

Les systèmes hétérogènes « eau–zéolithe hydrophobe » : de nouveaux ressorts moléculaires

Valentin Eroshenko ^a, Robert-Charles Regis ^{b*}, Michel Soulard ^c, Joël Patarin ^c

^a Laboratoire énergétique thermomoléculaire, X-technologies, École polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France

^b Société méditerranéenne des zéolithes, 7, rue Auguste-Comte, 34000 Montpellier, France

^c Laboratoire de matériaux minéraux, UMR-7016, ENSCMu, UHA, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse cedex, France

Reçu le 25 avril 2001 ; accepté après révision le 27 septembre 2001

Note présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

Résumé

Des isothermes pression–volume ont été déterminées sur trois systèmes hétérogènes « eau–zéolithe ». Les deux premiers concernent des zéolithes très hydrophobes, purement siliciques, la silicalite-1 (F^-) et la zéolithe β (F^-); le troisième est constitué par une zéolithe commerciale, plus hydrophile de type ZSM-5. Le diagramme P – V pour le système eau–silicalite-1 (F^-), est caractérisé par un palier attribué à l'intrusion de l'eau dans les pores du matériau. A la détente, le phénomène est réversible. Ce système, capable d'accumuler et de restituer de l'énergie superficielle, constitue un ressort moléculaire. La courbe P – V pour la zéolithe β , présente un palier à la compression mais à la détente, le phénomène n'est pas réversible. Dans ce cas, le système capable d'absorber de l'énergie mécanique se comporte comme un pare-chocs. Le troisième système, basé sur la ZSM-5, plus hydrophile, présente une isotherme linéaire, sans palier. Ces résultats ouvrent des perspectives d'applications dans le domaine de l'énergétique pour des zéolithes très hydrophobes en contact avec l'eau. Pour citer cet article : V. Eroshenko et al., C. R. Physique 3 (2002) 111–119. © 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

ressorts moléculaires / zéolithes hydrophobes / isotherme pression–volume / intrusion–extrusion d'eau / énergétique

The heterogeneous systems 'water–hydrophobic zeolites': new molecular springs

Abstract

Pressure–volume isotherms have been determined for three heterogeneous 'water–zeolite' systems. The first two concern hydrophobic purely siliceous zeolites: silicalite-1 (F^-) and zeolite β (F^-); the third comprises a more hydrophilic commercial zeolite of the type ZSM-5. The P – V diagram for the water–silicalite-1 (F^-) system is characterized by a plateau corresponding to the intrusion of water inside the pores of the solid. During the release the phenomenon is reversible. This system, which is able to accumulate and restore superficial energy, constitutes a molecular spring. For zeolite β , the P – V curve displays a plateau during the compression, but during the release, the phenomenon is not reversible. In that case, the system absorbs mechanical energy and acts as a bumper. The third system, based on the more hydrophilic ZSM-5 zeolite shows a linear isotherm without any plateau. These results open new applications perspectives in the field of the energetics for hydrophobic zeolites in contact with water. To cite this article: V. Eroshenko et al., C. R. Physique 3 (2002) 111–119. © 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

* Correspondance et tirés à part.

Abridged English version

The thermodynamic systems consisting of a liquid and a lyophobic porous matrix have the property to accumulate, restore or dissipate energy. By submitting these systems to an increasing hydrostatic pressure, the intrusion of the liquid into the pores of the solid is observed when the pressure P becomes equal to the capillary pressure P_L , which can be expressed by the Laplace–Washburn relation (1). During the intrusion of liquid, a large interface Ω carrying the surface free energy is created. The development of this surface ($\Delta\Omega > 0$), leads to an increase in the Gibbs energy ($\Delta G > 0$) according to (2). Depending on the external pressure, the molecules of the liquid can penetrate or are expelled from the cavities. Therefore, there is a reciprocal transformation of mechanical energy into interfacial energy. The originality of the present thermodynamic study results in the choice of the constituents of the heterogeneous systems: water and zeolite.

