Proprietes thermodynamiques de l'eau adsorbée a la surface du quartz

Fabienne Trolard, Vincent Valles, S. Partyka, Y. Tardy

► To cite this version:

Fabienne Trolard, Vincent Valles, S. Partyka, Y. Tardy. Proprietes thermodynamiques de l'eau adsorbée a la surface du quartz. Bulletin de Mineralogie, 1986, 109, pp.199-218. hal-02725923

HAL Id: hal-02725923

<https://hal.inrae.fr/hal-02725923>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Propriétés thermodynamiques de l'eau adsorbée à la surface du quartz

par FABIENNE TROLARD*, VINCENT VALLES**, STANISLAS PARTYKA*** et YVES TARDY*

* Institut de Géologie et Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface,
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

** Laboratoire de Minéralogie, Laboratoire de Pédologie et de Géochimie,
38, rue des Trente-Six Ponts, 31078 Toulouse Cedex, France.

*** Laboratoire de Physicochimie des Systèmes Polyphasés, U.S.T.L., Place Eugène Bataillon,
34060 Montpellier Cedex, France.

Résumé. — Dans un travail récent, une méthode calorimétrique a été utilisée pour déterminer la surface spécifique des minéraux et notamment du quartz. Les données calorimétriques ainsi obtenues ont été utilisées dans le présent travail pour calculer les fonctions thermodynamiques de l'eau adsorbée à la surface du quartz. Une expression analogue à celle des solutions solides est utilisée pour décrire l'isotherme d'adsorption et pour permettre son extrapolation au voisinage de la saturation, ainsi qu'au voisinage des très faibles pressions partielles de vapeur d'eau.

Mots-clés : adsorption, hydratation, propriétés thermodynamiques, domaine non saturé, silice.

Thermodynamic properties of adsorbed water on quartz.

Abstract. — The present work is based on a published calorimetric method for the determination of the specific surface area of minerals, especially quartz. These previously obtained calorimetric data have been used here to show the variation in thermodynamic properties of adsorbed water at different partial pressures along the adsorption isotherm of water on quartz. A solid solution type model allows the extrapolation of this isotherm to the region near the saturation point and also to very low partial water vapour pressures.

Key words : adsorption, hydration, thermodynamic properties, unsaturated zone, silica.

INTRODUCTION

Dans les sols, au-dessus du niveau d'eau libre des nappes, les transferts d'eau et les réactions chimiques d'altération ou de transformations minérales se produisent en milieux non saturés. Dans un milieu non saturé, seuls les pores de petite taille sont remplis d'eau ; les interfaces eau-air sont alors des ménisques dont la concavité est tournée vers l'air ; les pores de grande taille sont remplis d'air humide sous-saturé, tandis que la surface convexe des grains est recouverte d'un film d'eau adsorbée. Dans l'air humide sous-saturé, la pression partielle de vapeur d'eau (p) est inférieure à la pression partielle de vapeur saturante à la température de l'air (p_0). L'humidité relative (HR) de l'air est inférieure à 100 % ($HR/100 = p/p_0$). Dans les milieux non saturés des sols au-dessus du niveau d'eau libre des nappes, l'eau retenue est adsorbée à la surface des grains et l'eau capillaire abritée derrière des ménisques ou interfaces eau-air,

concaves vers l'air, n'est pas libre, mais liée. Cette eau n'est pas dans son état normal (ou standard) ; son activité (a_{H_2O}) est inférieure à l'unité et la pression totale (P) qui règne du côté de l'eau abritée derrière les ménisques, est inférieure à la pression atmosphérique qui règne dans l'air.

L'activité de l'eau, dans un état quelconque et, par exemple, dans un état d'adsorption, est définie par le rapport de la fugacité de la vapeur se trouvant à l'équilibre, dans l'air ambiant, à la fugacité de la vapeur saturante de l'eau libre à cette température (Garrels et Christ, 1965).

Ici les fugacités de la vapeur d'eau dans l'air sont peu différentes des pressions partielles, de sorte que l'on peut écrire :

$$a_{H_2O} = f_{H_2O} / f_{H_2O}^0 = p / p_0 = HR / 100$$

Les relations entre la différence de pression ΔP qui règne entre les deux faces d'un ménisque, le rayon r du ménisque (et non pas du pore), la hauteur h du ménisque au-dessus du niveau

d'eau libre et l'activité de l'eau a_{H_2O} sont rappelées par Hillel (1974) et Bourrié et Pédro (1979). La formulation de la loi de Laplace dans le cas général donne :

$$\Delta P = \frac{2 \sigma}{\rho} = \rho g h$$

ρ est la masse volumique de l'eau, g , l'accélération de la pesanteur et σ la tension interfaciale eau-air.

Dans un pore cylindrique de rayon r_0 , le ménisque de rayon r s'appuie sur les parois du tube en montrant un angle de contact (θ) de sorte que :

$$r = r_0 \cos \theta \quad \text{ou} \quad r_0 = r / \cos \theta$$

Ainsi, la loi de Laplace appliquée au pore de rayon r_0 devient :

$$\Delta P = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r_0} = \rho g h$$

De plus si $\bar{V}$ est le volume molaire de l'eau, R la constante des gaz parfaits, T la température, μ_{H_2O} le potentiel chimique de l'eau adsorbée et $\mu_{H_2O}^0$ le potentiel chimique standard de l'eau libre dans son état normal, on a :

$$\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}^0 = \Delta P \bar{V} = R T \ln a_{H_2O}$$

Lorsque le ménisque est convexe vers l'eau ou concave vers l'air, r est compté négativement, ΔP est négatif, a_{H_2O} est inférieure à l'unité et $\mu_{H_2O} < \mu_{H_2O}^0$. Le potentiel chimique ou l'enthalpie libre de formation, par rapport aux éléments de l'eau liée est plus faible (plus négative) que pour l'eau libre :

$$\Delta G_{f,H_2O} < \Delta G_{f,H_2O}^0$$

Dans les milieux naturels et les formations superficielles telles que les latérites, les bauxites, les ferricrètes ou les silicrètes, les réactions d'équilibre dépendent de l'activité de l'eau du milieu dans lequel elles se produisent. C'est ainsi que, par exemple, les transformations de goethite en hématite :

ou de gibbsite en boehmite :

ou de la kaolinite en gibbsite :

ou, enfin, de déshydratation de la silice :

avec $k_{eq.} = a_{H_2O}$

font toutes intervenir l'activité de l'eau dans la définition de l'équilibre et dans la formulation de la constante $k_{eq.}$, de la loi d'action de masse (Perret, 1982 ; Didier *et al.*, 1983 ; Tardy et Nahon, 1985). Ces réactions d'hydratation ou de déshydratation, en régime non saturé, se produisent donc dans un sens ou dans un autre, selon la taille des pores où les minéraux prennent naissance. Ces réactions se produisent dans des milieux où les quantités d'eau et l'activité de l'eau sont variables en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère avec laquelle le sol se met à l'équilibre.

La modélisation et l'interprétation des réactions chimiques se produisant dans le sol consistent, aujourd'hui, à rapprocher les méthodes et les résultats de l'hydrodynamique et de l'hydrostatique en milieu non saturé, avec ceux que l'on obtient en thermodynamique ou en physicochimie de l'adsorption de l'eau.

En hydrostatique ou en hydrodynamique du sol non saturé, on bâtit le raisonnement sur ce que l'on appelle la courbe caractéristique du sol qui consiste à reporter, θ , la teneur en eau en fonction de ψ , la succion qui n'est autre que la hauteur capillaire h rapportée à la cote z du point de mesure au-dessus du niveau de la nappe d'eau libre (Hallaire, 1963 ; Vachaud, 1967).

En physicochimie on construit une isotherme d'adsorption ou de désorption en portant la teneur en eau, θ , en fonction de l'activité de l'eau. Or la hauteur capillaire et l'activité de l'eau sont, comme on vient de le voir, liées, si bien qu'une courbe caractéristique obtenue en fonction de la succion par mesure tensiométrique est équivalente à une isotherme d'adsorption. Mais une difficulté surgit à la frontière des méthodes utilisées soit par les chimistes, soit par les hydrodynamiciens du sol. En effet, dans le domaine des pressions relatives $p/p_0 < 0,95$, la teneur en eau varie peu lorsque a_{H_2O} varie beaucoup. On se trouve dans le domaine de l'adsorption sans condensation capillaire. Lorsque p/p_0 est supérieur à 0,95, les teneurs en eau varient beaucoup pour de faibles changements d'activité de l'eau. La mesure d'adsorption se heurte aux problèmes causés par la porosité d'empilement des grains et les effets de la condensation capil-

laire sont prédominants. Les mesures tensiométriques sont toujours conduites au voisinage de la saturation (Hallaire, 1963 ; Vachaud, 1967 ; Hillel, 1974) dans un domaine où les méthodes de mesures ne permettent pas de distinguer ce qui revient à l'adsorption de ce qui revient à la condensation capillaire. De plus, dans ce domaine la modélisation fait appel à des fonctions empiriques de correspondance entre la succion et la teneur en eau.

Dans un travail récent, Partyka *et al.* (1979) ont obtenu une isotherme d'adsorption d'eau sur du quartz finement broyé jusqu'à $p/p_0 = 0,95$. Conjointement aux variations de teneur en eau adsorbée en fonction de l'activité de l'eau ($a_{H_2O} = p/p_0$), les variations de l'enthalpie d'immersion ont été mesurées. Ceci permet de définir les propriétés thermodynamiques de l'eau adsorbée et de discuter des conditions d'extrapolation de l'isotherme au voisinage de la saturation, ainsi qu'au voisinage des très faibles valeurs d'humidité relative.

Les problèmes de géochimie et de physico-chimie du domaine non saturé des sols ne peuvent trouver de solutions que si l'on s'attache à déterminer les propriétés thermodynamiques de l'eau adsorbée, dans les milieux concernés. Les plus simples des milieux poreux naturels sont les sables et les grès constitués de grains de quartz.

quartz "Sifracco F" dont les caractéristiques sont données dans le tableau I.

