

CHAP V. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACES



V.1 INTRODUCTION

La physico-chimie de surface permet de comprendre certains phénomènes naturels qui semblent défier des lois de la nature :

- Le lézard Jésus-Christ a la faculté de se mouvoir sur la surface de l'eau à 1.5 m/s.
- Les gouttes d'eau adoptent spontanément une forme sphérique, défiant la gravité.
- Certains insectes, Dans la nature, certains insectes tels les gerris, encore appelés araignées d'eau, ont la faculté de marcher sur l'eau sans s'enfoncer. En effet, les pattes et l'abdomens des gerris sont munis de très nombreux poils microscopiques, très hydrophobes. Donc ces parties hydrophobes ne s'imprègnent pas d'eau et augmentent la surface de contact avec l'eau.

Mais d'où provient cette hydrophobie ? La Chimie Physique de surface (Physico-chimie des surfaces) permet d'expliquer cela ?

- Le mécanisme par lequel on lave les habits avec le savon est aussi expliqué par la PCS

Note : La Physico-Chimie des surfaces est exploitée en préparation de minerais dans le procédé de séparation appelé flottation ainsi que dans la purification de l'eau, des jus et des huiles végétales par adsorption.

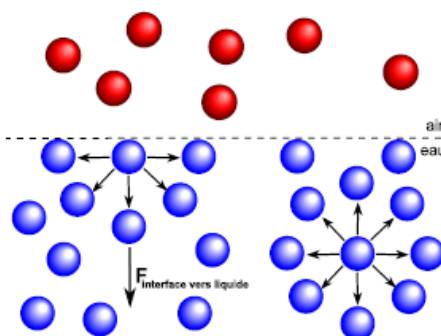


Le lézard Jésus-Christ ; Les gouttes d'eau ; Gerri

V.2. TENSION DE SURFACE ET ÉNERGIE LIBRE DE SURFACE

IV.2.1. Définition

La tension de surface ou tension superficielle est la force par unité de longueur du périmètre s'opposant à toute augmentation de la surface libre d'un liquide (ou interface air-liquide). En d'autres termes, c'est la force qui tend à ramener les molécules situées à la surface vers le cœur de la phase liquide.



Origine microscopique de la tension superficielle

IV.2.2. Unités et exemples

Système d'unité	C.G.S	M.K.S.A
$\gamma = F/l$	<i>dyne/cm</i>	<i>N/m</i>
$\gamma = \delta w/\delta A$	<i>erg/cm²</i>	<i>J/m²</i>

Liquide	Température (C°)	$\gamma(N/m) \times 10^{-2}$
alcool éthylique	20	2.23
huile d'olive	20	3.20
glycérine	20	6.31
eau	0	7.56
eau	20	7.28
eau	100	5.89
eau savonneuse	20	2.50
mercure	20	46.50

IV.2.3. Tension superficielle et fonctions thermodynamiques

On peut démontrer que :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + \gamma\Delta A$$

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A$$

À partir de cette équation, on constate que l'énergie libre est une fonction dépendant à la fois de la pression (P), de la température (T) et de la surface (A), soit :

$$G = f(P, T, A)$$

$$V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} ; \quad -S = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} ; \quad \gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T}$$

IV.2.3. Tension superficielle vs température

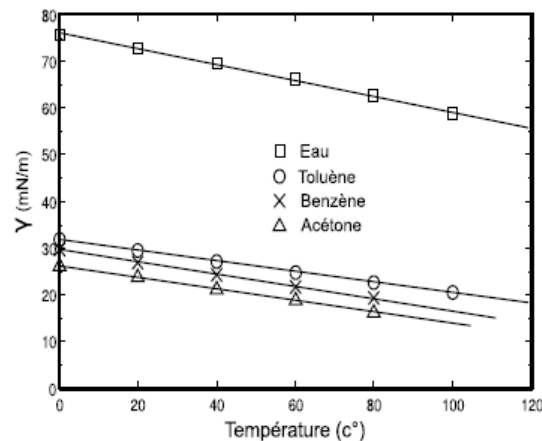
La relation la plus simple admet une corrélation linéaire négative entre γ et la température. Ainsi, Eotvos a démontré expérimentalement la relation :

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

Avec, T_c est la température critique ($\gamma(T = T_c) = 0$).