The behavior of three ‘water–zeolite’ systems was compared. In particular those including purely siliceous zeolites which present a strong hydrophobic character, for instance silicalite-1 (F^-) of the MFI type, zeolite β (F^-) of the BEA type, synthesized in fluoride medium in our laboratory and for comparison a more hydrophilic commercial sample, Na-ZSM-5 (AlSi-PENTA SN-27) of the MFI type. The samples were characterized by various techniques (chemical analysis, scanning electron microscopy, XRD analysis, N_2 adsorption–desorption isotherms, high-resolution solid-state NMR spectroscopy). It should be stressed here that the ^{29}Si MAS NMR spectrum of the silicalite-1 (F^-) sample displays a very high resolution (Fig. 2) and the absence of signals corresponding to silanol groups indicates that this sample is highly hydrophobic. Besides, the XRD pattern of the zeolite β (F^-) shows that the structure consists of two distinct polytypes. For the compressibility measurements, the systems were contained in a cell of variable volume, which was immersed in an oil-containing vessel able to support very high hydrostatic pressures (Fig. 1). The volume variations were determined at constant temperature by increasing the pressure progressively.

The compression isotherm for the water–silicalite-1 (F^-) system (Fig. 3) is characterized by a plateau at $P = 99.3$ MPa. During the pressure release, the phenomenon is completely reversible. This system, which is able to reversibly accumulate and restore surface energy, constitutes a real molecular spring. Such a behavior is strongly related to the hydrophobic character of the sample. The response is different for the zeolite β sample (Fig. 4, curve B). After the intrusion of water corresponding to a pressure $P = 56.7$ MPa, the volume varies linearly with P and no plateau is observed during the pressure release. In this case, the phenomenon is not reversible; the system absorbs mechanical energy and acts as a bumper. The presence of hydrophilic sites at the interface of the two polytypes might be responsible of the non-reversibility of the phenomenon. The last system, based on the more hydrophilic ZSM-5 sample, displays a linear isotherm, without any plateau (Fig. 4, curve A), which can be assigned to an elastic behavior.

Due to the micropore size of the zeolites, liquid water is probably dispersed during its intrusion as positively charged clusters constituted by a limited number of water molecules. The application of equation (1) leads to a value of the surface tension σ (Table 2), about five times less than the one of bulk water, which might be attributed to water clusters. Indeed, at the nanometric scale, the usual surface tension concept is questionable and we may assume that it is proportional to the number of bonds to be broken around one molecule and would depend on its coordination number. In the absence of other models, the Laplace–Washburn relation can be applied if the value of the surface tension of massive liquid water is replaced by that of the corresponding clusters. These results confirm the possibility to accumulate

and restore mechanical energy by means of the developed interface for lyophobic systems and open new applications perspectives in the field of the energetics for hydrophobic zeolites in contact with water.

1. Introduction

L'interface Ω des systèmes hétérogènes constitués par un liquide et un solide lyophile, est capable d'accumuler, de transformer et de dissiper de l'énergie [1–3]. Dans ces systèmes, la pression P est égale à la pression capillaire P_L [1] donnée par la relation de Laplace–Washburn :

$$P = P_L = (2\sigma/r)|\cos\theta| \quad (1)$$

où σ est la tension superficielle, r est le rayon des pores et θ est l'angle de contact liquide–solide ($\theta \gg 90^\circ$).

Le liquide non mouillant, introduit sous pression dans la matrice poreuse, se divise en une multitude d'agrégats moléculaires (clusters), en créant ainsi une grande interface ($\Delta\Omega > 0$), qui porte l'énergie superficielle. Le potentiel de Gibbs :

$$\Delta G = \sigma|\cos\theta|\Delta\Omega \quad (2)$$

augmente ($\Delta G > 0$). Afin de le minimiser ($\Delta G < 0$), le système comprimé doit réduire son interface ($\Delta\Omega < 0$) par l'extrusion spontanée du liquide des cavités de la matrice.

Dans les systèmes «eau–zéolithe hydrophobe», en raison du caractère hydrophobe du solide, les parois exercent des forces répulsives sur les clusters d'eau. Ceux-ci, extrêmement mobiles, peuvent à tout instant, en fonction de P , pénétrer ou être expulsés des micro cavités du solide [2,4]. Initialement comprimé, par suppression de la contrainte, le système se dilate spontanément par l'extrusion du liquide et constitue alors un véritable ressort moléculaire. Ainsi, une multitude de forces moléculaires faibles, de courte portée, peuvent s'associer pour provoquer des efforts importants et de grands déplacements [3–5].

