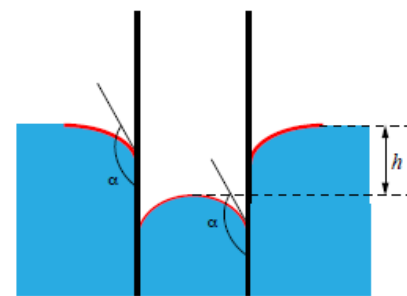
$\alpha=0 \rightarrow \cos\alpha=1$  et  $r=R$   
ménisque = demi-sphère  
 $h>0$

**mouillabilité parfaite**



$\alpha \in ]0, \frac{\pi}{2}] \rightarrow \cos \alpha > 0$   
 $h > 0$

**mouillabilité imparfaite**



$\alpha \in [\frac{\pi}{2}, \pi] \rightarrow \cos \alpha < 0$   
 $h < 0$

**mouillabilité nulle**

**Remarque:**

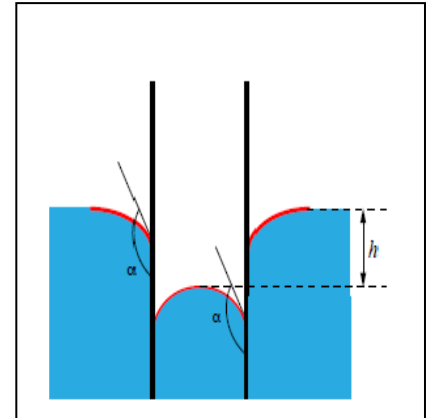
Si l'angle  $\theta$  dépasse  $90^\circ$ , La loi du Jurin donne h négatif. On parle alors de dépression capillaire. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants.

Cette fois les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion, le liquide ne pas les parois du tube.

Le niveau du liquide s'abaisse dans le tube au dessous du niveau de la surface libre du récipient. le ménisque est convexe et forme l'angle  $\theta > 90^\circ$  avec la paroi du tube.

Les forces de tension superficielles tirent le liquide vers le bas.

La résultante F de ces tensions équilibre maintenant le poids P du liquide manquant.



## II-5. Tension de vapeur d'une surface courbe : Formule de Kelvin.

L'équation de Kelvin est basée sur la formule de la pression de Laplace et s'applique à un fluide en équilibre avec sa vapeur. Si on suppose que l'interface liquide-vapeur a un rayon de courbure moyen  $R_m$ , elle permet de relier la pression de vapeur  $p_g$  avec ce rayon de courbure :

$$\ln\left(\frac{p_g}{p_{sat}}\right) = \frac{2\gamma V_{l,mol}}{R_m RT}$$

dans laquelle  $p_{sat}$  est la pression de vapeur saturante,  $\gamma$  est la tension de surface,  $V_{l,mol}$  est le volume molaire du liquide,  $R$  est la Constante universelle des gaz parfaits et  $T$  est la température.

Il faut faire attention à la convention utilisée pour définir le rayon de courbure : on suppose dans cette équation que si la surface est convexe (observée depuis la phase gazeuse),  $R_m$  est positif. Si la surface est concave,  $R_m$  est négatif. Nous concluons donc que :

- Si l'interface est convexe :  $p_g > p_{sat}$  ;
- Si l'interface est concave :  $p_g < p_{sat}$  .

### Démonstration:

Supposons que l'on ait un liquide en contact avec sa vapeur selon une interface dont la courbure moyenne est  $R_m$ . Si on prend le cas où la surface du liquide forme un ménisque concave , alors ce rayon est négatif. La loi de Laplace-Young indique que la pression dans le gaz  $P_g$  et celle dans le liquide  $P_l$  sont reliées :

$$(p_l - p_g) = \frac{2\gamma}{R_m}$$

Rayon de courbure dans le cas où le liquide est mouillant vis-à-vis des parois. Dans ce cas, la surface est concave et  $R$  est négatif.

Supposons que l'on étudie un liquide pur en équilibre avec sa vapeur, cet équilibre correspond à une égalité des [potentiels chimiques](#) du gaz et de la vapeur  $\mu_g = \mu_l$ .

Supposons que l'on déplace légèrement cet équilibre vers un nouvel équilibre, on peut écrire pour le nouvel équilibre  $\mu_g + d\mu_g = \mu_l + d\mu_l$ , par conséquent  $d\mu_g = d\mu_l$ . Si la température est constante, cette variation de potentiel chimique est:

$$V_{g,mol} dP_g = V_{l,mol} dP_l$$

$V_{l,mol}$  et  $V_{g,mol}$  sont respectivement les [volumes molaires](#) du liquide et du gaz. La dérivation de l'équation de Laplace à température constante donne:

$$dp_l - dp_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

En combinant ces deux équations, nous pouvons éliminer  $p_l$  :

$$\frac{V_{g,mol}}{V_{l,mol}} dp_g - dp_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

$$\frac{V_{g,mol} - V_{l,mol}}{V_{l,mol}} dp_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

Le [volume molaire](#) du liquide étant 1000 fois plus petit que celui du gaz, on peut simplifier cette équation :

$$\frac{V_{g,mol}}{V_{l,mol}} dp_g = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

En supposant que la vapeur est un [gaz parfait](#) :

$$\frac{RT}{V_{l,mol}} \frac{dP_g}{P_g} = d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

On sait que la pression au-dessus d'une surface liquide plane est  $P_{sat}$ , nous pouvons donc intégrer cette équation :

$$\int_{P_{sat}}^{P_g} \frac{RT}{V_{l,mol}} \frac{dP_g}{P_g} = \int_{\infty}^{R_m} d\left(\frac{2\gamma}{R_m}\right)$$

Ce qui donne l'équation de Kelvin :

$$\frac{RT}{V_{l,mol}} \ln\left(\frac{P_g}{P_{sat}}\right) = \frac{2\gamma}{R_m}$$

## II.6. Rugosité des surfaces:

La **rugosité** est une caractéristique de l'état de surface d'un matériau solide. C'est aussi un paramètre d'un écoulement se produisant sur ce matériau.

La rugosité concerne les défauts micro géométriques de la surface réelle. La cotation des états de surface fait essentiellement référence à l'usinage par enlèvement de matière.

On distingue 2 niveaux de défauts d'état de surface :

- Niveau 1 : stries périodiques
- Niveau 2 : défauts aperiodiques : arrachement de matière

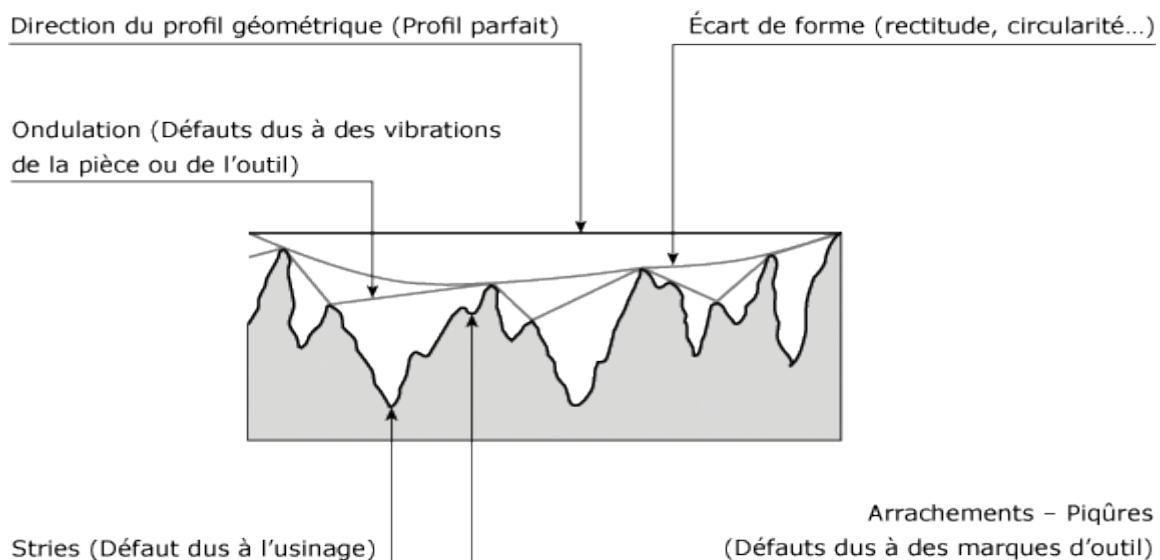


Figure II.4: défauts d'état de surface

### Technologie de mesure

La mesure des états de surface peut être réalisée avec un microscope d'état de surface. Cette technologie de mesure présente l'avantage de permettre l'obtention d'un modèle numérique de la surface réelle sans contact. La mesure est réalisée sur un échantillon de surface. Ainsi, la mesure prend en compte la forme et la direction des stries.