L'aire spécifique de ce matériau a été évaluée par Partyka *et al.* (1979) de deux manières. Par la méthode BET à l'azote, (Brunauer *et al.*, 1938), l'aire spécifique est de $4,3 \text{ m}^2$ par gramme de quartz. Par la méthode d'immersion (Harkins et Jura, 1944a ; Harkins, 1952), détaillée au paragraphe IV, on obtient une surface de $4,0 \text{ m}^2$ par gramme de quartz. C'est cette dernière valeur que l'on retiendra dans tous les calculs qui suivent.

La granulométrie de cet échantillon n'est pas homogène puisque le rayon des grains varie entre $0,05$ et $2,5 \mu\text{m}$. Mais le rayon statistique équivalent des grains, supposés de taille homogène et de forme parfaitement sphérique est de $0,28 \mu\text{m}$. Grâce à cette hypothèse, on évalue la masse, le volume et l'aire élémentaire de l'un de ces grains, calculés à partir de la surface spécifique ($4,0 \text{ m}^2/\text{g}$) et de la masse volumique du quartz ($2,65 \text{ g}/\text{cm}^3$). Les résultats numériques sont regroupés dans le tableau I. Ces résultats sont, en effet, déduits des relations simples suivantes. Si V_g et S_g sont, respectivement, le volume et la surface spécifique d'un grain et si x , V et S sont, respectivement, le nombre total de grains, le volume et l'aire spécifique d'un gramme de quartz, on a :

$$V = \frac{1}{2,65} = 0,3774 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ pour un gramme de SiO}_2.$$

De plus, on l'a déjà mentionné :

I. CARACTÉRISTIQUES DU QUARTZ ÉTUDIÉ

L'échantillon utilisé pour l'expérience est un

Formule	: SiO_2
Masse molaire	: $60,085 \text{ g}$
Système cristallin	: hexagonal
Paramètres de maille	: $a = 4,913 \text{ \AA}$; $c = 5,405 \text{ \AA}$
Volume de la cellule unité	: $3\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c/2 = 339 \text{ \AA}^3$
Nombre de molécules par cellule unité	: $z = 9$
Volume molaire	: $22,68 \text{ cm}^3$
Masse volumique	: $\rho = 2,65 \text{ g}/\text{cm}^3$
Surface spécifique BET (azote)	: $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$
Surface spécifique Harkins et Jura (immersion dans l'eau)	: $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$
Volume d'un gramme de quartz	: $0,3774 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$
Rayon statistique d'un grain	: $0,283 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Nombre de grains sphériques par gramme de quartz	: $3,974 \cdot 10^{12}$
Aire élémentaire d'un grain	: $1,006 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$
Volume élémentaire d'un grain	: $0,0949 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3$
Masse élémentaire d'un grain	: $0,252 \cdot 10^{-12} \text{ g}$

TABLEAU I. — Caractéristiques physiques du quartz "Sifracco F".
Physical characteristics of the quartz used in the experiments.

$S = 4,0 \text{ m}^2$ pour un gramme de SiO_2

Pour un grain de rayon r , il vient :

$$V_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ et } S_g = 4 \pi r^2 \quad [1]$$

Ainsi :

$$V = x V_g = x \frac{4}{3} \pi r^3 = 0,3374 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad [2]$$

$$S = x S_g = x 4 \pi r^2 = 4,0 \text{ m}^2 \quad [3]$$

On obtient donc :

$$r = 3 \frac{V_g}{S_g} = 3 \frac{V}{S} = 0,283 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad [4]$$

On trouve de cette manière :

$$V_g = 0,0949 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3$$

$$S_g = 1,006 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$$

$$x = 3,974 \cdot 10^{12} \text{ grains pour un gramme de } \text{SiO}_2.$$

On considérera plus loin l'adsorption d'eau à la surface du quartz comme un mélange d'atomes d'oxygène liés à l'hydrogène (H_2O) et liés au silicium (SiO_2). Il sera ainsi nécessaire de connaître le nombre de molécules de SiO_2 présentes à la surface du quartz. A partir des données du tableau I, on calcule, par la méthode d'Iler (1979), le nombre d'atomes de silicium et d'oxygène occupant la surface de l'échantillon. Le nombre de molécules de silice (n_{SiO_2}) dans un grain est donné par :

$$\begin{aligned} n_{\text{SiO}_2} &= \frac{m \cdot A_v}{M} = \\ &= \frac{0,25159 \cdot 10^{-12} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{60,085} \\ &= 2,52 \cdot 10^9 \end{aligned} \quad [5]$$

m est la masse d'un grain de quartz, A_v est le nombre d'Avogadro et M est la masse molaire de la silice (60,1 g).

Il en résulte que le nombre total (n_{Si}) d'atomes de silicium dans un grain est :

$$n_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} = 2,522 \cdot 10^9 \quad [6]$$

Le nombre, n_{Si_s} , d'atomes de silicium rangés le long d'un diamètre est tel que :

$$n_{\text{Si}_s} = \frac{\pi}{6} n_{\text{Si}_d}^3 \quad [7]$$

$$n_{\text{Si}_d} = \left(\frac{6}{\pi} n_{\text{Si}_s} \right)^{1/3} = 1,689 \cdot 10^3 \quad [8]$$

Le rapport V/S de la sphère représentant le grain est de $\frac{\pi}{6} d$. En comptant un atome à chacune des deux extrémités du diamètre de la sphère, le nombre d'atomes de silicium à la surface du grain, d'après Iler (1979), est (n_{Si_s}), défini par :

$$n_{\text{Si}_s} = 6 (n_{\text{Si}_d}^3 - (n_{\text{Si}_d} - 2)^3) \quad [9]$$

$n_{\text{Si}_s} = 8,9495 \cdot 10^6$ atomes de Si à la surface de chaque grain. Pour un gramme de quartz, contenant x grains élémentaires, il vient :

$$N_{\text{Si}} = n_{\text{Si}_s} \cdot x \quad [10]$$

or, $x = 3,974 \cdot 10^{12}$, si bien que :

$$N_{\text{Si}} = 3,556 \cdot 10^{19} \text{ atomes par gramme de quartz} \quad [11]$$

$$N_{\text{Si}} = 5,904 \cdot 10^{-5} \text{ atome-gramme par gramme de quartz} \quad [12]$$

Le nombre d'atomes d'oxygène (N_{O}), présents à la surface de l'échantillon est compté comme étant égal au double du nombre d'atomes de silicium ; d'où :

$$N_{\text{O}} = 2 N_{\text{Si}} = 7,112 \cdot 10^{19} \text{ atomes par gramme de quartz} \quad [13]$$

$$N_{\text{O}} = 11,808 \cdot 10^{-5} \text{ atome-gramme par gramme de quartz} \quad [14]$$

II. ISOTHERME D'ADSORPTION

Partyka *et al.* (1979) ont obtenu l'isotherme d'adsorption de la figure 1, en portant les quantités d'eau adsorbées à la surface du quartz en fonction de l'activité de l'eau $a_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = p/p_0 = \text{HR}/100 \quad [15]$$

HR est l'humidité relative (%), p est la pression partielle de vapeur d'eau et p_0 la pression de vapeur d'eau saturante à la même température (31°C). Vers les fortes humidités relatives, l'expérience a été arrêtée au point $P(p/p_0 = 0,95)$. L'isotherme a été prolongée, graphiquement, jusqu'au point P' ($p/p_0 = 1$). L'adsorption ne commence que pour $p/p_0 = 0,01$, si bien que l'isotherme expérimentale est également limitée vers les faibles humidités relatives.

FIG. 1. — Isotherme d'adsorption d'eau sur le quartz. Les points (X) représentent des valeurs expérimentales de Partyka *et al.* (1979). Les quantités d'eau absorbée sont exprimées : (a) en micromoles d'eau/gramme de quartz, (b) en milligramme d'eau/gramme de quartz, (c) en nombre de couches statistiques, n, (d) en fonction de l'épaisseur du film (Å). P = dernier point expérimental ; P' = point extrapolé par Partyka *et al.* (1979), correspondant à la saturation ; P''' = teneur en eau à saturation mesurée expérimentalement par imbibition (= $37,5 \cdot 10^3$ $\mu\text{mol/g}$). — isotherme calculée par le polynôme (équation (77)) ; --- extrapolation de l'isotherme, jusqu'au point P', en utilisant le polynôme (équation (77)).

Water adsorption isotherm on the quartz. The points (X) are experimental values obtained by Partyka *et al.* (1979). Amounts of adsorbed water are expressed as : (a) micromoles of water per gram of quartz, (b) milligrams of water per gram of quartz, (c) statistical numbers of layers, (d) a function of the thickness of the film (Å). P = the final experimental point ; P' = extrapolated point from Partyka *et al.* (1979), corresponding to the saturation ; P''' = experimental water content at saturation measured by imbibition (= $37,5 \cdot 10^3$ $\mu\text{mol/g}$). — calculated isotherm by the polynomial (77), --- extrapolation of the isotherm, until the point P', using the polynomial (77).

III. SURFACE SPÉCIFIQUE BET MESURÉE À L'EAU

L'aire spécifique du quartz a été évaluée de façon classique par la méthode BET (Brunauer *et al.*, 1938) à partir des résultats de l'isotherme d'adsorption donnés plus loin. Pour de faibles valeurs de l'activité de l'eau ($p/p_0 > 0,1$ et $p/p_0 < 0,3$) et en utilisant les variations de la quantité d'eau adsorbée V en fonction de la pression de vapeur d'eau p, on obtient la relation linéaire suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad [16]$$

où V_m est la quantité d'eau occupant une monocouche, c est une constante caractéristique de l'isotherme, p_0 la pression de vapeur saturante. La détermination de la pente de la droite et de son ordonnée à l'origine permet de connaître V_m et c.

a) Volume V_m de la monocouche d'eau

En portant en ordonnées $p/V(p_0 - p)$, en fonction de p/p_0 on obtient la droite de la figure 2. On calcule ainsi : $V_m = 54,05$ $\mu\text{mol/g}$ de quartz.

FIG. 2. — Fonction BET.
The BET function.

La quantité d'eau nécessaire à la formation d'une monocouche adsorbée sur le quartz est donc de 54 μmoles par gramme de quartz.

En prenant les résultats du tableau II (colonnes (1) et (2)), on remarque ainsi que la monocouche est obtenue au voisinage de $p/p_0 = 0,14$. La deuxième couche est obtenue pour $p/p_0 = 0,64$ et la troisième pour $p/p_0 = 0,87$. La quatrième est obtenue au-delà du dernier point expérimental P, à proximité de la saturation.