Dans ce travail, nous comparons le comportement de plusieurs systèmes «eau–zéolithe», ceux formés par des zéolithes hydrophobes, silicalite-1 (F^-) (de type MFI) et bêta (de type BEA), synthétisées en milieu fluorure, ainsi que celui formé par une zéolithe de type MFI de caractère plus hydrophile, la Na-ZSM-5, commercialisée sous le nom de AlSi-PENTA SN 27.

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse et caractérisation des matrices poreuses

Les zéolithes, solides microporeux cristallisés, ont une structure résultant de l'assemblage de tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al, \dots$), par la mise en commun de leurs sommets oxygénés. La charpente tridimensionnelle ainsi constituée, comporte des canaux et/ou des cages délimités par des ouvertures formées par des cycles à n tétraèdres. L'hydrophobicité des matériaux est directement reliée au rapport Si/Al de la charpente et les formes purement siliciques (zéosils) présentent un caractère hydrophobe marqué. Dans la famille MFI, la forme purement silicique, dénommée silicalite-1, a été initialement obtenue par Flanigen et al. [6]. Ce porosil peut être synthétisé dans diverses conditions en présence d'espèces organiques variées [7]. Sa structure [8] bien connue comporte deux systèmes de canaux interconnectés. Pour le premier système, les canaux rectilignes, orientés selon la direction [010] de la maille orthorhombique, ont une section quasi circulaire de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$. Le second système, parallèle au plan (a c), comprend des canaux en zigzag de dimensions $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.

La zéolithe β (BEA), admet aussi diverses compositions chimiques et en particulier une forme purement silicique. Elle est en fait formée par l'intercroissance d'au moins deux polytypes distincts mais structuralement très proches, l'un de symétrie quadratique (A) et l'autre de symétrie monoclinique (B). La

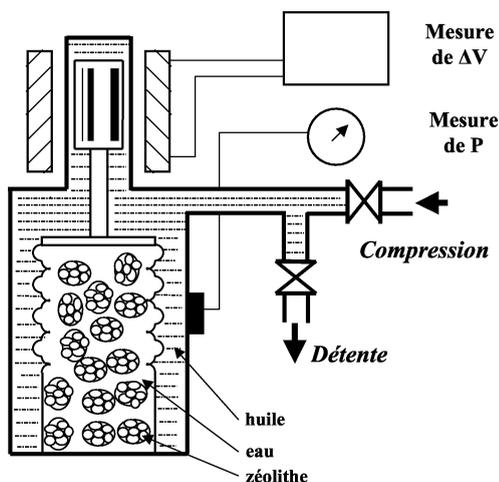


Figure 1. Schéma de la cellule de mesures.

charpente de ces deux polytypes présente un ensemble tridimensionnel de canaux avec des ouvertures à 12 tétraèdres [8]. Un premier type est constitué par deux systèmes de canaux linéaires, perpendiculaires entre eux et parallèles aux directions [100] et [010] du polymorphe A, de dimensions $7,3 \times 6,4 \text{ \AA}$. Un autre type de canaux en zigzag, dans la direction [001], et de dimensions $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$, relie les précédents.

Dans notre étude, la silicalite-1 a été synthétisée en milieu fluorure, selon un procédé développé au laboratoire [9] et la zéolithe β purement silicique, a été préparé selon le mode opératoire décrit par Cambolor et al. [10], avec le fluorure de tétraéthylammonium comme agent structurant. Les deux échantillons, bruts de synthèse, contiennent les molécules organiques utilisées comme empreinte. Pour libérer la porosité, ces molécules sont éliminées par calcination à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air. Par ailleurs, les échantillons ont été soumis à l'analyse chimique, puis caractérisés par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, manométrie d'adsorption d'azote, thermogravimétrie d'adsorption d'eau et résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si avec rotation à l'angle magique (MAS).