## Appareils de mesure

- Il y a plusieurs méthodes pour évaluer un état de surface :
- par comparaison (échantillons viso-tactile); Rugositest
- par mesure (appareils électroniques à capteurs ou appareils optiques) : Rugosimètre

### II.6.3 Principaux paramètres de la rugosité:

Un grand nombre de critères sont définis dans la normalisation pour caractériser une rugosité.

En pratique, dans un profil et sur une longueur considérée seuls trois paramètres sont retenus:

#### - La rugosité moyenne $Ra$ (Ecart moyenne arithmétique):

Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur de la ligne moyenne.

$$Ra = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N r_i$$

C.à.d la somme des aires sur la longueur de la ligne moyenne

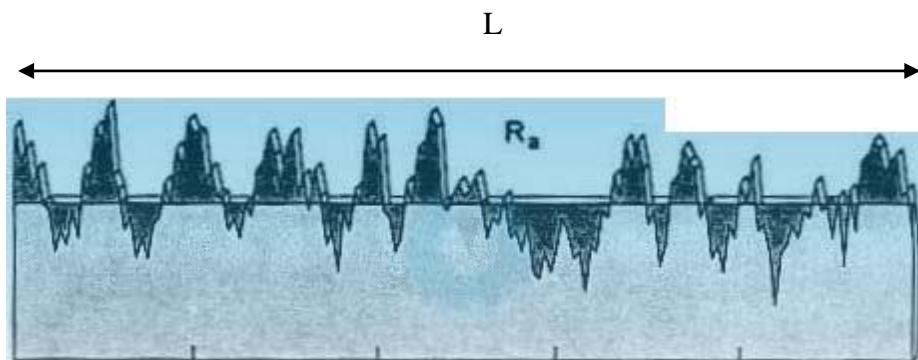


Figure II.5:La rugosité moyenne  $Ra$

L'aire sous la ligne moyenne arithmétique équivaut à celle située au dessus

#### - La profondeur de rugosité $Rt$ :

La hauteur crête-à-crête maximale: il s'agit de la valeur absolue entre les hauteurs maximum et minimum

$Rp$ : hauteur maximum (**Maximum peak**)

$Rv$ : hauteur minimum (**Minimum valley**)

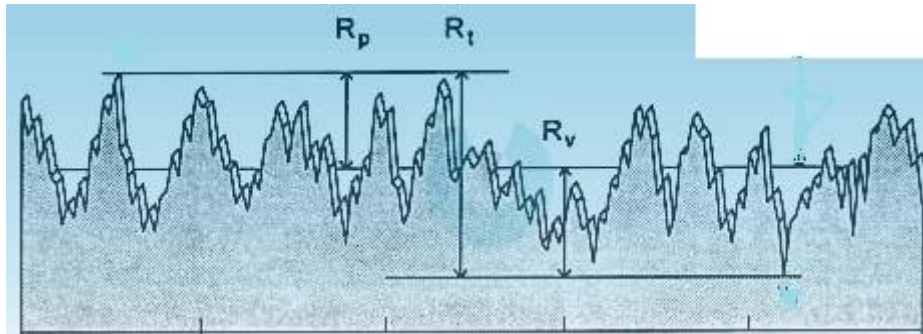


Figure II.6: La rugosité  $R_t$

$$R_t = R_p + R_v$$

### - La rugosité $R_z$ :

C'est la moyenne des valeurs absolues des cinq plus hauts pics et des cinq plus basses vallées sur la longueur moyenne.

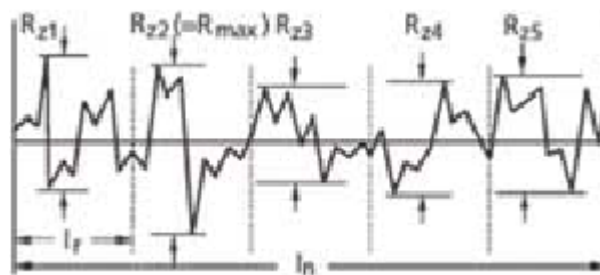


Figure II.6: La rugosité  $R_z$

$$R_z = \frac{R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5}}{5}$$

### Domaine d'applications

Les domaines où la rugosité joue un rôle sont très variés :

- en optique, l'état de surface entraîne (principalement) de la diffusion, ce qui entraîne une perte de lumière.
- en mécanique, elle crée du frottement, de l'usure, une force de traînée, etc. Elle peut parfois être bénéfique pour capturer les huiles
- en soudure, elle permet d'éviter que certaines surfaces se soudent.
- en adhésion, la rugosité s'oppose à un contact intime entre les deux objets, difficulté contournée par la déformabilité des matériaux collants.
- en pharmaceutique : plus une rugosité est élevée plus il y a risque que des impuretés restent piégées et soient relâchées sans contrôle



**Bibliographie:**

- [1] Cours du Professeur C.PAILLER-MATTEI "Phénomènes de capillarité".
- [2] C. Tanford C. J. Phys. Chem. 1972, 76, 3020-3024
- [3] <http://perso.wanadoo.fr/philippe.boeuf/robert/physique/mouille.htm>.

---

## CHAPITRE III : L'ADSORPTION

---

### III.1. Phénomènes d'adsorption:

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par le quel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants.

Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

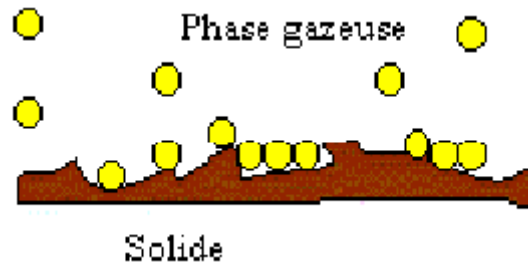


Figure III.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

### Matériaux adsorbants

Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont :

- les charbons actifs, à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés ;
- les zéolithes ;
- le gel de silice ;
- les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).

### III.2. Types d'adsorptions:

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

### **III.2.a. Adsorption physique ou physisorption :**

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes. La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche chimisorbée nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO<sub>2</sub> et non de l'oxygène. L'adsorption physique d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction.

### **III.2.b. Adsorption chimique ou chimisorption :**

L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. Les molécules ainsi sorbées sont modifiées chimiquement. Ce peut être le cas de l'interface aluminium-oxygène. Dans cette interface, il se crée des molécules d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte et peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques (40 kJ.mol<sup>-1</sup> à 400 kJ.mol<sup>-1</sup> et plus). Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Plusieurs critères permettent de distinguer entre ces deux phénomènes, parmi lesquels on peut citer :

- La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.
- La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage.

•La vitesse de désorption, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche chimisorbée nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO<sub>2</sub> et non de l'oxygène.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

Tableau III.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### III.3. Les modèles d'adsorption:

#### III.3.a. Capacité d'adsorption:

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

avec :

Q: la capacité d'adsorption (mg/g);

C<sub>0</sub>:la concentration initiale de l'adsorbant (mg/L);

C<sub>e</sub>:la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L);

V:le volume de la solution;

m: la masse de l'adsorbant.