La figure ci-dessous exprime la tendance de la tension de surface en fonction de la température pour quelques liquides.



Évolution de la tension superficielle en fonction de la température

Il existe aussi des lois empiriques comme par exemple :

$$\gamma = A + B \times T + C \times T^2$$

T en °C ; A, B et C sont des constantes caractéristiques du liquide. Pour le n-heptanol, A= 45.801, B=-0.299 et C=0.0038

IV.2.4. Surface courbe

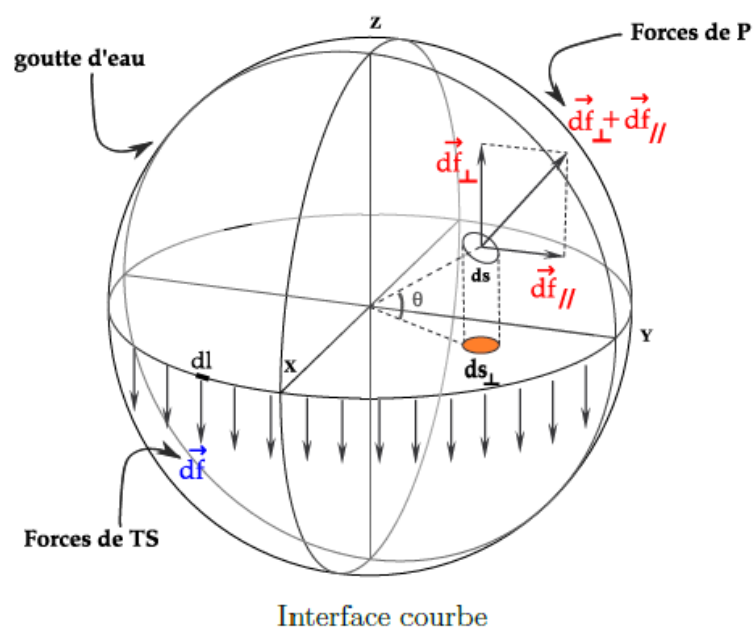
Beaucoup d'interfaces sont sous forme de courbes (émulsions, bulles d'air, ...). Dans cette section, on décrira les forces de pression qui y règnent de part et d'autre de ces surfaces courbes.

a) Equation de Laplace

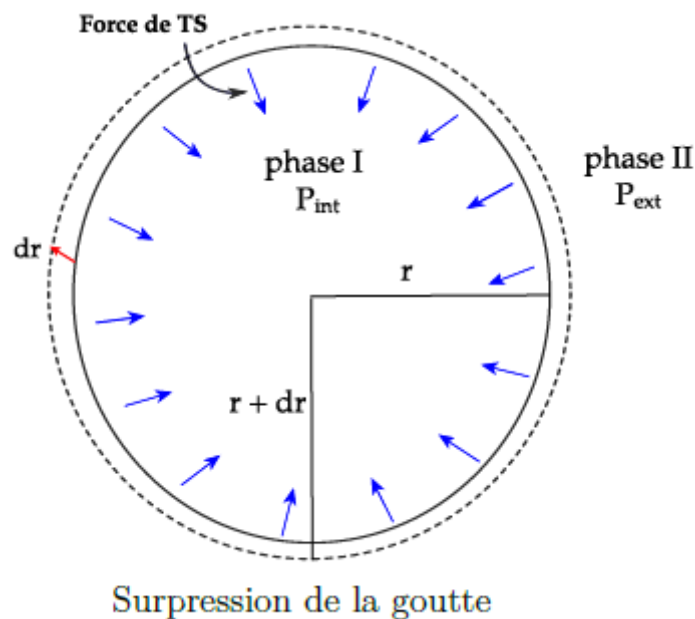
Une goutte d'eau subit 2 forces :

- Forces de pression sur chaque élément de surface S
- Forces de tension de surface sur chaque élément de son périmètre séparant l'hémisphère Nord de l'hémisphère Sud.