A partir de ce résultat et si l'on estime la valeur de l'aire élémentaire d'une molécule d'eau, il est possible de calculer l'épaisseur de

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
p/p_0	N	n	e	N'	$\Delta G_{R,N}$	ΔH_{im}	$\Delta H_{R,N}$	$\Delta S_{R,N}$	$\Delta G_R^* H_2O(ads)$	$\Delta H_R^* H_2O(ads)$	$\Delta S_R^* H_2O(ads)$
0,01	26,1	1,45	1,45	1,5	-11,950	-2,010	-4,212	-0,26	-	-	-
0,02	30,4	1,75	1,5	1,4	-11,576	-1,362	-4,198	-123,56	-4,513	-46,04	-129,16
0,10	43,8	2,92	1,75	23,6	-5,523	-0,955	-36,747	-108,14	-8,395	-45,76	-122,85
0,15	50,4	1,60	3,12	30,4	-4,708	-0,747	-24,060	-155,32	-7,708	-42,11	-112,11
0,20	62,1	1,15	3,47	26,1	-4,070	-0,629	-15,964	-18,91	-7,182	-38,50	-102,97
0,25	67,1	1,15	3,75	21,4	-3,506	-0,507	-8,570	-14,52	-6,748	-35,02	-92,95
0,30	72,1	1,34	4,22	16,4	-3,195	-0,533	-3,303	-0,08	-6,373	-31,83	-83,70
0,35	77,3	1,43	4,29	51,3	-2,855	-0,512	-1,905	+2,47	-6,125	-29,22	-76,23
0,40	82,2	1,52	4,56	50,2	-2,317	-0,500	-1,063	+4,12	-5,725	-26,89	-69,59
0,45	87,2	1,61	4,83	61,2	-2,019	-0,492	-0,588	+4,70	-5,434	-24,82	-63,74
0,50	92,5	1,71	5,13	65,5	-1,753	-0,488	-0,455	+4,27	-5,151	-22,89	-58,32
0,55	98,1	1,81	5,43	72,1	-1,512	-0,485	-0,222	+4,24	-4,877	-21,14	-53,47
0,60	104,0	1,92	5,76	78,0	-1,292	-0,483	-0,133	+3,81	-4,614	-19,55	-49,11
0,65	110,8	2,05	6,15	84,8	-1,089	-0,482	-0,069	+3,35	-4,339	-17,98	-44,85
0,70	118,5	2,19	6,57	92,5	-0,902	-0,481	-0,001	+2,96	-4,060	-16,49	-40,87
0,75	125,5	2,36	7,08	101,5	-0,728	-0,481	0,000	+2,39	-3,772	-15,02	-36,98
0,80	138,5	2,56	7,68	112,5	-0,564	-0,480	0,000	+1,85	-3,466	-13,56	-33,19
0,85	153,0	2,83	8,49	127,0	-0,412	-0,480	0,000	+1,35	-3,125	-12,01	-29,21
0,90	178,8	3,22	9,66	147,8	-0,267	-0,480	0,000	+0,09	-2,734	-10,32	-24,94
0,95	210,6	3,90	11,70	184,6	-0,130	-0,480	0,000	+0,04	-2,225	-8,26	-19,84

Colonnes (1) et (2) : données brutes de l'isotherme d'adsorption (Partyka *et al.*, 1979). N = nombre de micromoles d'eau adsorbée par gramme de quartz ($\mu\text{mol/g}$); $p/p_0 = a_{H_2O}$ = activité de l'eau.

Colonne (3) : n = nombre statistique de couches d'eau adsorbée.
 $n = N/V_m$ avec V_m le volume de la monocouche (= $54,05 \mu\text{mol/g}$).

Colonne (4) : e = épaisseur du film d'eau adsorbé ($\text{\AA}$) = $n \cdot e_m$
 $e_m = 3 \text{\AA}$ (d'après Hagymassy *et al.*, 1969).

Colonne (5) : $N' = N - 26$ (exprimé en $\mu\text{mol/g}$).

Colonne (6) : enthalpie libre différentielle pour une mole d'eau adsorbée
 $\Delta G_{R,N} = RT \ln p/p_0$ (kJ/mol) avec $T = 304,15 \text{ K}$ et $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Colonne (7) : données expérimentales de la microcalorimétrie : enthalpie d'immersion par gramme de quartz, ΔH_{im} (J/g) (d'après Partyka *et al.*, 1979).

Colonne (8) : enthalpie d'adsorption différentielle par mole d'eau : $\Delta H_{R,N}$ (kJ/mol)

Colonne (9) : entropie d'adsorption différentielle d'une mole d'eau :
 $\Delta S_{R,N} = \frac{1}{T} (\Delta H_{R,N} - \Delta G_{R,N})$ (J/mol. K) avec $T = 304,15 \text{ K}$.

Colonne (10) : enthalpie libre moyenne d'adsorption pour une mole d'eau :
 $\Delta G_R^* H_2O(ads)$ (kJ/mol);

Colonne (11) : enthalpie moyenne d'adsorption pour une mole d'eau : $\Delta H_R^* H_2O(ads)$ (kJ/mol).

Colonne (12) : entropie moyenne d'adsorption pour une mole d'eau :
 $\Delta S_R^* H_2O(ads) = \frac{1}{T} (\Delta H_R^* H_2O(ads) - \Delta G_R^* H_2O(ads))$ (J/mol. K).

TABLEAU II. — Données thermodynamiques ponctuelles en fonction des différentes valeurs de p/p_0 , à 31°C .
Punctual thermodynamic data as function of the different values of p/p_0 , at 31°C .

la monocouche et l'aire spécifique du quartz recouvert d'une seule couche.

b) Aire élémentaire d'une molécule d'eau

La valeur de l'aire élémentaire d'une molécule d'eau est calculée par la formule d'Emmett

et Brunauer (1937) dans l'hypothèse où la masse volumique du produit adsorbé est la même que celle du liquide ordinaire :

$$a_m = f (M/\rho \text{ Av})^{2/3} \cdot 10^{16} (\text{\AA}) \quad [17]$$

M est la masse molaire de l'eau, ρ sa masse volumique, Av le nombre d'Avogadro et f un facteur de compaction dont la valeur dépend du

nombre de voisins qui, dans le liquide, entourent chaque molécule. Dans le cas considéré, $f = 1.091$ (Gregg et Sing, 1967). On a donc :

$$a_m = 1.091(18.015/0.9977) \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{16}$$

$$a_m = 10.53 \text{ Å}^2$$

Mais, à côté de la valeur de a_m calculée de façon conventionnelle, d'autres valeurs ont été proposées : 14.8 Å^2 (Harkins et Jura, 1944) ou 15 Å^2 (Cases et François, 1982).

On calcule ainsi l'aire spécifique du quartz en multipliant le nombre de moles adsorbées en monocouche (V_m) par l'aire élémentaire d'une molécule, a_m . Soit :

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot a_m \cdot A_v \quad [18]$$

Pour $a_m = 10.5 \text{ Å}^2$, on obtient :

$$S_{\text{BET}} = 54.06 \cdot 10^{-6} \cdot 10.5 \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \\ = 3.42 \text{ m}^2/\text{g}$$

Pour $a_m = 14.8 \text{ Å}^2$ on obtient une aire spécifique de surface de $4.82 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour obtenir la même aire spécifique qu'à l'azote ($4.3 \text{ m}^2/\text{g}$), il faut prendre $a_m = 13.21 \text{ Å}^2$.

Pour obtenir la valeur de $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$, qui est la valeur de l'aire que nous avons retenue ici, il est nécessaire de prendre $a_m = 12.29 \text{ Å}^2$.

Ainsi, et cela est un fait bien connu, (Gregg et Sing, 1967 ; Hagymassy *et al.*, 1969), la valeur de l'aire élémentaire de la molécule d'eau adsorbée varie considérablement selon la nature de la surface de l'adsorbant et selon les références choisies.

c) Épaisseur du film adsorbé

Un calcul analogue au précédent permet d'estimer l'épaisseur d'une monocouche d'eau adsorbée :

$$d_m = 1.091 (M/\rho \cdot A_v)^{1/3} \cdot 10^8 \cdot (\text{Å}) \quad [19] \\ d_m = 3,1 \text{ Å}$$

Hagymassy *et al.* (1969) proposent de considérer que l'épaisseur d'une monocouche d'eau adsorbée reste constamment égale à 3 Å , quels que soient l'aire et le volume moléculaires élémentaires.

Ainsi, au point P, dernier point expérimental ($p/p_0 = 0.95$), peut-on considérer que l'épaisseur du film d'eau adsorbée est un peu plus faible que 12 Å .

d) Énergie de l'eau adsorbée

Dans l'équation [16] de la droite BET décrite plus haut, le coefficient c vérifie la relation :

$$E_1 - E_L = - R T \ln c \quad [20]$$

où E_1 est l'énergie d'adsorption de la monocouche et E_L est l'énergie de condensation de l'eau à la température considérée (31°C). On trouve ainsi :

$$E_1 - E_L = - 9.49 \text{ kJ/mol}$$

On verra plus loin que cette valeur correspond bien à l'énergie libre moyenne d'adsorption de l'eau dans le domaine de la monocouche. (Tableau II, colonne (10), pour $p/p_0 \approx 0,1$).

IV. CHALEUR D'IMMERSION DU QUARTZ DANS L'EAU ET SURFACE SPÉCIFIQUE

Partyka *et al.* (1979) ont mesuré par microcalorimétrie les chaleurs d'immersion ΔH_{im} de la poudre de quartz "Sifrac F" pour différentes valeurs de p/p_0 correspondant à différents degrés de précouvreurment N (Figure 3). En partant de grains recouverts de N micromoles d'eau, la mesure donne l'enthalpie d'adsorption de l'eau jusqu'à saturation, des quantités d'eau supplémentaires ajoutées au-dessus des N premières.

L'exploitation de ces résultats expérimentaux permet la mesure des surfaces spécifiques des solides dans l'eau (Harkins, 1952). En effet, la chaleur échangée au cours de l'immersion dans de l'eau liquide d'un solide préalablement recouvert d'eau adsorbée est définie par :

$$\Delta H_{\text{immersion}} = A(\sigma - \frac{\partial \sigma}{\partial T}) \quad [21]$$

où A est la surface spécifique dite "absolue" de Harkins et Jura exprimée en m^2/g ; σ , la tension interfaciale eau-vapeur d'eau et T , la température du milieu expérimental.