### III.3.b. Isotherme d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de produit adsorbé en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont:

Les isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR

#### III.3.b.1.Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH:

**Les isothermes pour phases liquides** sont fondées sur une étude empirique, **l'isotherme de Freundlich**, qui montre la relation entre la concentration résiduelle d'un composé dans un liquide par rapport à la charge du composé sur le charbon. Une isotherme pour phase liquide est le tracé de la quantité d'impuretés adsorbée par unité de masse de charbon par rapport à la concentration résiduelle dans la solution.

Pour les solutions à composé unique, un tracé en ligne droite peut être généralement obtenu grâce à l'utilisation de l'équation empirique de Freundlich, qui relie la quantité d'impuretés contenue dans la phase liquide à la quantité adsorbée sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donné par l'équation:

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$$

**Q** : Quantité adsorbée par gramme du solide.

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

**K<sub>f</sub> et 1/n<sub>f</sub>** : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$$

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure III.2)

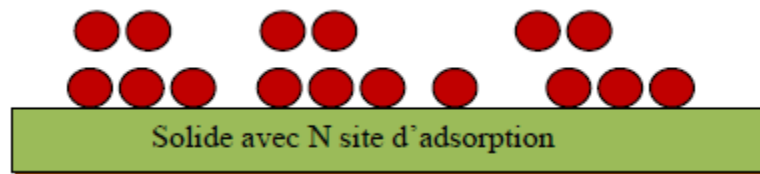


Figure III.2 : Modèle d'adsorption de multicouche

Dans le cas d'adsorption des gazs sur une surface solide l'isotherme d'adsorption de Freundlich est donné par l'équation:

$$Y = \frac{V}{m} = K.P^{1/n}$$

$$\ln \frac{V}{m} = \ln Y = \ln K + \frac{1}{n} \ln P$$

Où :

$V$ : volume de l'adsorbat;

$m$  : masse de l'adsorbant;

$P$  : Pression donné.

$K$  et  $n$  sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température  $T$ .

### III.3.b.2. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR:

Le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbant que l'on notera A sur une surface. Ce modèle considère que la surface comporte des sites d'adsorption notés S qui sont tous

identiques, et que l'adsorbant est présent en phase gazeuse sous la forme d'un gaz parfait. Deux phénomènes peuvent se produire:

- une molécule d'adsorbant présente dans la phase gazeuse peut venir s'adsorber sur un site disponible de la surface ;
- une molécule adsorbée à la surface peut se désorber pour repartir dans la phase gazeuse, ce qui crée un site disponible.

L'isotherme de LANGMUIR s'écrit:  $\frac{P}{Y} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a}$

Où:

$Y$  : Quantité de gaz adsorbé par unité de masse de l'adsorbant;

$$Y = \frac{V}{m}$$

$V$ : volume de l'adsorbant (gaz);

$m$  : masse de l'adsorbant;

$a$  et  $b$  les coefficients de cet isotherme;

$P$  : Pression donnée.

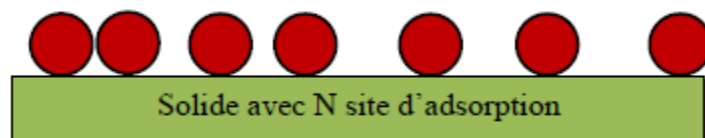


Figure III.3: Modèle d'adsorption de Langmuir

#### III.4. Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc....), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.



## Référence:

- [1] V. Kirev, cours de chimie physique, Edition Mir. Moscou URSS, 720, 1975.
- [2] Van Dongen RH, B.L, The isosteric heat of adsorption on homogeneous , patchwise heterogeneous surface . . Surf Sei ., 1969.18:p. 462-469 .
- [3] PC. , G., Methods for the determination of heats of adsorption. J Therm Anal, 1978. 14: p. 53-77 .
- [4] Schmitz, B., et al., Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials . ChemPhysChem, 2008. 9(15): p. 2181- 2184 .
- [5] Floess JK, K.H. Edens G, Oleksy SA, Kwak, Surface area and heat of adsorption measurements of a microporous carbon. Carbon, 1992 . 30: p. 1025-32.
- [6] FOLLIVI.K.A. Thèse de la maîtrise en science "caractérisation de matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène",2015

### IV.1. La diffusion en surface:

En science des matériaux, la diffusion en surface ou diffusion superficielle est un phénomène impliquant le déplacement d'adatoms, de molécules, et d'agrégats atomiques sur la surface de matériaux solides.

Le processus peut être considéré comme des particules sautant d'un site d'adsorption d'une surface à une autre. Comme pour la plupart des mécanismes de diffusion de la matière, ce mouvement est caractéristique d'un processus thermique dont la fréquence augmente avec la température.

### IV.2. Aspects cinétiques:

Les aspects cinétiques de la diffusion superficielle peuvent être considérés par des adatoms résidant dans les sites d'adsorption, sur un réseau à deux dimensions, et se déplaçant vers les sites adjacents (les plus proches voisins) par des processus de saut. La fréquence de saut est caractérisée par une fréquence d'essai et un facteur thermodynamique, lequel détermine la probabilité qu'un essai se concrétise en processus de saut. La fréquence d'essai  $\nu$  est prise égale à la celle de vibration moléculaire de l'adatome, tandis que le facteur thermodynamique est le facteur de Boltzmann dépendant de la température et de l'énergie potentielle de la barrière de diffusion  $E_{diff}$ .

La fréquence de saut est alors donnée par:

$$\Gamma = \nu e^{-E_{diff}/k_B T}$$

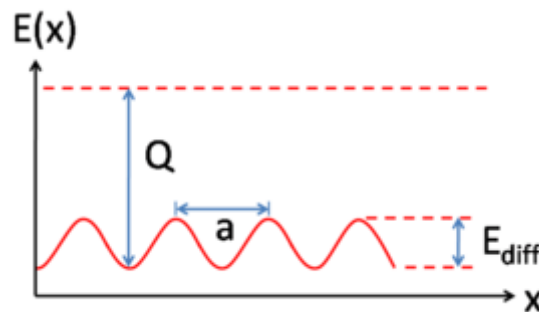
Où:

- $\nu$  :est la fréquence d'essai ;
- $E_{diff}$  : l'énergie potentielle de la barrière ;

- $\Gamma$  : la fréquence de saut ;

T: la température ;

et  $k_B$  la constante de Boltzmann.



**Figure IV.1:** Diagramme d'énergie de diffusion en une dimension.  $x$  est le déplacement ;  $E(x)$  est l'énergie ;  $Q$  est la chaleur d'adsorption ;  $a$  est l'espace entre deux sites d'adsorption adjacent ;  $E_{diff}$  est la barrière de diffusion.

### IV.3. Mécanisme de dopage:

Le dopage est une technique qui permet d'augmenter la quantité de trous ou d'électrons d'un matériau en substituant une très faible quantité de ses atomes par des atomes d'une autre nature. Si on ajoute des atomes possédant un ou plusieurs électrons de moins (un ou plusieurs trous de plus), on parle de dopage de type P. Dans ce cas, on favorise la conduction du courant par les trous. Inversement, si on ajoute des atomes ayant un ou plusieurs électrons de plus, on parle de dopage de type N. Dans ce cas, la conduction électrique se fera principalement par les électrons.

La « mise en contact » d'un matériau de type N avec un matériau de type P va provoquer un déplacement de charge afin de retrouver l'équilibre électrique créant ainsi un champ interne. Ce type de dispositif est appelé une jonction PN et est à la base de quasiment tous les composants électroniques (transistors, LEDs, cellule solaire, etc.). Il est donc important d'avoir de bons dopages type N et P afin d'obtenir des composants efficaces.

## **IV.4 Méthodes de dopage :**

Beaucoup des méthodes sont utilisées pour le dopage des matériaux. Les dopants peuvent être introduits lors du processus d'élaboration c'est le dopage in situ ou par des techniques physiques comme l'implantation ionique ou le dopage par diffusion.

### **IV.4.1 Dopage in situ (en place)**

Dans cette méthode, le matériau est dopé pendant la croissance, en introduisant un gaz contenant l'impureté dopante. Cette technique a pour avantage de permettre d'éviter la création des défauts et surtout de réduire le coût du dopage.