2.2. Mesures de compressibilité

Le système «eau–zéolithe» placé dans une cellule de mesures à volume variable ($1,20 \text{ cm}^3$ à la pression atmosphérique), est immergé dans un récipient contenant de l'huile et capable de supporter de très hautes pressions hydrostatiques (Fig. 1). Les variations de volume sont mesurées à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ en augmentant progressivement la pression, au moyen du banc d'essais décrit par ailleurs [11]¹.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques des échantillons zéolithiques

Les cristaux de silicalite-1 (F^-) obtenus se présentent sous forme de prismes allongés de dimensions $150 \times 30 \times 20 \text{ }\mu\text{m}$. Le cliché de rayons X de la forme brute de synthèse correspond bien à celui de la MFI, de symétrie orthorhombique et de groupe spatial Pnma [12]. Le diffractogramme de l'échantillon calciné est conforme à celui de la silicalite-1, de groupe spatial $\text{P}2_1/\text{n}$ du système monoclinique [13]. Le produit est très bien cristallisé et exempt d'impureté ou de phase amorphe. L'analyse chimique, rapportée à la maille élémentaire, donne les compositions respectives suivantes : $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4$ et $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ pour les formes brute et calcinée. Sur le spectre RMN MAS du ^{29}Si du produit calciné (Fig. 2b), 19 raies, très fines, attribuées aux 24 sites cristallographiques non équivalents du silicium (groupes Q4 : $\text{Si}(\text{OSi})_4$), sont observées. Au contraire, le spectre effectué dans les mêmes conditions sur une silicalite-1, calcinée, préparée en milieu alcalin (Fig. 2a), montre une très faible résolution. Dans ce cas, seulement deux larges

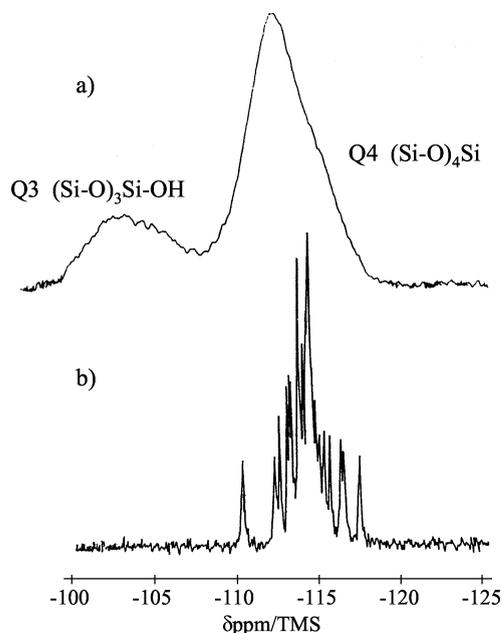


Figure 2. Spectres RMN MAS de ^{29}Si de zéolithes MFI calcinées : (a) silicalite-1 (OH^-) et ZSM-5 ; (b) silicalite-1 (F^-).

composantes avec des maxima vers -113 et -102 ppm/TMS, sont présentes. Le premier pic englobe les différents groupes Q4, et le second dénote l'existence de groupes Q3. Ces derniers correspondent à des défauts de non pontage, qui engendrent des groupes $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (silanol), $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ou des vacances de Si (nids hydroxyle) [14]. Ces résultats de RMN mettent en évidence la qualité cristalline de l'échantillon préparé en milieu F^- . L'absence de signal à -102 ppm, indiquant un minimum de défauts, explique l'excellente hydrophobicité du matériau. Les mesures d'adsorption d'azote à 77 K conduisent à une surface spécifique BET de $395 \text{ m}^2/\text{g}$ et à un volume poreux accessible à l'azote de $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$. Par thermogravimétrie, la quantité d'eau adsorbée, à 25°C , sous une pression de vapeur de $1,6 \text{ kPa}$ ($p/p_0 = 0,5$) est $< 1\%$ en masse.

Les cristaux de zéolithe β sont en forme de bipyramides tronquées de dimensions $20 \times 15 \times 15 \mu\text{m}$. En fait, il ne s'agit pas de monocristaux, car les sommets des pyramides montrent des irrégularités interplanaires correspondant à des défauts d'empilement de feuillets entre les deux polytypes. Les diffractogrammes des formes brute de synthèse et calcinée, formés de la juxtaposition de raies fines et de pics larges, résultants de l'existence des polytypes, sont conformes à ceux attendus. L'analyse chimique conduit aux compositions : $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6\text{Si}_{64}\text{O}_{128}\text{F}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$ pour les formes brute et calcinée, respectivement. Le spectre RMN MAS du ^{29}Si de la forme calcinée montre 9 pics bien résolus, dans le domaine -110 à -115 ppm, attribués aux espèces Q4, en accord avec d'autres travaux [15]. Aucun signal n'est détecté au voisinage de -100 ppm, indiquant un taux négligeable d'espèces Q3. Par adsorption d'azote, on détermine un volume poreux de $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une surface spécifique de $560 \text{ m}^2/\text{g}$. Maintenu sous une pression de vapeur d'eau de $p/p_0 = 0,5$ à 25°C , l'échantillon calciné présente un gain de masse de $0,45\%$, confirmant son caractère hydrophobe.