Cette formule n'est autre que l'application aux couches d'eau adsorbées, en surface, de la relation thermodynamique générale :

FIG. 3. — Enthalpie d'immersion ΔH_{im} (Joules par gramme de quartz) (d'après Partyka *et al.*, 1979).

Immersion enthalpy ΔH_{im} (Joules per gram of quartz) (from Partyka *et al.*, 1979).

$$G = H - T S \quad [22]$$

En effet, on obtient en dérivant l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température :

$$\partial G / \partial T = -S \text{ à pression } P \text{ constante} \quad [23]$$

et donc :

$$G = H + T \frac{\partial G}{\partial T} \quad [24]$$

ou bien :

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad [25]$$

La fonction H n'est autre que l'enthalpie d'immersion ; le produit de l'aire par la tension interfaciale, $A\sigma$, est l'énergie libre de Gibbs et $A \cdot \partial\sigma/\partial T$ est l'entropie de l'eau adsorbée.

Au-delà d'un certain état de précouvreurment défini par la pression relative $p/p_0 = 0,4$ envi-

ron, la chaleur d'immersion ΔH_{im} tend vers une valeur limite asymptotique ΔH_L , proportionnelle à l'énergie interne superficielle U_L de l'eau liquide, à l'interface liquide-vapeur, que l'on assimile ici, à l'enthalpie superficielle et à l'aire spécifique A . Si σ_L est la tension interfaciale liquide-vapeur, on a :

$$U_L = \sigma_L - T \frac{\partial \sigma_L}{\partial T} = -\Delta H_L / A \quad [26]$$

Les variations de $\partial\sigma_L/\partial T$, répertoriées dans le tableau III, ont été recueillies par Cases *et al.* (1981) et discutées par Cases et François (1982) et Fripiat *et al.* (1982). On obtient entre 10 et 60°C, la relation linéaire suivante :

$$-\frac{\partial \sigma_L}{\partial T} = k_1 + k_2 T$$

où T est la température, exprimée en °C et k_1 et k_2 sont des constantes, données dans le tableau III. A 31°C, la valeur de la tension interfaciale eau-air, σ_L , est de 71,02 dyne/cm ($71,02 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$) et l'on trouve d'autre part :

$$\frac{\partial \sigma_L}{\partial T} = 0,1613 \text{ dyne/cm.K} = 0,1613 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$$

Dans ces conditions, il vient :

$$\Delta H_L = -A (71,02 + 304,15 \cdot 0,1613) \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

et donc :

$$\Delta H_L = A \cdot 120,079 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

La valeur asymptotique ΔH_L est par ailleurs donnée sur la figure 3.

$$\Delta H_L = 0,48 \text{ J/g}$$

Ce qui permet de calculer l'aire spécifique A :

k_1 dyn/cm. °C	$k_2 \cdot 10^4$ dyn/cm. °C ²	$-\partial\sigma_L/\partial T$ à 25°C dyn/cm. K	$-\partial\sigma_L/\partial T$ à 31°C dyn/cm. K	Références
0,1385	8,900	0,161	0,1661	Johansson <i>et al.</i> (1972)
0,1365	7,654	0,156	0,1602	Gittens (1969)
0,1480	3,238	0,156	0,1580	Gittens (1969)
0,1380	7,120	0,156	0,1601	Harkins <i>et al.</i> (1959)
0,1413	5,970	0,156	0,1598	Teitelbaum <i>et al.</i> (1951)
0,1486	4,812	0,161	0,1635	Moser (1927)
0,1400	6,282	0,158	0,1613	Moyenne

TABLEAU III. — Calcul de $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ à partir des données bibliographiques.
 $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ deduced from bibliographic data.

$A = 3,997 \approx 4,0 \text{ m}^2$ par gramme de quartz.

C'est cette valeur que nous retiendrons dans les calculs qui suivent.

Ceci permet de vérifier également, qu'au delà d'un certain degré de précouvreurment, inférieur à deux couches statistiques, l'eau adsorbée est de l'eau liquide. En effet, on peut calculer une aire spécifique A égale (ou presque égale) à celle qui est mesurée par la méthode BET, à condition que l'on prenne pour valeur de la tension interfaciale σ_L limite, celle qui correspond à l'eau liquide. $\Delta H_{\text{immersion}}$ devient alors égale à la chaleur mesurée pour étendre de l'eau sur une surface entièrement mouillée, sans que l'action de la surface solide ne se fasse sentir. L'action de la surface solide est donc très faible au-delà de deux couches adsorbées.

V. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DE L'EAU ADSORBÉE

A partir de l'isotherme d'adsorption (Figure 1) et de la courbe de chaleur d'immersion (Figure 3) obtenues par Partyka *et al.* (1979), on peut calculer les grandeurs thermodynamiques : enthalpie libre (énergie libre de Gibbs), enthalpie et entropie qui caractérisent l'eau adsorbée sur le quartz, à la température de 31°C (304,15 K).

a) Etat normal (état standard)

L'eau est considérée dans son état normal (ou standard) lorsqu'elle est pure et qu'elle se trouve à la pression totale de 1 bar. Dans ce cas, l'eau liquide se trouve à l'équilibre avec l'eau vapeur, à la pression partielle p_0 de vapeur saturante. Alors, par définition, l'activité de l'eau liquide est égale à l'unité et les potentiels chimiques de l'eau liquide et de la vapeur d'eau sont égaux :

$$H_2O(\ell, 1) \rightleftharpoons H_2O(g, p_0) \quad [28]$$

$$\mu^0 H_2O(\ell, 1) = \mu H_2O(g, p_0) \quad [29]$$

On a de plus, par définition :

$$\mu H_2O(g, p_0) = \mu^0 H_2O(g, 1) + RT \ln p_0 \quad [30]$$

Lorsque de l'eau adsorbée ou liquide se trouve soumise à une pression totale $P \neq 1$ bar, ou en équilibre avec de la vapeur d'eau se trouvant à une pression partielle de vapeur $p \neq p_0$, l'eau ne se trouve pas dans son état

normal, son activité est différente de l'unité. C'est le cas notamment de l'eau adsorbée qui se trouve en équilibre avec de la vapeur d'eau à une pression partielle $p < p_0$, de sorte que l'activité de l'eau est inférieure à l'unité :

$$a_{H_2O} = p/p_0 < 1$$

On a alors :

$$H_2O(\text{ads}) \rightleftharpoons H_2O(g, p) \quad [31]$$

de sorte que :

$$\mu H_2O(\text{ads}) = \mu H_2O(g, p) \quad [32]$$

Et puisque :

$$\mu H_2O(g, p) = \mu^0 H_2O(g, 1) + RT \ln p \quad [33]$$

Il vient en combinant [29] et [30]

$$\mu^0 H_2O(g, 1) = \mu^0 H_2O(\ell, 1) - RT \ln p_0 \quad [34]$$

Dans ces conditions l'équation [33] devient :

$$\mu H_2O(g, p) = \mu^0 H_2O(\ell, 1) + RT \ln p/p_0 = \mu H_2O(\text{ads}) \quad [35]$$

et donc :

$$\mu H_2O(\text{ads}) = \mu^0 H_2O(\ell, 1) + RT \ln a_{H_2O} \quad [36]$$

Pour une mole d'eau, l'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs) est égale à :

$$\Delta G_f H_2O(\text{ads}) = \Delta G_f^0 H_2O(\ell, 1) + RT \ln a_{H_2O} \quad [37]$$

et à 304,15 K, il vient :

$$\Delta G_f H_2O(\text{ads}) = \Delta G_f^0 H_2O(\ell, 1) + 2,529 \ln a_{H_2O} \text{ (kJ/mol)} \quad [38]$$

On peut garder cette écriture lorsque l'expérience d'adsorption a lieu dans l'air à la pression totale de 1 bar. En revanche, si l'expérience d'adsorption a lieu en l'absence d'air, la pression totale est alors égale à la pression partielle de vapeur d'eau p . Une petite correction intervient pour définir un nouvel état normal de l'eau liquide :

$$\Delta G_f(\ell, p) = \Delta G_f^0(\ell, 1) + \bar{V}(p - 1) \quad [39]$$

$\bar{V}$ est le volume molaire de l'eau (18,069 cm³). Si bien que pour une pression $p < p_0$ le produit $\bar{V}(p - 1)$ est au plus égal à 1,8 J/mol, ce qui est très faible, $\Delta G_f^0 H_2O(\ell, 1)$ est l'enthalpie libre de l'eau liquide à la pression de 1 bar (= - 236,203 kJ/mol, à 304,15 K) et

$\Delta G_f \text{H}_2\text{O}(\ell, p)$ est l'enthalpie libre de l'eau libre à la pression p , réalisée dans les conditions de l'expérience. La différence $\Delta G_f^0 \text{H}_2(\ell, 1) - \Delta G_f \text{H}_2\text{O}(\ell, p)$ est au plus égale à 1,8 kJ/mol.

b) Enthalpie libre différentielle d'adsorption

La valeur de l'enthalpie libre différentielle d'adsorption ($\Delta G_{R,N}$, kJ/mol) est obtenue directement à partir de l'isotherme d'adsorption (Figure 1).

A chaque valeur de p/p_0 correspond une valeur de l'enthalpie libre d'adsorption calculée pour une mole d'eau et correspondant à l'énergie de réaction d'adsorption de dN moles d'eau à la surface du quartz où sont déjà adsorbées N moles d'eau.

La réaction d'adsorption s'écrit :

$$\Delta G_{R,N} = RT \ln p/p_0 \text{ pour une mole d'H}_2\text{O}$$
[41]

Les valeurs de $\Delta G_{R,N}$ sont reportées dans la colonne (6) du tableau II. On remarque une évolution très rapide de la fonction qui devient très proche de zéro pour des quantités d'eau adsorbée supérieures à 200 $\mu\text{mol/g}$ de SiO_2 .

c) Enthalpie différentielle d'adsorption

L'enthalpie différentielle de la réaction d'adsorption se calcule à partir de la courbe de variation de la chaleur d'immersion en fonction du taux de prérecouvrement N (μmoles d'eau adsorbées) de l'échantillon de quartz (Figure 3). La chaleur d'immersion étant mesurée dans l'eau liquide, l'enthalpie d'immersion ΔH_{im} est donc celle de la réaction d'hydratation du quartz préhydraté, par rapport à l'eau liquide libre.