### **IV.4.2 Dopage par implantation ionique**

#### **a. Description de la méthode**

Cette méthode consiste à bombarder le matériau à doper par des dopants avec suffisamment d'énergie. Ces dopants sont tout d'abord ionisés dans une chambre d'ionisation. Le faisceau ionique ainsi produit, extrait par un champ électrique appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, puis accéléré, pour passer ensuite par un séparateur de masse, qui permet au moyen d'un champ magnétique de sélectionner les dopants par leur rapport masse sur charge, et d'éliminer les autres éléments non désirés. Ces ions sélectionnés sont accélérés, focalisés par l'intermédiaire de lentilles électrostatiques, puis un balayage permet d'obtenir une implantation homogène sur tout l'échantillon. Un détecteur placé en fin de course qui a pour mission de faire une statistique sur le nombre d'ions implanté (**Figure IV.2**).

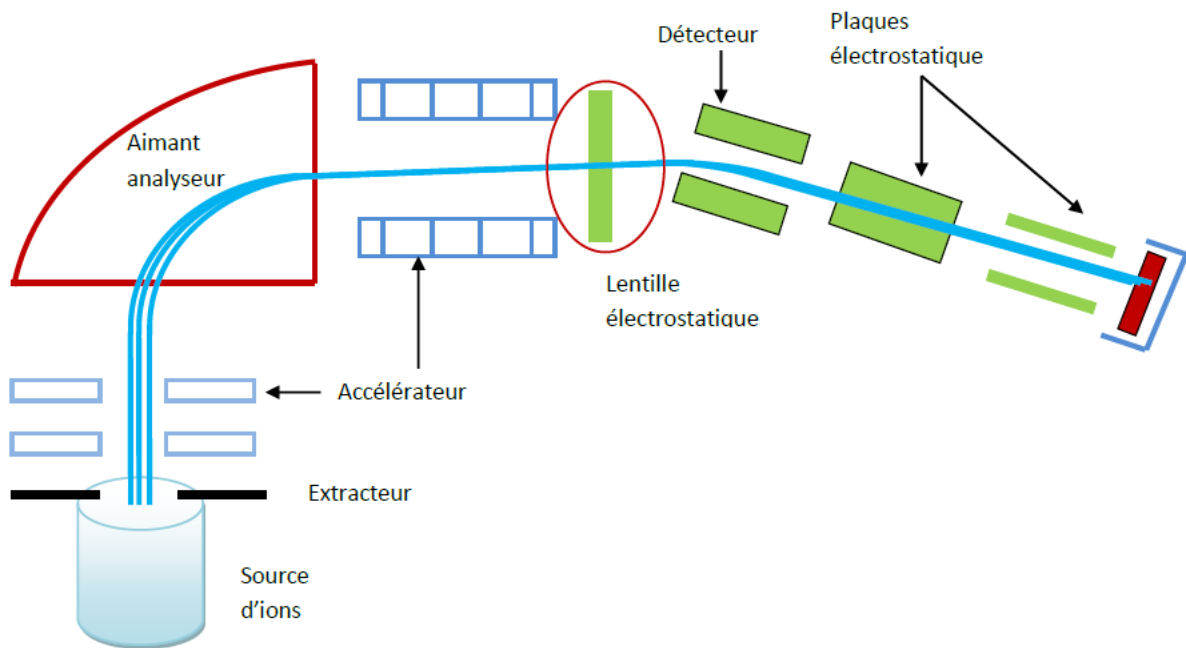


Figure IV.2: Schéma de l'implanteur ionique.

Le dispositif de l'implanteur ionique comprend :

- 1) Une source d'ions (dopants) ;
- 2) un extracteur d'ions par une électrode ;
- 3) un aimant magnétique pour sélectionner les dopants par le rapport masse sur charge ;
- 4) un accélérateur des dopants à l'énergie d'implantation souhaitée ;
- 5) des lentilles électrostatiques pour la focalisation des dopants ;
- 6) un dispositif de balayage qui permet une implantation uniforme de l'échantillon ;
- 7) une déviation du faisceau ionique afin d'éliminer les ions neutralisés sur le parcours ;
- 8) un détecteur d'ions pour comptabiliser la dose des ions implantés ;
- 9) un système de vide secondaire qui permet d'avoir un vide de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  torr dans la chambre d'implantation.

#### **b. Principe de l'implantation:**

En arrivant à la surface du matériau, les ions heurtent les atomes qui composent l'échantillon auxquels ils communiquent une partie de leur énergie, lorsque cette énergie transmise est suffisante, des atomes quittent leurs sites en terme d'une série de collisions, Il s'en suit ainsi, une réaction en chaîne et un désordre dans le réseau au voisinage de l'ion implanté et qui se généralise sur la surface de l'échantillon ou se crée une zone amorphe de quelques dizaines d'Angström (**Figure IV.3**). La profondeur moyenne de pénétration des dopants à l'intérieur du matériau peut aller de 100 Å à 1 µm. Cette profondeur dépend à la fois de l'énergie des ions incidents de leur accélération et de la nature du matériau. On montre en effet, que pour un ion soumis à une énergie de 40 keV implanté à l'ambiante dans le silicium cristallin déplacera quelques millions d'atomes sur son passage et le diamètre de la zone perturbée reste comprise entre 10 et 100 Å. Cette zone perturbée se rétablit après un traitement thermique entre 900 à 1100 °C. Il y a donc nécessité de réaliser un recuit thermique après chaque implantation, afin de restituer la cristallisation du semi-conducteur implanté.

Les paramètres qui contrôlent l'implantation sont : la dose des dopants implantés, le courant d'implantation, le temps de traitement et l'angle de rotation de l'échantillon qui évitent les phénomènes de canalisation .



**Figure IV.3:**Création d'une zone amorphe à la surface du semi-conducteur par le bombardement ionique.

### c. Avantage et inconvénients de l'implantation ionique :

La méthode de l'implantation ionique permet d'avoir une implantation uniforme avec un contrôle plus précis de la dose d'ions implantée, ce qui permet d'ajuster la valeur du courant du composant dopé. C'est l'avantage majeur de la méthode. Par contre, l'inconvénient réside dans le fait que le bombardement ionique crée des dommages dans la structure cristalline implantée, qui se traduit par une zone perturbée (amorphe) à la surface du matériau.

#### **IV.4.3 Le dopage par diffusion:**

##### **a Définition**

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four à partir de sources extérieures à des températures comprises entre 850 et 1200 °C, afin de permettre aux espèces dopantes de pénétrer dans le semi-conducteur. Il existe trois principales sources de dopage, gazeuses, liquides et solides.

##### **a.1 Sources gazeuses:**

Les sources gazeuses les plus utilisées dans ce type de dopage, sont les gaz tels que le  $B_2H_6$  pour le dopage type P et le  $PH_3$  pour le dopage type N. Pour cela, un gaz neutre comme l'azote très pur, circule en permanence afin d'éviter toute pollution par des éléments venant de l'atmosphère ambiante (**Figure IV.4**).