Première approche



Deuxième approche



Equation de Laplace traduisant l'équilibre mécanique d'une surface :

$$(P_{int} - P_{ext}) = \frac{2\gamma}{r}$$

Pour une goutte d'eau savonneuse le facteur 2 est remplacé par 4. Ceci provient du fait que la bulle de savon présente deux interfaces liquide-vapeur (donc on applique deux fois l'équation de Laplace). Pour une goutte d'eau, il y a une seule interface.

La loi de Laplace stipule que la pression du côté concave (phase I) est plus forte que celle du côté convexe (phase II). C'est cette force de pression qui équilibre la force de tension superficielle.

b) Equation de Kelvin

$$\ln\left(\frac{P(r)}{P_0}\right) = +\frac{2\gamma M}{RT \varrho_l} \times \frac{1}{r} = +\frac{\Delta P(r) M}{RT \varrho_l}$$

Avec, M est la masse molaire du liquide et ϱ_l sa masse volumique. R étant la constante des gaz parfaits qui vaut : 8.314 J/K mol .

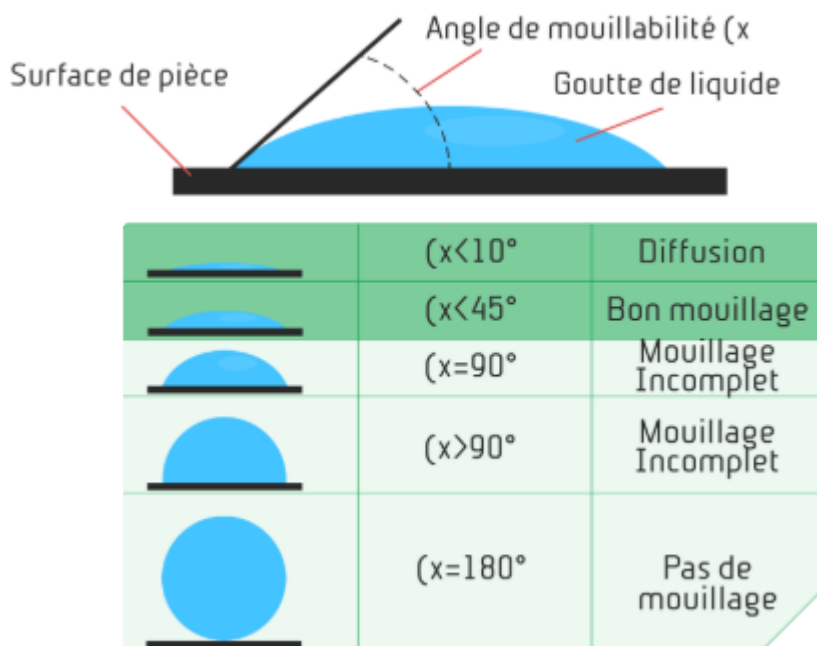
Cette équation nous informe que dans un matériau poreux, caractérisé par une distribution hétérogène des diamètres des pores, le liquide remplira d'abord les pores les plus fins. Notons que pour $P(r \rightarrow \infty) = P_0$ (pression de vapeur saturante).



V.3. TENSIO-ACTIVITE

V.3.1. Travail d'adhésion - travail de cohésion

- Afin d'expliquer le principe physique des travaux d'adhésion et de cohésion, considérons d'abord une interface solide-liquide. Ces deux phases sont nécessairement en interaction, pour pouvoir les séparer il faudra donc fournir un travail.
- L'étendue de l'interface est conditionnée par l'étalement ou non du liquide sur la surface du solide.



- La séparation des deux phases donne naissance à deux autres interfaces LV et SV . On comprend ainsi que le travail, par **unité de surface** créée, à fournir pour vaincre ces forces d'adhésion doit être forcément fonction de: $\gamma_{LV} + \gamma_{SV}$. Ce travail fourni de façon réversible et isotherme, est donné par la relation de Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