Pour une valeur de p/p_0 donnée, N moles d'eau sont adsorbées sur le quartz. Une petite variation de l'enthalpie de la réaction d'hydratation ($d\Delta H_{R,N}$), mesurée lorsqu'on ajoute dN moles d'eau à la surface du quartz déjà recouverte par N moles d'eau est obtenue de la manière suivante :

$$d\Delta H_{R,N} = -\Delta H_{im}(N + dN) + \Delta H_{im}(N)$$
[42]

Si bien que pour une mole d'eau adsorbée, on a :

$$\Delta H_{R,N} = -\frac{1}{dN} (\Delta H_{im}(N + dN) - \Delta H_{im}(N))$$

$$\Delta H_{R,N} = -\frac{d(\Delta H_{im})}{dN}$$
[43]

($-\Delta H_{R,N}$) est donc la fonction dérivée de la courbe d'enthalpie d'immersion. Les valeurs de l'enthalpie différentielle de l'eau adsorbée, par rapport à l'eau liquide sont données dans la colonne (8) du tableau II. On remarque qu'au voisinage de la monocouche ($N = 54,05 \mu\text{mol/g}$), l'enthalpie différentielle d'adsorption par rapport à l'eau liquide est très négative et est de l'ordre de -50 kJ/mol , ce qui est considérable. Lorsque l'état de prérecouvrement de l'échantillon est de plus en plus grand, $\Delta H_{R,N}$ tend vers zéro très rapidement. Pour un échantillon prérecouvert de plus de $118 \mu\text{mol/g}$ d'eau adsorbée, on peut considérer que l'eau se trouve dans un état proche de l'état liquide.

d) Entropie différentielle d'adsorption

On appelle ici, entropie différentielle de la réaction d'adsorption ($\Delta S_{R,N}$), la différence :

$$\Delta S_{R,N} = \frac{1}{T} (\Delta H_{R,N} - \Delta G_{R,N})$$
[44]

$\Delta S_{R,N}$ est en fait la différence entre l'entropie de l'eau adsorbée et celle de l'eau liquide (Tableau II et figure 4). On remarque que pour des quantités d'eau adsorbées inférieures à $200 \mu\text{mol/g}$ de SiO_2 , soit pour des valeurs de p/p_0 inférieures à 0,30, l'entropie de l'eau est très fortement inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui indique une très forte structuration des deux premières couches d'eau à la surface du quartz. Au delà de ces deux couches, l'eau adsorbée ne se distingue guère de l'eau liquide ($\Delta S_{R,N} \approx 0$).

On peut déterminer quelle est la quantité d'eau adsorbée telle que l'entropie différentielle d'adsorption soit la même que celle de la glace métastable à 31°C . On a, en effet :

FIG. 4. — Enthalpie libre, $\Delta G_{R,N}$, enthalpie $\Delta H_{R,N}$ et fonction d'entropie, $T\Delta S_{R,N}$, différentielles d'adsorption (kJ/mol) en fonction de la quantité d'eau adsorbée, N ($\mu\text{mol/g}$).

Differential Gibbs free energy, $\Delta G_{R,N}$, enthalpy, $\Delta H_{R,N}$, and entropy function, $T\Delta S_{R,N}$, of adsorption (kJ/mol), related to the adsorbed water content, N .

- $S^0 \text{ H}_2\text{O}$ (liquide) = 70,567 kJ/mol. K
- $S^0 \text{ H}_2$ (glace méta.) = 42,915 kJ/mol. K
- $\Delta S^0 \text{ H}_2$ (glace-liquide) = - 27,652 kJ/mol. K
- $T\Delta S^0$ (glace-liquide) = - 8410,356 kJ/mol

On constate que cette valeur est atteinte pour $N = 70 \mu\text{mol/g}$, c'est-à-dire pour 1,3 couches d'eau adsorbée, environ. Pour un nombre de couches plus faible, l'entropie de l'eau adsorbée est encore beaucoup plus faible que celle de la glace. Il s'agit donc d'eau très structurée. Au-delà de trois couches, en revanche, l'eau présente les propriétés de l'eau liquide. L'entropie différentielle d'adsorption prend une valeur nulle.

e) Enthalpie libre moyenne d'adsorption

L'enthalpie libre d'une mole d'eau qui est adsorbée sur du quartz, (déjà recouvert par N moles d'eau) à la pression partielle de vapeur d'eau p , a pour valeur (cf équations [37] et [39]) :

$$\Delta G_f \text{ H}_2\text{O(ads)} = \Delta G_f \text{ H}_2\text{O}(\ell, p) + RT \ln p/p_0 \quad [45]$$

L'isotherme de la figure 1 est obtenue en ajoutant progressivement dN moles d'eau aux N moles déjà adsorbées. On obtient ainsi, à la manière de Tardy *et al.* (1980) et Garrels et Tardy (1981), l'enthalpie libre moyenne de toute l'eau adsorbée ($\Delta G_f^* \text{ H}_2\text{O(ads)}$) jusqu'au stade p/p_0 , en calculant la fonction :

$$\Delta G_R^* \text{ H}_2\text{O(ads)} = \frac{1}{N} \int_0^N RT \ln p/p_0 \cdot dN \quad [46]$$

Lorsqu'on examine l'isotherme d'adsorption de la figure 1, on remarque l'absence de points expérimentaux entre $p/p_0 = 0$ et $p/p_0 = 0,01$. Or pour $p/p_0 = 0,01$ on a déjà 26 $\mu\text{mol/g}$ d'eau adsorbées avec une énergie très forte mais inconnue avec précision. Pour ne pas introduire d'erreur dans l'évaluation de l'énergie moyenne d'adsorption $\Delta G_R^* \text{ H}_2\text{O(ads)}$, on fait partir l'intégration du premier point expérimental connu ($p/p_0 = 0,01$; $N = 26 \mu\text{mol/g}$), si bien qu'en posant (Tableau II) : $N' = N - 26$

l'équation [46] devient :

$$\Delta G_R^* \text{ H}_2\text{O(ads)} = \frac{1}{N'} \int_{26}^N RT \ln p/p_0 \cdot dN \quad [47]$$

Les résultats sont portés dans la colonne (10) du tableau II et sur la figure 5. On constate que $\Delta G_R^* \text{ H}_2\text{O(ads)}$ croît lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, et tend vers la limite zéro.

f) Enthalpie moyenne de l'eau adsorbée

En tenant compte de la convention sur le choix du premier point expérimental, faite au paragraphe précédent, l'expression de l'enthalpie moyenne d'adsorption est définie par :

$$\Delta G_R^* \text{ H}_2\text{O(ads)} = \frac{1}{N'} \int_{26}^N \Delta H_{R,N} dN \quad [48]$$

Quelques valeurs numériques et l'allure générale de cette fonction sont données dans la colonne (11) du tableau II et sur la figure 5.

g) Entropie moyenne d'adsorption

L'entropie moyenne d'adsorption d'une mole d'eau par rapport à l'eau liquide se calcule simplement par différence des résultats des deux

FIG. 5. — Enthalpie libre, $\Delta G_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$, enthalpie, $\Delta H_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$ et fonction d'entropie, $T\Delta S_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$, moyennes d'adsorption (kJ/mol), en fonction de la quantité d'eau absorbée, N ($\mu\text{mol/g}$).
Mean Gibbs free energy, $\Delta G_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$ and enthalpy, $\Delta H_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$ and entropy function, $T\Delta S_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}$ of adsorption (kJ/mol), related to the absorbed water content, N .

mesures physiques que sont l'enthalpie libre et l'enthalpie. On écrit ainsi :

$$\Delta S_R^* \text{H}_2\text{O(ads)} = \frac{1}{T} (\Delta H_R^* \text{H}_2\text{O(ads)} - \Delta G_R^* \text{H}_2\text{O(ads)}) \quad [49]$$

h) Enthalpie libre, enthalpie et entropie de formation de l'eau adsorbée

A partir des résultats obtenus et exposés ci-dessus, définissons maintenant les notions d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie de formation de l'eau adsorbée.

Si $\Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1)$, ΔH_f^0 et $\Delta S_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1)$ désignent respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de formation par rapport aux éléments d'une mole d'eau liquide à la température de 31°C (304,15 K) et sous un bar de pression totale. L'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de formation de l'eau adsorbée s'écrivent respectivement, pour les grandeurs différentielles :

$$\Delta G_f \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta G_{R,N} + \Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) \quad [50]$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta H_{R,N} + \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) \quad [51]$$

$$\Delta S_f \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta S_{R,N} + \Delta S_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) \quad [52]$$

pour les grandeurs moyennes :

$$\Delta G_f^* \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta G_R^* \text{H}_2\text{O(ads)} + \Delta G_f^0 \text{H}_2(\ell, 1) \quad [53]$$

$$\Delta H_f^* \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta H_R^* \text{H}_2\text{O(ads)} + \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) \quad [54]$$

$$\Delta S_f^* \text{H}_2\text{O(ads)} = \Delta S_f^* \text{H}_2\text{O(ads)} + \Delta S_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) \quad [55]$$

avec :

$$\Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) = -236,203 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) = -285,638 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{et } \Delta S_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell, 1) = -162,535 \text{ kJ/mol. K}$$

i) Conclusion

Nous retiendrons ici que les valeurs des grandeurs thermodynamiques qui caractérisent l'eau adsorbée sont différentes de celles de l'eau liquide mais qu'elles s'en rapprochent lorsque la quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon croît. Il est ainsi normal de constater, comme l'ont montré Cases *et al.* (1981), Fripiat et Letellier (1981), Fripiat *et al.* (1981 et 1982) que les faibles quantités d'eau adsorbée sont mieux structurées que l'eau liquide et qu'au delà d'un certain nombre de couches (au sens de la définition BET), le champ de surface du quartz tend à influencer de moins en moins l'organisation des molécules d'eau qui prennent ainsi peu à peu, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la saturation, un statut d'eau liquide libre.