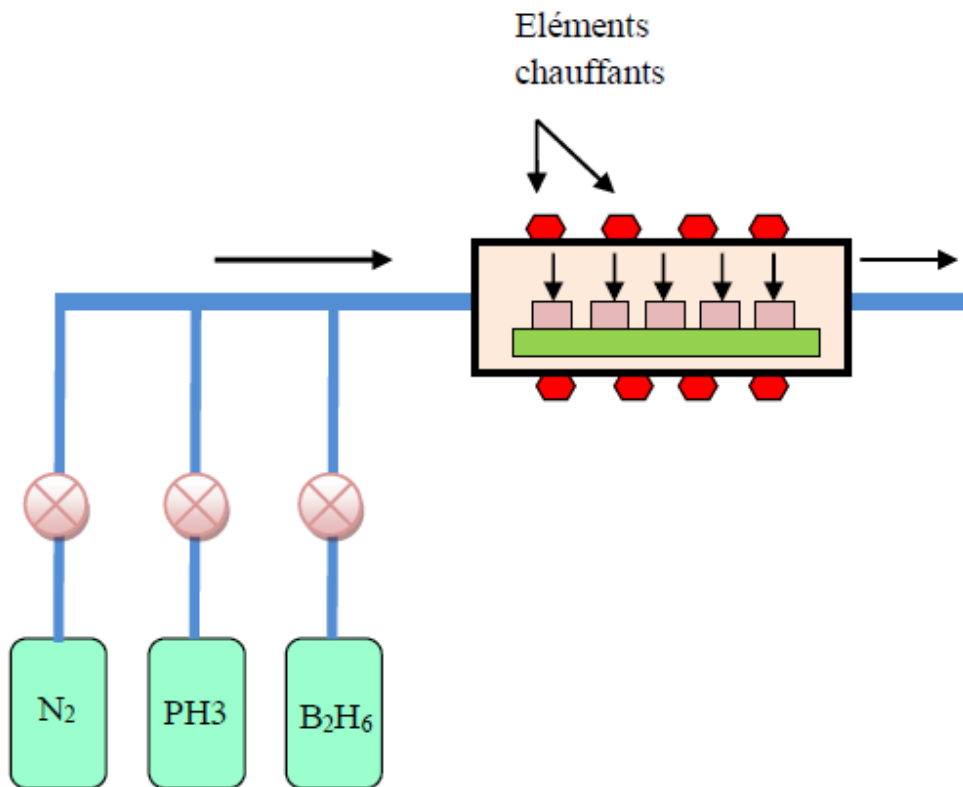


Figure IV.4: Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses, les gaz dopants sont entraînés par l'azote comme gaz porteur neutre.

### a.2 Sources liquides :

Les sources liquides les plus utilisées, sont le  $BBr_3$  pour le dopage type P et le  $POCl_3$  pour le dopage type N. Pour cela, les dopants se trouvent dans un liquide contenu dans un creuset à température constante, qui permet aux dopants de s'évaporer pour être transporté par un courant d'azote qui frôle la surface du liquide pour les introduire dans le four à diffusion (Figure IV.5).

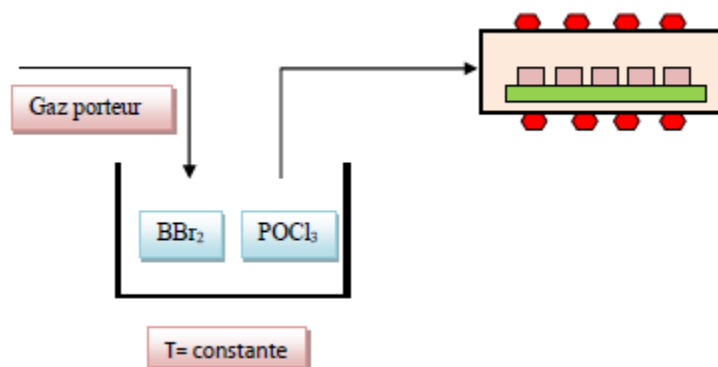


Figure IV.5: Diffusion à partir de sources liquides ; les creusets contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire transporter et l'introduire dans le four



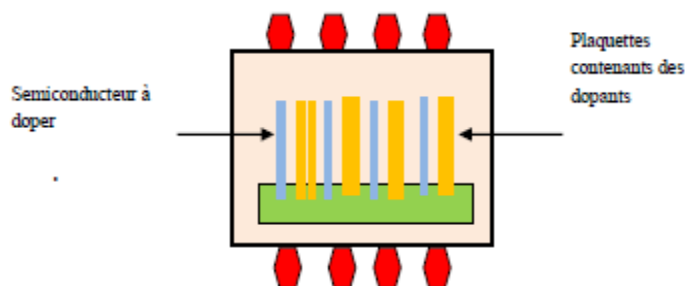
### a.3 Sources solides:

Les sources solides les plus utilisées sont :

Pour le dopage de type P, on utilise des dopants comme le bore, l'aluminium, le galium et l'indium, mais le bore reste l'élément le plus utilisé sous forme d'oxyde  $B_2O_3$  ; pour cela, l'oxyde de bore est chauffé dans le creuset et la vapeur obtenue est transportée par le flux du gaz de l'azote pour être déposée sur le semi-conducteur à doper.

Pour le dopage de type N, on utilise des dopants comme le phosphore, l'antimoine et l'arsenic ; le coefficient de diffusion du phosphore est identique à celui du bore, il est 10 fois plus grand que celui de l'antimoine ou l'arsenic ; pour cette raison, il est considéré comme le dopant typique pour l'obtention du silicium de type N.

Une autre méthode de dopage par sources solides peut être utilisée. Elle est basée sur l'utilisation des plaquettes de verres contenant des dopants tels que le nitrure de bore (BN) ou le verre dopé au phosphore. Ces plaquettes sont introduites dans le four de dopage en alternance avec le semi-conducteur à doper, puis elles sont activées par une oxydation pour former des oxydes de bore ( $B_2O_3$ ) ou des oxydes de phosphore ( $P_2O_5$ ). Sous l'influence de la température ces oxydes s'évaporent et se déposent sur le semi-conducteur. Après le retrait des plaquettes du four, les dopants diffusent à l'intérieur par traitement thermique à haute température (**Figure IV.6**).



**Figure IV.6:** Procédé de dopage à partir des plaquettes de verre dopées, permettant de réaliser un dépôt sur les semi-conducteurs montés en alternances.

## b. Différents tubes de dopage :

La technologie du dopage par diffusion se fait soit en tube ouvert soit en tube scellé.

- **La diffusion en tube ouvert** : se fait dans un tube en quartz scellé sous un vide de  $10^{-6}$  torr. Le tube est introduit dans un four à diffusion (qui est soumis à un gradient de température), jusqu'à l'obtention de la température de diffusion, qui se stabilise pendant le temps de diffusion. Ce procédé n'a jamais été introduit dans l'industrie, il n'est utilisé qu'aux laboratoires de recherche.

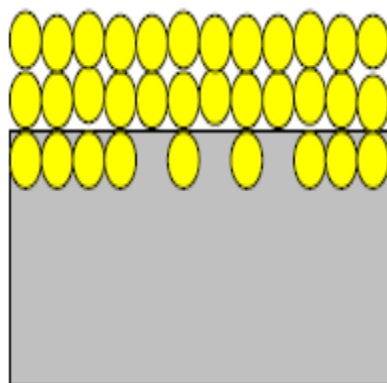
- **La diffusion en tube fermé** : est un procédé qui est utilisé le plus souvent en industrie. Il se fait en deux étapes (étape de dépôt et étape de diffusion).

## c. Principe du dopage par diffusion

Le dopage par diffusion se fait, soit à partir d'une source constante (concentration constante), soit à partir d'une couche infiniment mince.

Le dopage à partir d'une couche infiniment mince se fait en deux étapes ; étape de dépôt et étape de diffusion.

**1) Dans l'étape de dépôt**, les dopants sont déposés à la surface du substrat à partir d'une source extérieure (solide, liquide ou gazeuse). Dans cette étape, il y aura une concentration d'atomes qui pénètre dans le matériau à une profondeur de quelques  $1/10$  de  $\mu\text{m}$  (**Figure IV.7**).



**Figure IV.7:** Procédé de dopage à partir des plaquettes de verre dopées, permettant de réaliser un dépôt sur les semi-conducteurs montés en alternances.

**2) Dans l'étape de diffusion,** la source extérieure est supprimée et la température augmentée. Ainsi, les dopants déposés auparavant à la surface pénètrent par diffusion pour occuper leur position à l'intérieur du substrat. Cette étape s'appelle diffusion à partir d'une couche infiniment mince 'source limitée' ; car, c'est la quantité 'limitée' déposée à la surface qui va diffusée.

**Référence:**

[1] [www.techno-science.net](http://www.techno-science.net)

[2] G.Villars." La Vie des sciences". 1988

[3] A. Lardeau-Falcy." Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique.2018.