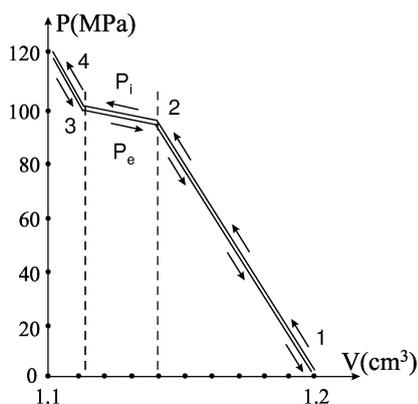
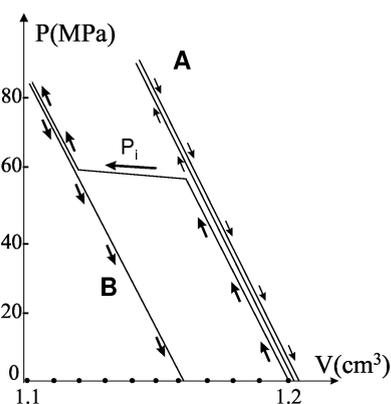
3.2. Isothermes pression–volume

Les caractéristiques pour les trois matrices poreuses sont reportées dans le Tableau 1.

Les résultats expérimentaux sont donnés sur le diagramme $P-V$ (Fig. 3). Le trajet {1–2} caractérise la compressibilité de l'ensemble « eau–zéolithe », alors que les pores de la silicalite-1 (F^-) restent vides. Pour que l'eau pénètre dans les pores, il faut atteindre la pression capillaire P_L (équation (1)). L'intrusion se traduit par le plateau {2–3}, où l'interface Ω et ΔG augmentent selon l'équation (2). Après le remplissage complet des micropores, la phase de compression classique reprend, selon le trajet {3–4}. La détente est

Tableau 1.

Paramètres	Silicalite-1 (F ⁻)	Bêta (F ⁻)	Na-ZSM-5
Masse de l'échantillon (g)	0,147	0,185	0,132
Volume de l'échantillon (cm ³)	0,082	0,119	0,067
Masse volumique (g/cm ³)	1,790	1,557	1,977
Porosité totale (cm ³ /cm ³)	0,37	0,48	0,22

Figure 3. Isotherme pression–volume du système « eau–silicalite-1 (F⁻) ».Figure 4. Isothermes pression–volume : courbe A : système « eau–ZSM-5 » ; courbe B : système « eau–zéolithe β (F⁻) ».

quasi réversible et la courbe repasse par les mêmes étapes {4–3–2–1}. Ce résultat a été vérifié sur plusieurs cycles. L'existence du palier {2–3} correspondant à la formation, l'expansion ou la diminution de l'interface Ω , constitue le phénomène original. Il se produit à pression quasi constante et sans hystérésis. Cette pression de palier, déterminée par l'équation (1), dépend du rayon des pores et de la tension superficielle $\sigma = \sigma(T)$. Ces deux paramètres restant constants lors de l'expérience, la faible pente du palier {2–3} pourrait s'expliquer par une légère différence de rayons entre les deux systèmes de canaux. A la détente, trajet {3–2}, il y a restitution de l'énergie de surface emmagasinée lors de la phase de compression. Donc, le système hétérogène « eau–silicalite-1 (F⁻) » possède les qualités d'un ressort moléculaire, caractérisées par l'invariance de la force lors de la déformation.