VI. MODÉLISATION ET CALCUL DE L'ÉNERGIE DE MÉLANGE ENTRE H_2O ET SiO_2 À LA SURFACE DU QUARTZ

On propose ici un modèle de solution solide entre la couche superficielle de silice (SiO_2) de l'échantillon de quartz et les différentes quanti-

tés d'eau adsorbée ($N \text{ H}_2\text{O}$) et on analyse, en fonction du degré du recouvrement, N , (colonne (2) du tableau IV), les variations d'énergie de la réaction :

$Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_4 X_4 + A_5 X_5 + A_6 X_6 + A_7 X_7$	
$Y = \frac{RT}{(1 - X_{\text{H}_2\text{O}})^2} (\ln p/p_0 - \ln X_{\text{H}_2\text{O}})$	
$X_1 = (2 X_{\text{H}_2\text{O}} - 1)^{4-1} [2(i+1) X_{\text{H}_2\text{O}} - 1] \quad i \text{ variant de } 1 \text{ à } 7$	
$A_0 = 3\,596,212$ $A_2 = 7\,907,681$ $A_4 = 13\,585,443$ $A_6 = 15\,361,970$	$A_1 = 270,068$ $A_3 = -12\,159,460$ $A_5 = -4\,913,489$ $A_7 = -21\,745,037$

TABLEAU IV. — Expression du polynôme déduit du modèle des solutions solides.

The polynomial calculated from the solid solution model.

a) Modèle de solution solide

La réaction d'adsorption s'écrit :

où le terme de gauche peut être considéré comme une solution solide de surface entre deux pôles : $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{Si}_{0,5}\text{O}$ (1/2 quartz) en mélange dans des proportions ou fractions molaires (X_1 et X_2), établies par rapport à un oxygène. On a ainsi :

$$X_1 + X_2 = 1 \quad [57]$$

Lorsque la quantité d'eau adsorbée est nulle, on trouve :

$$X_1 = 0 \text{ et } X_2 = 1 \quad [58]$$

Lorsque la quantité d'eau adsorbée est infiniment grande, on trouve :

$$X_1 = 1 \text{ et } X_2 = 0 \quad [59]$$

On ne considère ici que la couche de silice se trouvant en surface des grains de quartz ; on ne tient pas compte de la silice localisée à l'intérieur des grains. En revanche, on s'intéresse non seulement aux faibles quantités d'eau adsorbée mais aussi aux couches d'eau éloignées de la surface en y incluant l'eau adsorbée au voisinage de la saturation. On verra cependant plus

loin que cela exclut l'eau de condensation capillaire.

On peut apprécier la variation d'enthalpie libre de mélange en fonction de la fraction molaire d'eau adsorbée, de maintes façons. On a choisi, ici, une formule polynômiale tirée de l'expression générale de calcul de l'enthalpie libre de mélange entre pôles dans les solutions solides (Saxena, 1973 ; Thompson, 1969 ; Guggenheim, 1967).

Pour un gramme de quartz, nous avons obtenu dans le premier paragraphe, N_0 (SiO_2), le nombre d'atomes d'oxygène présents à la surface de l'échantillon (N_0 (SiO_2) = $7,122 \cdot 10^9$ atomes d'oxygène). Ce nombre est fixé.

Pour un état d'adsorption donné (N), le nombre d'atomes d'oxygène de l'eau (N_0 (H_2O)), est donné par :

$$N_0 (\text{H}_2\text{O}) = N \cdot A_v \quad [60]$$

où A_v est le nombre d'Avogadro.

Aussi la fraction molaire $X_{\text{H}_2\text{O}}$ d'oxygène lié à l'eau par rapport au nombre total d'atomes d'oxygène engagés dans la réaction d'adsorption de N moles d'eau, vaut :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_0 (\text{H}_2\text{O})}{N_0 (\text{H}_2\text{O}) + N_0 (\text{SiO}_2)} \quad [61]$$

La fraction molaire X d'atomes d'oxygène liés au silicium, par rapport au nombre total d'atomes d'oxygène engagés dans la réaction d'adsorption de N moles d'eau, varie et vaut :

$$X_{\text{SiO}_2} = 1 - X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_0 (\text{SiO}_2)}{N_0 (\text{H}_2\text{O}) + N_0 (\text{SiO}_2)} \quad [62]$$

b) Enthalpies de mélange : données théoriques

D'une manière générale, l'expression de l'énergie de mélange, ΔG_M , entre i pôles dans une solution solide, est décomposée en deux termes :

$$\Delta G_M = RT \sum_i X_i \ln X_i + \Delta G_M^{\text{ex}} \quad [63]$$

Le premier terme de la somme correspond à la contribution du mélange idéal, appelée T.E. : terme d'entropie. Le second est le terme d'excès d'enthalpie libre de mélange : ΔG_M^{ex} .

Dans le cas d'une solution solide de deux pôles ($i = 1$ et 2), Saxena (1973) propose de réécrire l'expression [63] sous la forme :

$$\Delta G_M = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + \Delta G_M^{\text{ex}} \quad [64]$$

avec :

$$\Delta G_M^{\text{ex}} = X_1 X_2 \sum_{j=0}^J A_j (X_1 - X_2)^j \quad [65]$$

Lorsque les coefficients A_j sont nuls, la solution solide est idéale. Si seul le terme A_0 est différent de zéro alors que $A_1 = A_2 = \dots = A_j \dots = A_J = 0$, la solution solide est régulière. Dans le cas contraire, elle est irrégulière.

Cette formule [64] s'exprime encore sous la forme suivante :

$$\Delta G_M = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + RT (X_1 \ln \lambda_1 + X_2 \ln \lambda_2) \quad [66]$$

où λ_1 et λ_2 sont les coefficients d'activité des pôles dans la solution solide.

Lorsque celle-ci est idéale, $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$.

Lorsqu'elle est régulière, on a :

$$RT \ln \lambda_1 = A_0 \cdot X_2^2 = A_0 (1 - X_1)^2 \quad [67]$$

$$RT \ln \lambda_2 = A_0 \cdot X_1^2 \quad [68]$$

de sorte que :

$$RT (X_1 \ln \lambda_1 + X_2 \ln \lambda_2) = A_0 \cdot X_1 \cdot X_2$$

L'équilibre dans un milieu donné est trouvé lorsque les deux conditions d'équilibre partiel sont réalisées à la fois pour chacun des pôles :

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln X_1 + \ln \lambda_1 \quad [69]$$

$$\ln a_{\text{Si}_{0,5}\text{O}} = \ln X_2 + \ln \lambda_2 \quad [70]$$

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ et $a_{\text{Si}_{0,5}\text{O}}$ représentent respectivement les activités des deux pôles : H_2O et $\text{Si}_{0,5}\text{O}$.

Dans le cas présent, on ne connaît que le premier de ces termes, car :

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln p/p_0$$

Les résultats de l'isotherme nous permettent, en effet, connaissant X_1 et p/p_0 de déterminer λ_1 , fonction de X_1 . En revanche, on ne sait rien de la variation de l'activité $a_{\text{Si}_{0,5}\text{O}}$ lorsque X_1 varie.

En dérivant l'équation générale par rapport à X_1 , on peut calculer une fonction générale qui permette de relier $\ln p/p_0$ à X_1 .

En effet :

$$\Delta G_M^{\text{ex}} = RT (X_1 \ln \lambda_1 + X_2 \ln \lambda_2) \quad [71]$$

avec :

$$RT \ln \lambda_1 = \Delta G_M^{\text{ex}} + X_2 \frac{\partial \Delta G_M^{\text{ex}}}{\partial X_1} \quad [72]$$

et :

$$RT \ln \lambda_2 = \Delta G_M^{\text{ex}} - X_1 \frac{\partial \Delta G_M^{\text{ex}}}{\partial X_2} \quad [73]$$

On aura bien dans ce cas :

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln p/p_0 = \ln X_1 + \ln \lambda_1$$

et :

$$\ln p/p_0 = \ln X_1 + \frac{1}{RT} (\Delta G_M^{\text{ex}} + X_2 \frac{\partial \Delta G_M^{\text{ex}}}{\partial X_1}) \quad [74]$$

En utilisant l'expression (65), il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_M^{\text{ex}}}{\partial X_1} &= (X_2 - X_1) \sum_{j=0}^J A_j (X_1 - X_2)^j \\ &+ 2 X_1 X_2 \sum_{j=0}^J j A_j (X_1 - X_2)^{j-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d'où : \\ RT \ln \lambda_1 &= X_2^2 \sum_{j=0}^J A_j (X_1 - X_2)^j \\ &+ 2 X_1 X_2^2 \sum_{j=0}^J j A_j (X_1 - X_2)^{j-1} \end{aligned} \quad [75]$$

Dans le cas d'une solution régulière, par exemple, si $j = 0$, on obtient :

$$RT \ln \lambda_1 = A_0 X_2^2$$

Dans le cas général il vient finalement :

$$\begin{aligned} \ln p/p_0 &= \ln x_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{RT} [(1 - X_{\text{H}_2\text{O}})^2 \\ &\sum_{j=0}^J A_j (2 X_{\text{H}_2\text{O}} - 1)^j] \\ &+ \frac{1}{RT} [2 X_{\text{H}_2\text{O}} (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})^2 \\ &\sum_{j=0}^J j A_j (2 X_{\text{H}_2\text{O}} - 1)^{j-1}] \end{aligned} \quad [76]$$

c) Application à l'isotherme d'adsorption

On se propose de calculer une fonction ayant la forme de l'expression (76) et qui décrive au mieux l'isotherme expérimentale entre $p/p_0 = 0,01$ et $p/p_0 = 0,95$. Un polynôme de degré 7 ($J = 7$, dans l'équation (76)) s'est révélé suffisant pour permettre la description de $\ln p/p_0$ en fonction de X_{H_2O} . Il s'écrit :

$$\begin{aligned} \ln p/p_0 = & \ln X_{H_2O} + \frac{1}{R T} [(1 - X_{H_2O})^2 \\ & \sum_{j=0}^{J=7} A_j (2 X_{H_2O} - 1)^j] \\ & + \frac{1}{R T} [2 X_{H_2O} (1 - X_{H_2O})^2 \\ & \sum_{j=0}^{J=7} j A_j (2 X_{H_2O} - 1)^{j-1}] \end{aligned} \quad [77]$$

où X_{H_2O} représente la fraction molaire de l'eau adsorbée.