[4] A.Chibani, notes de cours "Technologie de dopage".

### V.1. Méthodes de calcul de Structure de bandes d'énergie en surface:

#### V.1.1. Modèles géométriques de la surface : Slab et cluster (bulk)

Les slabs, construits à partir d'empilements de plans atomiques, peuvent avoir deux types de géométrie : une configuration symétrique ou une configuration asymétrique. Le premier cas implique deux surfaces identiques de part et d'autre du slab. Toute la structure atomique à l'exception du (des) plan(s) atomique(s) central (centraux) est relaxé. Dans le cas asymétrique, les deux surfaces de chaque cote du slab sont différentes et seuls un certain nombre de plans atomiques correspondant à la surface étudiée sont relaxés. Les plans atomiques à la base du slab sont fixes. Dans le deux cas, modéliser correctement une surface nécessite de prendre en compte les considérations suivantes :

- Le nombre de plans atomiques doit être suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif («bulk» dans la figure 1) au centre du slab et pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surface.
- L'épaisseur de la région du vide entre les slabs doit être suffisante pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surfaces voisines.

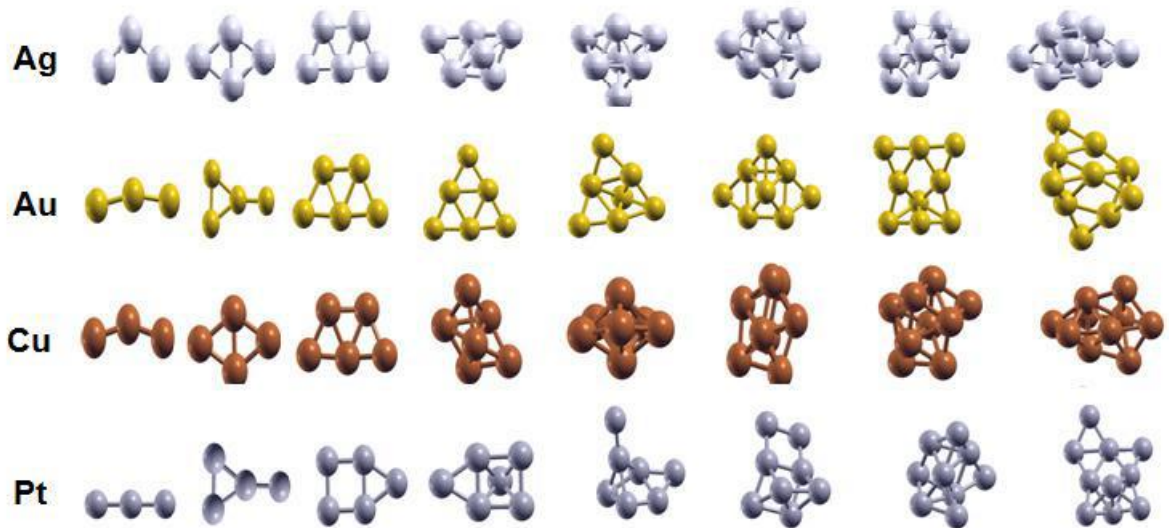


Figure1: Exemples des bulks de Ptn , Cun , Aun et Agn .(n=3-10)

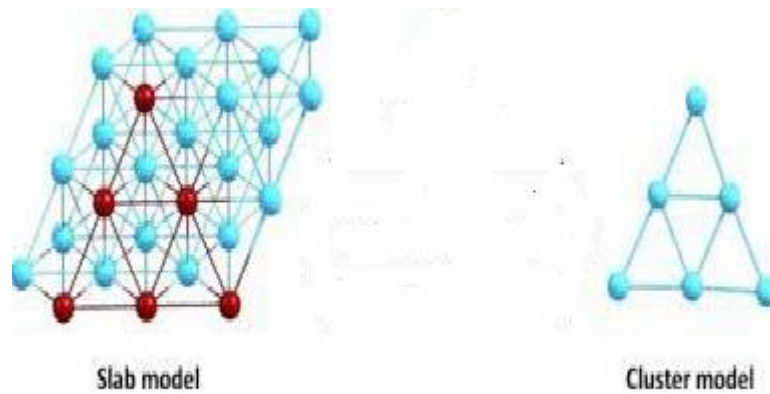


Figure 2 : comparaison entre slab et cluster

### V.1.2.Méthodes DFT

L'idée principale de la DFT est d'écrire l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. Pour un système à  $N$  électrons,  $\rho(\vec{r})$  dénote la densité électronique totale en un point  $\vec{r}$  de l'espace (où  $\rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ ). L'énergie totale électronique de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire que pour une fonction  $\rho(\vec{r})$  donnée il y a seulement une

valeur de  $E$  correspondante.  $E$  est ainsi une fonction arbitraire qui peut être déterminée seulement connaissant la fonction de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (1)$$

La DFT repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) qui s'appliquent à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  et dont l'état fondamental est non dégénéré.

Le premier théorème de HK nous dit que la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2)$$

du système, dans son état fondamental non-dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Le deuxième théorème nous dit qu'il existe un fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  et qui s'écrit :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3)$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité qui s'écrit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de  $E[\rho(\vec{r})]$  est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (éq. (2)).
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

En s'appuyant sur le fait que ses théorèmes sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i(\vec{r})$  des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

L'équation de Schrödinger à  $N$  électrons en interaction peut être alors remplacée par un ensemble de  $N$  équations : une pour chaque orbitale  $\psi_i(\vec{r})$ . De cette manière, nous obtenons des pseudo-équations de Schrödinger, les

équations de Kohn-Sham (en faisant  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $\varepsilon_0 = 1$  et  $e = 1$ ), qui prennent la forme :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

où:

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (6)$$

avec  $V_H(\vec{r})$  le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (7)$$

et  $E_{xc}$  la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, telle que :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (8)$$

Notons ici que le terme d'énergie cinétique  $T_s[\rho(\vec{r})]$  du système fictif :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

n'est pas égal à l'énergie cinétique du système réel.

L'énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction qui était négligée dans le cas du système fictif d'électrons indépendants :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_h[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

Pour résoudre le système d'équations (5), Kohn et Sham (KS) ont utilisé le principe variationnel avec les contraintes

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (11)$$

et

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

Cela conduit à introduire le multiplicateur de Lagrange  $\mu$  tel que :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[ E[\rho(\vec{r})] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \quad (13)$$

Soit:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (14)$$

En faisant ceci, Kohn et Sham ont pu séparer  $F[\rho(\vec{r})]$  en différentes parties, et l'équation (4) pour  $E[\rho(\vec{r})]$  prend donc la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{8\pi} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (15)$$

L'équation (15) donne une définition de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Maintenant, nous pouvons réécrire l'équation (14) en termes d'un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  :

$$\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad (16)$$

où:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (17)$$

Enfin, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental,  $E_0$  et  $\rho_0(\vec{r})$ , peuvent être déterminées par la résolution d'un système d'équations à un électron :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (18)$$

La densité électronique est déduite de :

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

Les équations (17) et (18) doivent être résolues d'une façon auto-cohérente avec l'équation (19)

## V.2. Structure de bandes d'énergie en surface:

### V.2.a. Cas d'un isolant

Dans ce cas, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui est très large



pour être franchie par les électrons de bas niveau énergétique, comme pour le diamant dont le gap est de 16 à 17 eV, même en appliquant un champ électrique, l'énergie des électrons ne peut être accrue et le matériau est dit alors un isolant.

### V.2.b. Cas d'un conducteur

À température ambiante, les électrons se répartissent autour du niveau de Fermi de telle sorte que leur énergie peut être accrue au dépend d'un champ électrique appliqué, dans ce cas on dit que le matériau est dit conducteur.