Pour les deux autres couples « eau–zéolithe » (Fig. 4), les comportements diffèrent. L'isotherme A décrit la réponse simplement élastique du système constitué par la ZSM-5. Une teneur de 3% en aluminium confère à cet échantillon une faible hydrophobicité. Contenant déjà environ 10% d'eau au départ, la matrice ne peut admettre dans sa porosité qu'une faible quantité d'eau supplémentaire, pénétrant dès le début de la compression. La courbe B relative à la zéolithe β , présente un palier lors de la compression (formation de l'interface Ω). Mais à la détente, le retour n'est pas réversible : le volume varie linéairement avec la pression. Dans ce cas, l'interprétation du phénomène de non réversibilité pourrait être lié à la présence de défauts de type silanol, situés à l'interface des deux polytypes. Ces défauts ne sont réellement accessibles aux molécules d'eau qu'après la première intrusion. Lors de la détente, les molécules d'eau introduites, en forte interaction avec les groupements silanol, ne seraient pas expulsées. L'étude de cet échantillon, après les tests de compressibilité indique qu'il n'y a pas eu altération du matériau, car le diffractogramme de rayons X ne montre aucune perte de cristallinité et l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote, strictement identique à la courbe initiale, est caractéristique d'un solide formé uniquement de micropores. Cependant, le spectre RMN MAS du ²⁹Si présente une faible résolution par rapport à celui de l'échantillon initial, car un seul massif, composé de trois pics larges avec des épaulements, est visible dans une gamme allant de

–110 à –120 ppm. L'absence de signal attribuable à des espèces Q3 indique qu'il n'y a pas eu formation de défauts supplémentaires. La perte de résolution des signaux relatifs aux espèces Q4 serait simplement due à la présence de l'eau résiduelle restant adsorbée après les tests de compression. En effet, une analyse thermogravimétrique montre que, dans ce cas, l'échantillon contient ~ 6% d'eau.

Le système eau–silicalite-1 (F^-), est pour l'instant le seul système hétérogène «eau–zéolithe» qui présente le phénomène d'accumulation/restitution d'énergie superficielle. Il semble donc que la stricte hydrophobicité et son maintien, soit une condition nécessaire à l'apparition et à la permanence du phénomène.

L'angle de contact θ , est généralement considéré comme un critère de mouillabilité dans le système solide–liquide–gaz. Si $0 < \theta < 90^\circ$, le liquide mouille le solide en présence du gaz, le système est dit lyophile. Si $90^\circ < \theta < 180^\circ$, le système prend progressivement le caractère lyophobe et l'attraction solide–liquide décroît; à θ proche de 180° , la non mouillabilité devient quasi parfaite. Etant dépourvue d'aluminium, toute trace d'hydrophilie résiduelle dans la silicalite-1, ne peut provenir que de la présence de sites silanol. La densité de ces défauts cristallins, qui provoquent l'adsorption des molécules d'eau sur la surface, dépend des procédures de synthèse. Comme nous l'avons vu précédemment, les spectres RMN MAS du ^{29}Si effectués sur des zéolithes de type MFI synthétisées en milieu F^- , montrent qu'elles sont pratiquement exemptes de défauts silanols et présentent donc un caractère hydrophobe très élevé. Aussi, nous prendrons par la suite dans l'expression (1) $|\cos\theta| = 1$. Signalons que, récemment [16], des angles $\theta \sim 130^\circ$ ont été déterminés par calorimétrie, lors de l'intrusion d'eau dans les mésopores de silices hydrophobes. L'absence d'hystérésis significative dans le processus compression–détente du système «eau–silicalite-1 (F^-)», avec des pressions d'intrusion P_i et d'extrusion P_e presque égales, peut donc s'expliquer par l'obtention d'un matériau très bien cristallisé, présentant un minimum de défaut et hautement hydrophobe. Par ailleurs, la succession des cycles ne crée pas de défauts sur la surface interne par le passage des clusters d'eau.

Par application de la relation (1), la pression de palier mesurée P_p permet de déterminer le rayon moyen des pores [17,18]. En fait, les valeurs calculées sont environ 5 à 7 fois supérieures aux rayons réels des pores des zéolithes. De même, à partir du rayon réel des pores, on peut calculer la tension superficielle des clusters d'eau (Tableau 2).

Ni l'élasticité bien connue [19] des structures zéolithiques, ni leur aspect fractal [20], ne peuvent expliquer l'ampleur de ces écarts. A l'échelle nanométrique, il faut admettre que c'est la notion de tension superficielle, qui doit être remise en question. Le confinement de molécules d'eau dans des canaux zéolithiques crée et isole des clusters constitués d'un nombre très réduit de molécules. Tout se passe, comme si l'ensemble des pores avait pour effet de diviser le liquide massif en un très grand nombre d'agrégats. Les propriétés physico-chimiques de ces clusters, sont complètement différentes de celles du liquide massif. C'est le cas notamment de la tension superficielle σ , qui correspond au travail nécessaire pour amener les molécules de la phase liquide à la surface (frontière entre les phase liquide et gazeuse). Pour cela, il faut rompre les liaisons avec les molécules voisines. Dans cette logique thermodynamique [21], on peut écrire :

$$\sigma = KN \quad (3)$$

où K est un coefficient de proportionnalité, et N , nombre de liaisons à rompre, correspond à la coordinance dans le liquide massif. En admettant que les distances intermoléculaires varient très peu en passant de

Tableau 2.