L'ajustement de cette fonction sur les vingt points expérimentaux nous donne un système de vingt équations linéaires à huit inconnues indépendantes. Par régression linéaire multiple on obtient ainsi les coefficients A_j (Tableau IV). Cette résolution a été effectuée à l'aide d'un programme informatique standard de régression linéaire multiple (bibliothèque Tecktronik).

Ces résultats orientent maintenant la suite de notre raisonnement dans deux directions différentes. L'expression de Saxena (1973) permet tout d'abord, d'estimer l'énergie d'excès de mélange ΔG_M^{ex} et l'enthalpie de mélange ΔG_M de la solution solide ($H_2O - Si_{0,5}O$) considérée.

En reprenant les expressions (64) et (65), nous pouvons écrire :

$$\Delta G_M^{ex} = X_{H_2O} (1 - X_{H_2O}) \sum_{j=0}^{J=7} A_j (2 X_{H_2O} - 1)^j \quad [78]$$

et :

$$\begin{aligned} \Delta G_M = & RT [X_{H_2O} \ln X_{H_2O} \\ & + (1 - X_{H_2O}) \ln (1 - X_{H_2O})] \\ & + X_{H_2O} (1 - X_{H_2O}) \\ & \sum_{j=0}^{J=7} A_j (2 X_{H_2O} - 1)^j \end{aligned} \quad [79]$$

Ces deux fonctions ont été calculées pour des fractions molaires X_{H_2O} variant de 0 à 1 et représentées sur la figure 6.

FIG. 6. — Enthalpie libre de mélange, ΔG_M , enthalpie libre de mélange, ΔG_M^{ex} et terme d'entropie, T.E. (kJ/mole d'oxygène), en fonction de la fraction molaire d'eau, X_{H_2O} , dans la solution solide ($H_2O - Si_{0,5}O$).

Gibbs free energy of mixing, ΔG_M , excess free energy of mixing, ΔG_M^{ex} and entropy function, T.E. (kJ/mole of oxygen), related to the molar fraction of water, X_{H_2O} , in the solid solution ($H_2O - Si_{0,5}O$).

On remarque, tout d'abord, que la solution solide ainsi mise en modèle présente une valeur d'enthalpie libre de mélange ΔG_M négative pour $X_{H_2O} > 0,2$ (soit pour $n = 0,75$). Dans ce domaine la solution solide est stable. Cependant, ceci signifie que la solution est stable, mais moins stable que celle qui correspond au mélange idéal.

On remarque également, que l'extrapolation du polynôme pour les faibles valeurs de p/p_0 , ou pour les très faibles quantités d'eau adsorbée ($X_{H_2O} < 0,2$), montre une énergie de mélange positive. Ceci correspondrait à un domaine d'instabilité structural de la solution solide, ce qui n'est pas le cas puisque l'adsorption d'eau existe dans ce domaine. On doit donc conclure à l'impossibilité d'extrapoler le polynôme de l'équation [77] dans la région des très faibles teneurs en eau. Mais on peut envisager un prolongement théorique de l'isotherme en extrapolant la fonction polynomiale au-delà de $p/p_0 = 0,95$.

Le caractère dissymétrique de ces courbes traduit la non-équivalence de chacun des deux pôles H_2O et $Si_{0,5}O$ de la solution solide, au cours de l'adsorption.

Les valeurs numériques de ces différentes fonctions sont regroupées dans le tableau V.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p/p_0	N	x_{H_2O}	ΔG_M^{ex}	T.E.	ΔG_M
0,01	26,0	0,1805	2240,9	- 1160,4	1080,5
0,05	40,4	0,2549	1610,5	- 1406,2	204,3
0,10	49,6	0,2958	1343,1	- 1512,1	- 169,0
0,15	56,4	0,3232	1205,8	- 1571,1	- 365,3
0,20	62,1	0,3447	1124,4	- 1609,0	- 484,6
0,25	67,4	0,3634	1061,7	- 1640,3	- 578,6
0,30	72,4	0,3801	1017,8	- 1664,0	- 646,2
0,35	77,3	0,3956	983,7	- 1683,9	- 700,2
0,40	82,2	0,4104	957,5	- 1700,4	- 742,9
0,45	87,2	0,4248	938,1	- 1713,8	- 775,7
0,50	92,5	0,4393	921,9	- 1726,1	- 804,2
0,55	98,1	0,4538	911,0	- 1735,5	- 824,5
0,60	104,4	0,4683	903,2	- 1743,5	- 840,3
0,65	110,8	0,4841	899,4	- 1748,5	- 849,1
0,70	118,5	0,5009	898,1	- 1752,1	- 854,0
0,75	125,5	0,5192	900,1	- 1752,6	- 852,5
0,80	138,5	0,5398	905,4	- 1749,1	- 843,7
0,85	153,0	0,5644	914,6	- 1738,9	- 824,3
0,90	178,8	0,5954	927,3	- 1717,3	- 790,0
0,95	210,6	0,6407	943,0	- 1667,4	- 724,4

Colonnes (1) et (2) : données brutes de l'isotherme d'adsorption (Partyka et al., 1979). N = nombre de micromoles d'eau adsorbée par gramme de quartz ($\mu\text{mol/g}$); $p/p_0 = a_{H_2O}$ = activité de l'eau.

Colonne (3) : x_{H_2O} = fraction molaire d'oxygène lié à l'eau par rapport au nombre total d'oxygène engagé dans la réaction d'adsorption de N moles d'eau.

Colonne (4) : enthalpie libre d'excès de mélange : ΔG_M^{ex} (J/mol)

$$\Delta G_M^{ex} = x_{H_2O} \left(1 - x_{H_2O} \right) \sum_{j=0}^{j=7} A_j (2 x_{H_2O} - 1)^j$$

Colonne (5) : terme d'entropie : T.E. (J/mol)

$$T.E. = RT [x_{H_2O} \ln x_{H_2O} + (1 - x_{H_2O}) \ln (1 - x_{H_2O})]$$

Colonne (6) : enthalpie libre de mélange : ΔG_M (J/mol)

$$\Delta G_M = T.E. + \Delta G_M^{ex}$$

TABLEAU V. — Fonctions thermodynamiques modélisées à partir du polynôme.
Thermodynamical functions modelised by using the polynomial.

VII. EXTRAPOLATION JUSQU'À LA SATURATION

Avec les coefficients A_j du tableau IV et l'expression [77] du paragraphe précédent, on calcule une isotherme théorique prolongée jusqu'à la saturation ($p/p_0 = 1,0$). La courbe correspondante est tracée sur la figure 1, en pointillé.

Cette isotherme, déduite de l'expression polynômiale des solutions solides, ne diffère pas de la courbe expérimentale en deçà du point P,

dernier point obtenu par expérience d'adsorption. A saturation, l'extrapolation du polynôme donne le point P'' ($290,8 \mu\text{mol/g} = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ g H}_2\text{O/g SiO}_2$) défini empiriquement par Partyka et al. (1979). On considère ici que seul le point P'', obtenu par extrapolation du polynôme, correspond au maximum d'eau retenue par adsorption, à la surface du quartz.

Par imbibition de la poudre ayant servi aux mesures (Tableau VI), on définit un point expérimental supplémentaire qui est le point P''' ($37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} = 0,675 \text{ g H}_2\text{O/g SiO}_2$), proche de la saturation réelle. La quantité d'eau

hauteur d'eau de succion	: 5 cm
ρgh correspondant	: $5 \cdot 10^{-4}$ Joule
p/p_0 correspondant	: 0,9999998
teneur en eau (g H_2O /g SiO_2)	: 0,675
nombre de moles d'eau	: $37,5 \cdot 10^{-3}$
X_{H_2O} correspondant	: 0,9967

TABLEAU VI. — Résultats expérimentaux de l'imbibition de la poudre de quartz.

Experimental data of imbibition experiment.

correspondante est bien plus forte que celle qui correspond au point P'', maximum de l'adsorption. La différence (0,670 g H_2O /g SiO_2) est constituée par de l'eau capillaire.

On constate ainsi que l'extrapolation de l'isotherme au-delà du dernier point expérimental P, obtenu par adsorption, détermine deux domaines. Un premier, jusqu'au point P'', situé au-dessous du prolongement poynômial représente, par solution solide interposée, l'eau adsorbée couche à couche. Un second placé au-dessus, jusqu'au point P''', permet de traduire l'évolution de la quantité d'eau retenue ou liée aux phénomènes de condensation capillaire.

Cette approche a été comparée à celles qui sont déjà publiées dans la littérature (Hill, 1960 ; Cahn, 1977). La seule que nous ayons retenue, ici, est l'équation de Cahn (1977) qui propose qu'au voisinage de la saturation, le nombre de couches statistiques, n ($n = N/V_m$), tend vers une fonction de la forme :

$$n = -B \ln(p_0 - p) \text{ lorsque } p \text{ tend vers } p_0 \quad [80]$$

Appliquée à notre exemple, l'équation [80] s'écrit :

$$n = -0,6395 \ln 0,045188(1 - p/p_0) \quad [81]$$

La figure 7 et le tableau VII résument les résultats obtenus, lorsque p/p_0 est élément de l'intervalle [0,95, 1,00].

On remarque que dans l'application du modèle de Cahn, il est nécessaire de corriger la valeur de p/p_0 donnée par le point expérimental P''' d'un ϵ , tel que ($p_0 - p \approx 4,646 \cdot 10^{-470}$), afin que la courbe calculée passe effectivement par ce point. Les écarts peuvent être assimilés à des erreurs liées à l'imprécision de l'approche de l'équilibre. En effet, il est très difficile de

FIG. 7. — Extrapolations de l'isotherme au-delà du point P : (1) par le polynôme déduit du modèle des solutions solides ; (2) par l'équation de Cahn (d'après Cahn, 1977).

Extrapolations of the isotherm after the point P : (1) by the polynomial equation deduced from the solid solution ; (2) by the Cahn's model (from Cahn, 1977):

déterminer des pressions relatives de vapeur d'eau avec plus de trois chiffres significatifs.