### V.2.c. Cas d'un semi conducteur

Pour les cas des semi conducteurs, le gap est intermédiaire de l'ordre de 1 eV (1,1 eV pour le Si et de 0,7 eV pour le Ge). Dès que la température s'élève, certains électrons du bas niveau de la bande de valence passent à la bande de conduction laissant un trou derrière. Le niveau de Fermi a pour valeur comme suit :

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2}$$

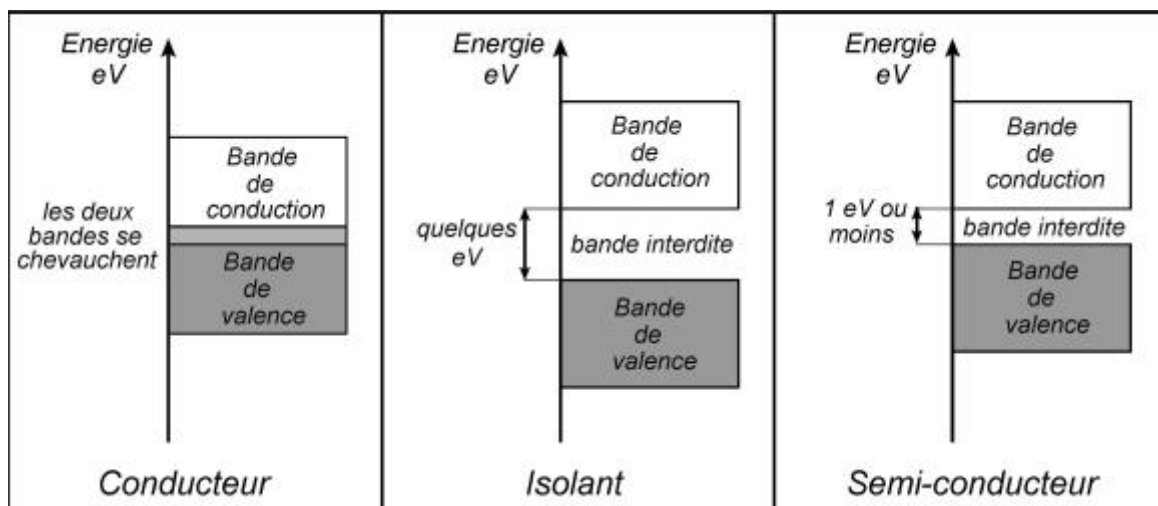


Figure 2: Structure de bandes d'énergie en surface

## V.3. Le travail d'extraction:

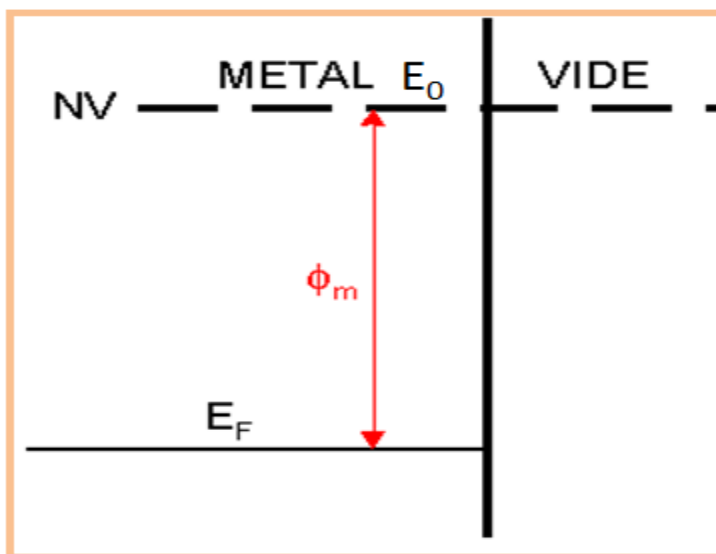
### V.3.1. Définition:

On appelle travail de sortie (work function), l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi  $E_F$  pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide  $NV$ .

Les électrons dans le métal occupent les niveaux situés de 0 (vide, fond de la bande de conduction) à  $\varepsilon_F$ . Le travail nécessaire pour extraire un électron situé au niveau de Fermi jusque dans le vide (à l'énergie  $eV_0$ ) est donc :

$$\phi_m = NV - E_F = eV_0 - E_F$$

Il est appelé travail d'extraction.



### V.3.2. Quelques valeurs:

Voici le travail d'extraction de quelques métaux

Métal	$\phi_m = (ev)$	Métal	$\phi_m = (ev)$
Li	2.38	Al	4.25
Na	2.35	Au	4.30
Cu	4.40	Mg	3.64
Ag	4.30	Ca	2.80

### V.4. Interfaces:

### V.4.1. Interface métal-métal:

#### Potentiel de contact

- Avant contact, les niveaux du vide sont alignés
- Après la mise en contact, les niveaux de Fermi s'alignent
- Pour atteindre cet équilibre, des électrons du métal A vont passer vers le métal B. Par conséquent, l'interface du côté (A) est chargée positivement tandis que l'interface du côté (B) est chargée négativement.
- A l'équilibre ( $E_{FA} = E_{FB}$ ),
- Il s'établit donc un potentiel de contact:

$$eV_C = \phi_B - \phi_A$$

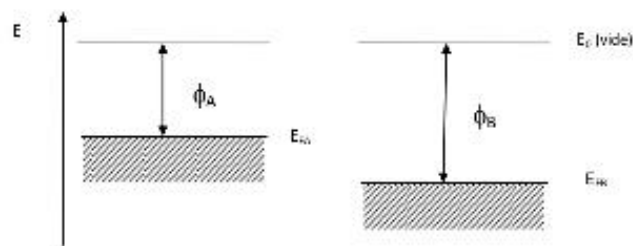
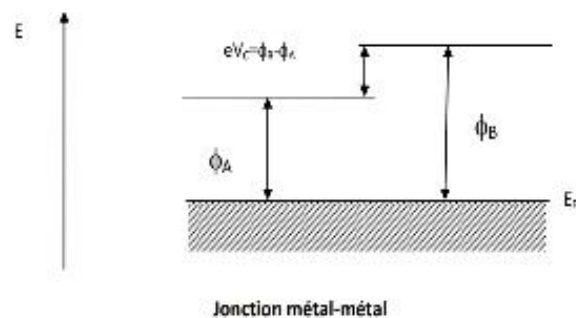


Fig.2 : Diagramme d'énergie de 2 métaux séparés



### V.4.1. Interface métal - semi-conducteur:

Après la mise en contact les niveaux de Fermi s'équilibrent ( $E_{Fm}=E_{Fs}$ ) et on obtient le diagramme d'énergie illustré par la figure ci-dessous

•les grandeurs qui y apparaissent sont définies comme suit:

–**Affinité électronique** du semi-conducteur:  $\chi = E - E_C$

–**Travail d'extraction** du semi-conducteur:  $\phi_S = E_0 - E_{Fs}$

–**Travail d'extraction** du métal :  $\phi_m = E_0 - E_{Fm}$

•Lors de la mise en contact du métal et du semi-conducteur, des électrons (pour notre cas) passent du semi-conducteur vers le métal.

•A l'interface, les bandes du semi-conducteur se courbent vers le haut d'une quantité égale à:  $V_d = \phi_{bi} = \phi_m - \phi_S$

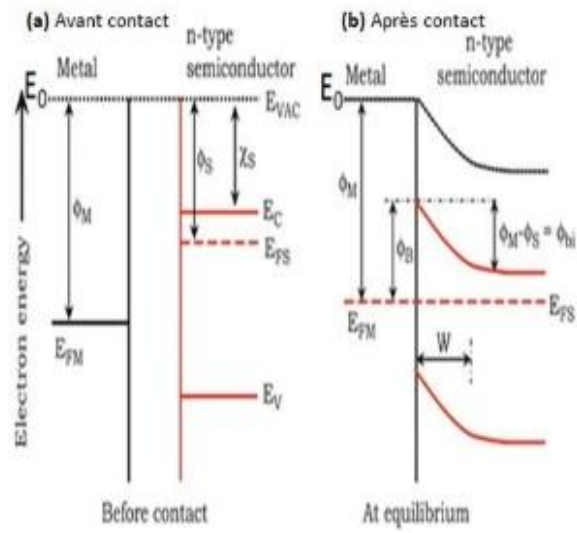
C'est la valeur de la hauteur de barrière qui s'établit du côté du semi-conducteur (la barrière que doit surmonter les électrons du bas de la bande de conduction du semi-conducteur).