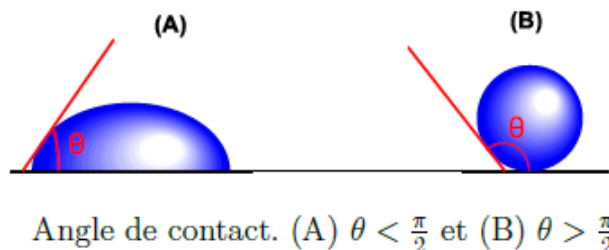
- À partir de cette relation, on voit bien que plus le travail d'adhésion est important plus la phase liquide développe une forte affinité pour la phase solide. En revanche, plus la tension superficielle γ_{SL} est grande plus le travail à fournir pour vaincre les forces d'adhésion est faible. Au sein d'une même phase on parle plutôt de force de cohésion entre les molécules. Le travail de cohésion est défini comme étant l'énergie qu'il faut dépenser pour séparer en deux un liquide de 1 cm^2 de section. Il est donné par la relation :

$$W_{coh} = W_{LL} = 2 \gamma_{LV}$$

Dans le cas des solides, on parle plutôt du travail du clivage

V.3.2. Angle de contact – Equation de Young

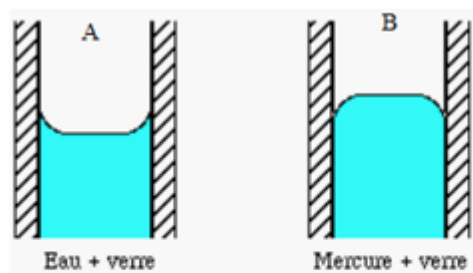
Lorsqu'une goutte de liquide, ayant un diamètre assez petit pour négliger la force de gravité, est déposée sur une surface solide, plane et horizontale. La forme géométrique du liquide peut prendre au moins deux configurations, voir la figure ci-dessous :



On caractérise le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact θ , encore appelé angle de raccordement ou angle de mouillage. Cet angle est construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide.

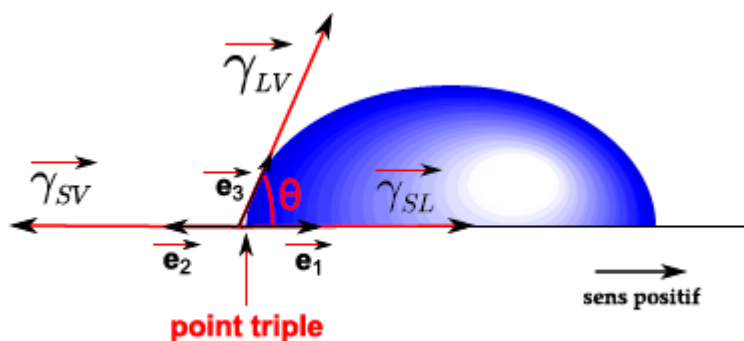
Le mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion.

Exemples:



- A. Ménisque convexe ou supérieur (Le liquide mouille la surface)
 B. Ménisque concave ou inférieur (Le liquide ne mouille pas la surface)

Formule de Young



Point triple

L'angle de contact s'obtient en équilibrant les forces capillaires agissant sur le point de contact où règnent les trois phases : S (solide), L (liquide) et V (vapeur).

On obtient ainsi la formule de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Tenant compte de cette relation, on en déduit un certains nombres de conclusions, à savoir :

- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV} \Rightarrow \theta < 90^\circ \Rightarrow$ le liquide mouille partiellement la surface du solide.
- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \Rightarrow \theta > 90^\circ \Rightarrow$ le liquide ne mouille pas la surface du solide.
- si $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \Rightarrow \theta = 0^\circ \Rightarrow$ le liquide mouille parfaitement la surface du solide.

V.4. Mouillage

La grandeur qui distingue la capacité d'étalement d'un liquide sur une surface solide, est appelée le coefficient d'étalement, noté S . Il est défini comme étant la différence entre le travail d'adhésion et celui de cohésion, selon :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

En combinant cette équation avec celle de Young, on obtient la dépendance du coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact :

$$S = \gamma_{LV} \times (\cos \theta - 1)$$

On voit donc que l'on peut définir un angle de contact que si le coefficient d'étalement est négatif, car le $\cos \theta < 1$. On remarque également que l'angle de contact est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant ($S < 0$). Autrement dit, pour $0^\circ < \theta < 90^\circ \rightarrow \cos \theta > 0$) $S < 0$: le liquide mouille partiellement la surface du solide. Pour $90^\circ < \theta < 180^\circ \rightarrow \cos \theta < 0$) $S < 0$: le liquide ne mouille pas la surface du solide.