Zéolithes	Pression P_p (MPa)	$\sigma_{\text{eau massive}}$ (N/m)	$r_{\text{calculé}}$ (Å)	$r_{\text{réel}}$ (Å)	$\sigma_{\text{clusters d'eau}}$ (N/m)
Silicalite-1 (F^-)	99,3	$7,27 \cdot 10^{-2}$	14,6	2,8	$1,39 \cdot 10^{-2}$
Bêta (F^-)	56,7	$7,27 \cdot 10^{-2}$	25,6	3,6	$1,02 \cdot 10^{-2}$

l'état massif à l'état dispersé [22], que les molécules d'eau sont assimilables à des sphères de 2,8 Å de diamètre et que les pores de la silicalite-1 sont cylindriques avec un diamètre de 5,6 Å, la géométrie des clusters peut être assimilée à celle de cylindres interconnectés, de longueur variable et dont le diamètre correspondrait à celui de 2 molécules. Le nombre de liaisons à rompre N_r , dans ce cas, est beaucoup plus faible que le nombre N_m de liaisons à prendre en compte dans le liquide massif. Dans ces conditions, la tension superficielle, si ce concept a un sens pour un cluster, doit diminuer notablement, car $N_r < N_m$.

L'introduction des données expérimentales dans l'équation (1), conduit à une valeur faible de σ ($\sim 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$), par rapport à la valeur réelle de la tension superficielle de l'eau massive ($7,27 \cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) [23] (Tableau 2). Cette valeur calculée de σ , 5 fois plus faible que la valeur admise, correspond à peu près au rapport du nombre des liaisons intermoléculaires à rompre dans le cluster (~ 3), à celui existant (~ 10) autour d'une molécule dans le liquide massif. A l'échelle nanométrique, la notion de tension superficielle peut faire l'objet de calculs bien plus sophistiqués [24], mais ils conduisent à des résultats similaires. C'est donc en faisant ces modifications de la valeur de σ , qu'on peut conserver une approche du phénomène respectant l'équation de Laplace–Washburn.

Concernant le comportement dynamique des clusters dans une matrice poreuse, de nombreuses expériences conduites sur divers systèmes [1,4,9], montrent que l'intrusion et l'extrusion de la phase liquide se produit rapidement. Le fait que les clusters ne mouillent pas les parois internes, permet d'émettre une hypothèse. Au moment de l'intrusion, les contraintes stériques qui imposent une dispersion du liquide, peut aussi provoquer un arrachement des électrons périphériques des molécules [25], et les clusters se chargent alors positivement. La charpente de la silicalite-1, est exempte de charges négatives, et les oxygènes tapissant les pores, n'étant pas polarisés, ne présentent pas d'attraction pour les clusters. Chargés positivement ces clusters se repoussent mutuellement, ce qui interdit leur coalescence et augmente encore leur mobilité. La prédominance des forces électrostatiques à longue portée par rapport à celles de type van der Waals, peut expliquer le fait que les clusters puissent traverser facilement les canaux et glisser à proximité des parois [26], dans un état comparable à celui de lévitation [27]. L'ensemble des molécules se déplace à la même vitesse, contrairement aux milieux visqueux, il ne se forme pas de couches collées aux parois dont la vitesse est nulle (couches de Prandtl). En l'absence de contrainte ou de chocs, l'écoulement des clusters dans les micro canaux lyophobes, peut être classé comme infra laminaire [26] en accord avec le fait qu'il n'y ait pas de dégagement significatif de chaleur, contrairement aux déplacements dans des canaux hydrophiles.

4. Conclusion

L'eau liquide, en pénétrant sous pression à l'intérieur des canaux zéolithiques hydrophobes, se divise en clusters répulsifs. Grâce à leur interface très développée, les systèmes, au cours du processus isotherme de compression–expansion, sont capables :

- soit d'accumuler de l'énergie de façon irréversible en se comportant en pare-chocs, c'est le cas du système « eau–zéolithe bêta (F^-) » ;
- soit d'accumuler et de restituer de l'énergie superficielle de manière quasi réversible comme un accumulateur–générateur, tel que le système « eau–silicalite-1 (F^-) ».