•La barrière du côté métal est égale à:

$$\phi_B = \phi_m - \chi_S$$

•**Remarque:** Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, la barrière du côté métal devient:

$$\phi_B = E_g - (\phi_m - \chi_S)$$



### **Référence:**

- [1] S. A. Villaseca. thèse doctorat" Surfaces d'alliages métalliques complexes à base d'aluminium et de cobalt: structures atomique et électronique, stabilité et adsorption.
- [2]G .Boucekkine, A. Boucekkine.Article" Théorie de la fonctionnelle de la densité".2017
- [3] F. GAUTIE." Les principes de calcul de structure de bandes et la notion de pseudopotentiel .1967.
- [4] A. BENHAYA "Résumé de cours Physique des composants semi-conducteurs 1"

## Série d'exercices N° 01

### Exercice 01 :

On considère les vecteurs  $\vec{r}_1 = \vec{i} - \vec{j}$ ,  $\vec{r}_2 = 3\vec{j}$  et  $\vec{r}_3 = -2\vec{i}$

- 1- Calculer leurs modules et leurs vecteurs unitaires  $\vec{U}_1, \vec{U}_2, \vec{U}_3$
2. Construire géométriquement les vecteurs  $\vec{V} = \vec{r}_1 + \vec{r}_3$ ,  $\vec{D} = \vec{r}_2 - \vec{r}_3$
3. Déterminer le vecteur unitaire  $\vec{U}_D$  porté par le vecteur  $\vec{D}$ .

### Exercice 02 :

Soient les vecteurs  $\vec{u} = 2\vec{i} + \vec{j}$ ,  $\vec{v} = \vec{i} + \vec{j} + \vec{k}$

- 1/ Calculer l'angle formé par ces deux vecteurs.
- 2/ Calculer le produit vectoriel  $(\vec{u} \wedge \vec{v}) = \vec{w}$ , que représente  $|\vec{u} \wedge \vec{v}|$
- 3/ que représente le produit mixte  $(\vec{u} \wedge \vec{v}) \cdot \vec{w}$ .

### Exercice 03 :

Trouver le nombre  $a$  pour que les vecteurs  $\vec{A} = \vec{i} - \vec{j}$  et  $\vec{B} = a^2\vec{i} + 4\vec{j} - 5\vec{k}$  soient perpendiculaires.

### Exercice 04 :

Soit un réseau cubique (I). La maille élémentaire est obtenue en complétant le rhomboèdre défini par les vecteurs fondamentaux  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$ .

- 1/ Définir les vecteurs  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$  et  $\vec{c}'$  en fonction des vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .
- 2/ Calculez les angles  $\alpha', \beta', \gamma'$  qui caractérisent la maille élémentaire.
- 3/ Calculer le volume de la maille élémentaire, en déduire sa multiplicité.

### Exercice 05 :

1/ Caractériser le réseau réciproque du système hexagonal et représenter les vecteurs fondamentaux  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$

On prendra ( $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 5\text{cm}$  et  $|\vec{c}| = 2|\vec{a}|$ )

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

2/ Indexer les nœuds du réseau réciproque et les représenter graphiquement dans les conditions suivantes:

-h et k variant de 0 à 2

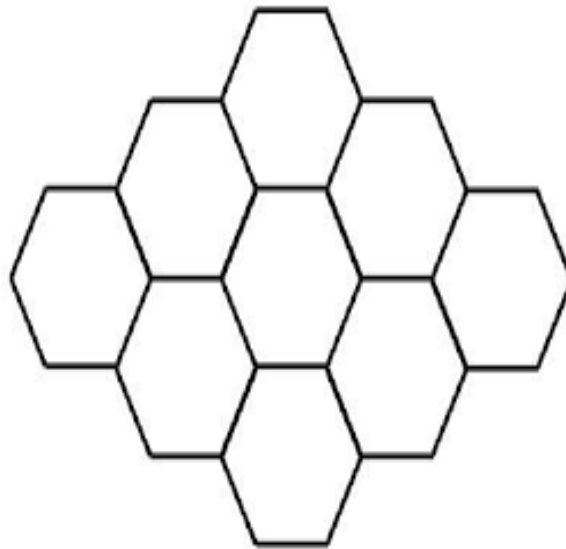
-l=0 et l=1 et le nœud  $(1, \bar{1}, \bar{1})$

**Exercice 06 :**

Déterminer la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin d'un réseau carré.

Déterminer la 2<sup>ème</sup> zone de Brillouin d'un réseau carré.

**Exercice 07 :**



On considère un cristal à 2 dimensions formé d'ions disposés aux sommets d'hexagones réguliers. Ceci peut être un modèle pour le graphite si la distance entre deux ions de carbone voisins est  $l = 1.42 \text{ \AA}$ .

1/ Déterminer, Dans le repère orthonormé  $(O, X, Y)$ , les composantes de 2 vecteurs,  $a'$  et  $b'$  définissant une maille conventionnelle du réseau associé à cet arrangement ionique.

2/ Calculer l'aire de cette maille. On prendra comme origine de cette maille la position d'un atome de carbone.



## Série d'exercices N° 02

### Exercice 01 :

Un liquide a une constante de tension superficielle  $\gamma = 25 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ . Avec ce liquide, on souffle une bulle de savon de rayon  $R = 3 \text{ cm}$ .

La pression extérieure étant égale à  $10^5 \text{ Pa}$ ,

1- Calculer la pression à l'intérieure de cette bulle.

2-Calculer le travail total dépensé pour souffler la bulle.

### Exercice 02 :

Un liquide mouillant parfaitement le verre et de masse volumique  $\rho = 1,05 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , s'élève à une hauteur moyenne  $h = 1,5 \text{ cm}$  dans un tube capillaire en verre, vertical et de diamètre intérieur  $d = 1 \text{ mm}$ .

Calculer la constante de tension superficielle du liquide ( $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ ).

### Exercice 03 :

Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle  $A$  et de masse volumique  $\rho$ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par  $h$  la dénivellation du liquide dans le tube.

Avec l'eau, on trouve  $h_0 = 92,3 \text{ mm}$  ( $\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\gamma_0 = 71,93 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ).

Pour le benzène, on trouve  $h = 42,4 \text{ mm}$ .

En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique  $\rho$  a pour valeur  $0,8840 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

### Exercice 04 :

Un cadre métallique carré est déposé dans un bain de mazout de tension superficielle ( $\gamma = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$ )

. Pour séparer le cadre du liquide, il faut un travail de  $3,66 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ . Calculer le coté du cadre métallique.

## Série d'exercices N° 03

### Exercice 01 :

Freundlich a montré que, dans certaines conditions, l'adsorption d'un soluté sur un solide dispersé dans une solution est gouvernée par la loi:

$$y = kC^n$$

où:

$y$  = masse de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant

$C$  = concentration à l'équilibre du soluté dans le solvant

$k$  et  $n$  sont des constantes propres au système considéré

Dans le cas de l'adsorption de l'acétone par du charbon, on obtient les valeurs suivantes :

$y$ ( $10^{-3}$ moles/g)	0.208	0.618	1.075	1.50	2.08	2.88
$C$ ( $10^{-3}$ moles/litre)	2.34	14.65	41.03	88.62	177.69	268.97

Évaluer dans ce cas les valeurs de  $k$  et de  $n$  de l'équation de Freundlich.

### Exercice 02 :

L'adsorption du butane sur un gramme de charbon activé à 0 °C donne les valeurs suivantes

$P$ (mm Hg)	56.39	89.47	125.22	156.61	179.30	187.46
$V$ (cm <sup>3</sup> )	17.09	20.62	23.74	26.09	27.77	28.30

1- Calculez les constantes  $k$  et  $n$  de l'équation de Freundlich.

2- Calculez les coefficients  $a$  et  $b$  dans le cas de l'isotherme de Langmuir.