A cause de la rugosité des surfaces solides, les phénomènes de mouillage sont rarement réversibles

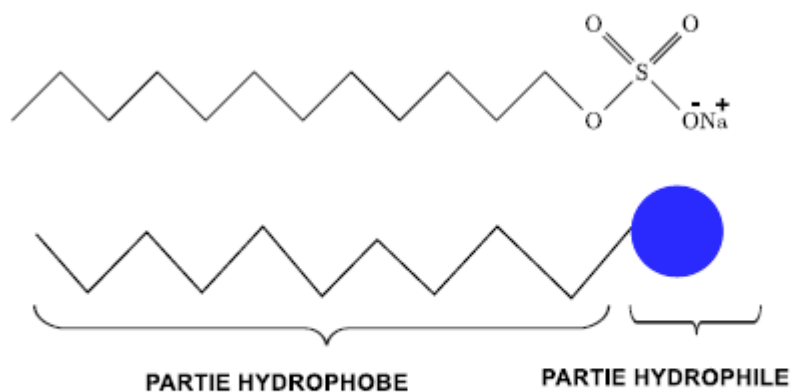
V.4. La déterision

V.4.1. Définitions

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée non-polaire) et d'une partie hydrophile (fonction chimique ayant un moment dipolaire), comme montré ci-dessous.

Conséquence de cette dualité chimique, ces substances développent une forte activité aux interfaces air-eau ou huile-eau où ils ont tendance à s'adsorber. Les tensioactifs portent aussi le nom : agents de surface, surfactants ou encore détergents.





Formule topologique du Sodium DodecylSulfate ou *SDS* de formule brute $C_{12}H_{25}NaSO_4$

V.4.2. Mécanisme de déterision

Dans l'eau, les tensioactifs adoptent une configuration de manière à ce que leurs queues hydrophobes fuient la surface et abaissent ainsi la tension superficielle. Si l'eau contient des impuretés graisseuses, les tensioactifs vont venir se placer aux interfaces et les déstabiliser.

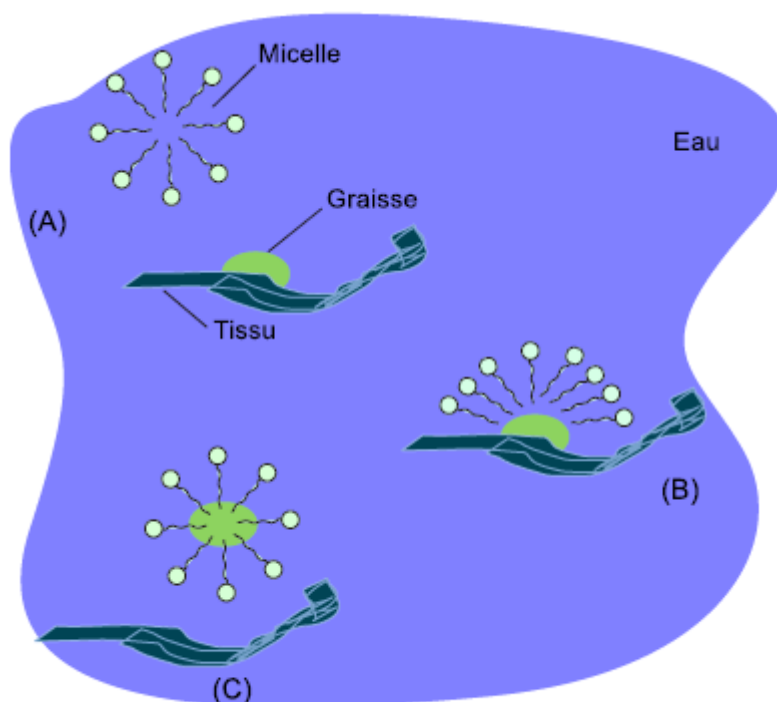


Illustration du mécanisme de la déterision.

Mécanisme de déterision :

- a) formation de la structure micellaire ;
- b) Attaque de la graisse (salissure graisseuse)
- c) Evacuation de la graisse par l'eau de lavage