Ce dernier système se comporte en véritable ressort moléculaire, faisant intervenir des forces intermoléculaires faibles, mais susceptibles d'agir sur des surfaces importantes. De tels ressorts peuvent s'appliquer à des dispositifs opérationnels compacts où des forces importantes peuvent travailler et rester invariables sur de grands déplacements.

Ces premiers résultats, dans le domaine de la mécanique des fluides et de la thermodynamique des surfaces, s'inscrivent dans l'usage récent des zéolithes en tant que nano réacteurs. Des perspectives, non seulement technologiques mais aussi fondamentales, peuvent s'ouvrir, par exemple pour la détermination des forces et potentiels intermoléculaires.

¹ Les auteurs remercient V. Stoudenets et N. Tsyryn du Centre d'énergétique thermomoléculaire et thermonique de l'institut polytechnique de Kiev pour les mesures P - V .

Références bibliographiques

- [1] V. Eroshenko, C. R. Acad. Sci. Ukraine Sér. A 10 (1990) 79–82.
- [2] V. Eroshenko, Brevet Inter. (Europe, USA, Japan) WO 96/18040, 13 juin 1996 ; Brevet français N° 9414856, 30 mai 1997.
- [3] V. Eroshenko, Entropie 202/203 (1997) 110–114.
- [4] V. Eroshenko, in : Int. Conf. Seismic Isolation, Passive Energy Dissipation and Active Control of Seismic Vibration of Structures, Taormina, Italy, 1997, pp. 783–794.
- [5] V. Eroshenko, Entropie 196 (1996) 17–23.
- [6] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature 271 (1978) 512–516.
- [7] J. Patarin, M. Soulard, H. Kessler, J.-L. Guth, J. Baron, Zeolites 9 (1989) 397–404.
- [8] M. Meier, D.H. Olson, C. Baerlocher, Zeolites 17 (1996) 1–230.
- [9] J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, in : Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.), New Dev. in Zeol. Sci. and Tech., Studies in Surf. Sci. and Catal., Vol. 28, Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 121–128.
- [10] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, Chem. Commun. (1996) 2365–2366.
- [11] V. Eroshenko, A. Fadeev, Colloid J. 57 (4) (1995) 446–449.
- [12] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, Phys. Chem. 85 (1981) 2238–2243.
- [13] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, in : L.V. Rees (Ed.), Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Heyden, London, 1980, pp. 40–48.
- [14] J.M. Chézeau, L. Delmotte, J.-L. Guth, Z. Gabelica, Zeolites 11 (1991) 598–606.
- [15] H. Koller, A. Wölker, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, S. Valencia, M.A. Cambor, J. Am. Chem. Soc. 121 (14) (1999) 3368–3376.
- [16] F. Gomez, R. Denoyel, J. Rouquerol, Langmuir 16 (2000) 4374–4379.
- [17] H.L. Ritter, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 780.
- [18] V. Eroshenko, A. Fadeev, Ross. Khim. J. (D. Mendéléev) XL (1) (1996) 92–99.
- [19] J.R. Chelikowsky, A.V. Mc Cormick, H.T. Davis, N.R. Keskar, S.C. Kim, Chem. Phys. 102 (21) (1995) 8656–8661.
- [20] S.J. Sze, T.Y. Lee, Cond. Matter, 3rd ser. 51 (14) (1995) 8709–8714.
- [21] A.I. Roussanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 261 (3) (1981) 700–703.
- [22] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens, W. Schwieger, Phys. Rev. Lett. 82 (11) (1999) 2338–2341.
- [23] D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC Press, New York, 1997–1998.
- [24] S. Berry, Phys. Chem. 48 (1994) 6910–6918.
- [25] V. Eroshenko, in : 9th Int. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters, Book of Abstracts, Lausanne, Switzerland, 1998, p. 85.
- [26] V. Eroshenko, École nationale supérieure de techniques avancées, Paris 27 juin 1996.
- [27] C. Rajappa, Y. Subramanian, J. Chem. Phys. 110 (12) (1999) 5960–5968.