CONCLUSION

Les matériaux poreux placés au contact d'air humide retiennent de l'eau capillaire et de l'eau adsorbée. Lorsque l'humidité relative de l'air est inférieure à l'unité ($p/p_0 < 1$), les matériaux poreux humides se trouvent en état de sous-saturation. L'hydrodynamique et l'hydrostatique du régime non saturé des sols sont bâties sur la connaissance des courbes caractéristiques succion-teneur en eau. La succion est elle-même très étroitement liée à l'humidité relative de l'air c'est-à-dire à p/p_0 . De cette façon, les courbes succion-teneur en eau ne sont pas autre chose

p/p ₀	N	
	(1) μmol/g	(2) μmol/g
0,8997	173,9	186,8
0,9500	210,6	210,6
0,9714	235,4	229,9
0,9737	238,8	232,9
0,9900	-	266,1
0,9970	-	307,7
0,9980	-	321,6
0,9990	-	345,9
0,9998	289,4	401,4
0,999998	-	37 462,0
1,0000	290,9	∞

TABLEAU VII. — Extrapolations de l'isotherme au-delà du dernier point expérimental, P, obtenu par adsorption.

Extrapolations of the isotherm after the end experimental point P, obtained from the adsorption experiment.

que des isothermes d'adsorption ou de désorption. Les mesures directes de succion par tensiométrie sont limitées aux valeurs de p/p_0 comprises entre 1 et 0,99. Les mesures d'adsorption sont généralement limitées à $p/p_0 = 0,95$, de sorte qu'entre 0,90 et 0,99 les phénomènes sont généralement moins bien connus.

L'extrapolation de l'isotherme d'adsorption d'eau sur le quartz permet de compléter la fonction caractéristique succion-teneur en eau dans le domaine proche de la saturation. Cette fonction est établie à partir de la formule générale de l'enthalpie libre de mélange des solutions solides. On considère alors que l'eau adsorbée forme avec la couche de silice de surface, une solution solide. Ce point de vue permet de proposer une expression polynômiale bâtie sur des considérations théoriques plutôt que sur de simples ajustements empiriques ;

Les fonctions d'ajustement proposées sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \ln p/p_0 = & \ln X_{H_2O} + \frac{1}{RT} [(1 - X_{H_2O})^2 \\ & \sum_{j=0}^{J=7} A_j (2 X_{H_2O} - 1)^j] \\ & + \frac{1}{RT} [2 X_{H_2O} (1 - X_{H_2O})^2 \\ & \sum_{j=0}^{J=7} j A_j (2 X_{H_2O} - 1)^{j-1}] \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \Delta G_M = & RT [X_{H_2O} \ln X_{H_2O} \\ & + (1 - X_{H_2O}) \ln (1 - X_{H_2O})] \\ & + X_{H_2O} (1 - X_{H_2O}) \\ & \sum_{j=0}^{J=1} A_j (2 X_{H_2O} - 1)^j \end{aligned}$$

où X_{H_2O} est la fraction molaire de l'eau adsorbée.

En introduisant la teneur en eau, θ , exprimée en gramme d'eau adsorbée par gramme de silice (g/g), on peut écrire :

$$X_{H_2O} = \frac{1322,289.\theta}{1322,289.\theta + 2,955}$$

et définir ainsi la pression relative p/p_0 en fonction de la teneur en eau, θ .

Les variations d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie de l'eau adsorbée à la surface du quartz montrent des fluctuations qui caractérisent trois domaines. Dans la gamme des très faibles teneurs en eau, aux alentours d'une couche statistique ($n = 1$), l'entropie de l'eau adsorbée est plus grande que celle de l'eau liquide. Après la formation de la deuxième couche, l'entropie se rapproche progressivement de la valeur normale, au fur et à mesure que la quantité d'eau adsorbée croît. Dans le domaine proche de la saturation, le modèle de solution solide montre que le terme d'excès d'énergie de mélange reste toujours positif, bien que l'eau reste liée au solide. Puisque le terme d'enthalpie totale de mélange devient négatif, ce fait traduit une déstabilisation des forces d'adsorption avec l'entrée en jeu d'une importante condensation capillaire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement Madame Marie-Hélène Simonot-Grange, Monsieur Pierre Levitz et Monsieur Jean Cases pour la lecture critique et la correction de ce manuscrit, ainsi que Monsieur Alain Clément pour son assistance technique au cours du traitement informatique des données.

Ce travail, mené dans le cadre de l'ATP
Géochimie du CNRS, intitulée : Milieux Po-
reux, avait pour responsable Monsieur Jacques
Schott.

Reçu le 26 septembre 1984
Manuscrit révisé reçu le 25 septembre 1985
Accepté le 5 novembre 1985

RÉFÉRENCES

- BOURRIE, G., PEDRO, G. (1979). — La notion de pF, sa signification physicochimique et des implications pédogénétiques. *Sci. Soil.*, 4, 313-321.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. (1938). — Adsorption of Gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- CAHN, J.W. (1977). — Critical point wetting. *J. of Chem. Phys.*, 66, 8, 3667-3672.
- CASES, J.M., DELON, J.F., FRANÇOIS, M., MERCIER, R. (1981). — Organisation de l'eau dans les milieux poreux ou concentrés en solides. *Compte rendu de fin d'étude DGRST 78.07.022*, 151 p.
- CASES, J.M., FRANÇOIS, M. (1982). — Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2, 10, 931-938.
- DIDIER, P., FRITZ, B., NAHON, D., TARDY, Y. (1983). — Fe³⁺-kaolinites, Al-goethites and Al-hematites in tropical ferricretes, in Petrology of weathering and soils. Nahon and Noack eds. : *Sci. Geol. Mem.*, 71, 35-44.
- EMMETT, P.H., BRUNAUER, S. (1937). — The use of low temperature van der Waals adsorption: isotherms in determining the surface area of various adsorbents. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2682-2689.
- FRIPIAT, J.J., LETELLIER, M. (1981). — Etude du comportement microdynamique des molécules d'eau dans les gels ou les suspensions d'argiles par résonance magnétique nucléaire. *Compte rendu de fin d'études DGRST 77.07.1555*, 67 p.
- FRIPIAT, J.J., CASES, J., FRANÇOIS, M., LETELLIER, M., DELON, J.F., ROUQUEROL, J. (1981). — Comportement microdynamique et thermodynamique de l'eau dans les suspensions argileuses. *Colloque int. du CNRS sur l'adsorption aux interfaces gaz-solide et liquide-solide*. Aix, 21-23 sept. Elsevier ed.
- FRIPIAT, J.J., CASES, J., FRANÇOIS, M., LETELLIER, M. (1982). — Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels. *J. of Colloid. Interface Sci.*, 89, 2, 378-400.
- GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. (1965). — Solutions, Minerals and Equilibria. *Harper and Row*. ed., 450 p.
- GARRELS, R.M., TARDY, Y. (1981). — Born-Haber cycles for interlayers cations of micas. *Int. Clay Conf., Bologna*, 423-440.
- GITTENS, G.J. (1969). — Variation of Surface Tension of Water with Temperature. *J. Colloid Inter- face Sci.*, 30, 406-412.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W. (1967). — Adsorption surface area and porosity. *Academic Press* ed. London, New-York. 355 p.
- GUGGENHEIM, E.A. (1967). — Thermodynamics. Amsterdam, North Holland Publ. Co. 431 p.
- HAGYMASSY, J., STEPHEN BRUNAUER, J.R., MIKHAIL, R.S.H. (1969). — Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves for water vapor. *J. of Colloid. Interf. Sci.*, 29, 3, 485-491.
- HALLAIRE, M. (1963). — L'eau et la production végétale. *Ann. Agron.*, 14, 4, 393-428.
- HARKINS, W.D. (1952). — The physical chemistry of surface films. Reinhold Publ. Co., New-York.
- HARKINS, W.D., ALEXANDER, A.E. (1959). — Determination of surface and interfacial tension. In "Physical Methods of Organic Chemistry". Ed. Weissberger, 3rd. ed., vol. 1, part. 1, Interscience, New-York, 757-814.
- HARKINS, W.D., JURA, G. (1944a). — Surface of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1366-1373.
- HARKINS, W.D., JURA, G. (1944b). — Surface of solids. X. Extension of the attractive energy of a solid into an adjacent liquid or film, the decrease of energy with distance and the thickness of films. *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 919-927.
- HILL, T.L. (1960). — An introduction to statistical thermodynamics. Addison Werley ed., 598 p.
- HILLEL, D. (1974). — L'eau et le sol : Principes et processus physiques. Vander ed., Louvain. 288 p.
- ILER, R.K. (1979). — The chemistry of silica. Wiley éd., Interscience, London, New-York, 866 p.
- JOHANSSON, K., CHRISTER ERIKSON, J. (1972). — Determination of d/dT for water by means of a differential technique. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 398-405.
- MOSER, H. (1927). — Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügel-methode und seine Abhängigkeit von der Temperatur. *Ann. Physik*, 82, 993-1013.
- PARTYKA, S., ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. (1979). — Calorimetric determination of surface areas : Possibilities of a modified Harkins and Jura procedure. *J. Colloid. Interface Sci.*, 68, 21-31.

- PERRET, D. (1982). — Calcul d'équilibres géochimiques par minimisation d'énergie libre. Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 120 p.
- SAXENA, S.K. (1973). — Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Springer-Verlag ed., Berlin, 188 p.
- TARDY, Y., LESNIAK, P., DUPLAY, J., PROST, R. (1980). — Energie d'hydratation de l'hectorite. *Bull. Minéral.*, 103, 217-223.
- TARDY, Y., NAHON, D. (1985). — Geochemistry of laterites. Stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe^{3+} -kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation. *Amer. J. Sci.*, 285, 10, 865-903.
- TEITELBAUM, B.U., GERTOLOVA, T.A., SIDEROVA, E.E. (1951). — Politermičeskoe issledovanie poverhostnogo natjaženija vodnyh rastvorov nizših spirto. *Zh. Fiz. Khim.*, 25, 911-919.
- THOMPSON, J.B.Jr. (1969). — Thermodynamic properties of simple solution. Dans Abelson P.H. ed. ("Researches in Geochemistry"), 2, Wiley and Sons, 340-361.
- VACHAUD, G. (1967). — Determination of the hydraulic conductivity of unsaturated soils from an analysis of transient flow data. *Water Resour. Res.*, 3, 3, 697-705.