

# L'expérience de Benjamin Franklin... Et Rayleigh, Pockels, Devaux, et Langmuir

Rémi Metzdorff

12 décembre 2020

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 L'expérience historique et son interprétation</b>	<b>2</b>
<b>2 Analyse de l'expérience en seconde</b>	<b>3</b>
2.1 Dans le programme . . . . .	3
2.2 L'activité . . . . .	3
2.2.1 Déroulement de la séance . . . . .	3
2.2.2 Matériel . . . . .	4
2.2.3 Évaluation . . . . .	4
2.3 Analyse a priori . . . . .	5
2.4 Analyse a posteriori . . . . .	6
<b>3 Réalisation expérimentale</b>	<b>7</b>
<b>Conclusion</b>	<b>7</b>
<b>Références</b>	<b>8</b>

# Introduction

Vers la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, Benjamin Franklin reverse une petite cuillère d'huile dans un étang près de Londres. Il remarque que la tache d'huile s'étend rapidement à la surface jusqu'à recouvrir une bonne partie du plan d'eau. En divisant le volume d'huile renversé par la surface recouverte, on trouve l'épaisseur de la tache d'huile qui s'avère être de l'ordre du nanomètre, c'est à dire la taille d'une molécule d'huile. Mais ce n'est pas Franklin qui eu l'idée de ce calcul Lui avait d'autres préoccupations à son époque.

L'expérience est belle : en mesurant deux quantités réellement macroscopiques, on accède à la taille caractéristique d'un des plus petits constituants de la matière. Il y a quelques années, elle était couramment reproduite à petite échelle au lycée et il existe de nombreuses ressources et activités sur le sujet. Par exemple, on peut trouver plusieurs articles du bulletin de l'union des physiciens (BUP) [Car92, Sch00, Bac02, Ser02] sur ce thème. L'expérience est toutefois plus subtile qu'il n'y paraît peut-être, ce qui explique à la fois son interprétation tardive et les difficultés rencontrées parfois pour la reproduire.

Le billet de blog de David Louapre [Lou12] constitue une bonne introduction au sujet. À sa lecture on se rend bien compte qu'attribuer tout le mérite de cette expérience à Benjamin Franklin est un peu exagéré. C'est grâce à un article du bulletin de l'union des physiciens [Bol01] que j'ai pu orienter mes recherches sur les différents auteurs ayant contribué à la compréhension de cette expérience et cibler les articles utiles.

## 1 L'expérience historique et son interprétation

L'expérience est relatée par Benjamin Franklin lui même dans une lettre adressée à William Brownrigg[Fra73] :

*« At length being at Clapham where there is, on the common, a large pond, which I observed to be one day very rough with the wind, I fetched out a cruets of oil, and dropped a little of it on the water. I saw it spread itself with surprising swiftness upon the surface; [...] the oil, though not more than a tea spoonful, produced an instant calm over a space several yards square, which spread amazingly and extended itself gradually till it reached the lee side, making all that quarter of the pond, perhaps half an acre, as smooth as a looking-glass. » .*

Le reste de la lettre montre que la préoccupation de Franklin n'est pas la mesure de la taille des molécules d'huile. Lui s'intéresse plutôt au calme produit par l'huile sur une surface d'eau agitée par le vent [Mer06].

Il faut attendre plus d'un siècle pour que Rayleigh reprenne le principe de cette expérience et en déduise l'épaisseur de la couche d'huile [Ray90].

[Ray90], Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water. Il mesure la masse d'huile nécessaire pour arrêter le mouvement de camphre sur un grand bac d'eau et en déduit l'épaisseur du film correspondant.

[Poc91], Surface Tension. Diverses expériences sur la tension de surface dans une lettre envoyée à Rayleigh. Surface normale : la tension de surface ne dépend pas de l'aire de la surface d'eau dans son dispositif. Surface anormale : la tension de surface dépend fortement de l'aire. Courant de solution. Solubilité de surface très élevée.

[Ray92] : Experiments upon surface-films. On comprend pourquoi ils utilisent le camphre comme indicateur de la tension de surface. Il est dit que lorsque le camphre ne bouge plus, la tension de surface est en dessous de 0,72 fois celle de l'eau.

[Poc94] : On the Spreading of Oil upon Water. Elle décrit très bien ce qu'il se passe si on ajoute de l'huile sur une surface saturée, même si cela semble déjà bien connu ([Ray92]).

[Ray99] : Investigations in capillarity. Reproduction des expériences de Pockels ([Poc91]), mesure de la tension de surface d'une eau contaminée avec de l'huile avec un tensiomètre à plaque de Wilhelmy. Discussion sur l'état normal et l'état anormal de la surface. Évoque la nécessité d'utiliser la notion de molécule pour expliquer la transition. Discrétisation des valeurs de tension superficielle suivant le nombre de couches monomoléculaires. Il suppose une couche monomoléculaire et en déduit le diamètre d'une molécule d'huile : 1 nm.

[Dev04] : Comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique des molécules. Tout est dans le titre, il semblerait qu'il soit le premier à comparer la hauteur du film avec la taille théorique des molécules. Celle-ci est fournie grâce aux travaux de Nernst qui se base sur des considérations thermodynamiques (théorie cinétique des gaz : libre parcours moyen des molécules, section efficace) pour calculer les grandeurs moléculaires.

1913 : Marcelin, Epaisseur des couches très minces à la surface de l'eau, Diplôme d'études sup., Paris (1913), Ann. de Phys. (1913). Texte non trouvé

[Lan17] : The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. En plus d'une revue très claire des apports de Rayleigh, Pockels, Devaux et Marcelin, il évoque les raisons qui poussent le film d'huile à s'étendre et discute l'orientation des molécules d'huile à la surface de l'eau. Ses considérations théoriques sur les propriétés hydrophiles du groupement carboxyle (et de la double liaison) et hydrophobe des chaînes carbonées sont suivies d'expériences permettant de déterminer à la fois la longueur des molécules d'huiles (l'épaisseur du film d'huile) et leur diamètre (en estimant la surface occupée par chaque molécule connaissant le nombre de molécules déposées). Il tord aussi le coup aux hypothèses de film bi-moléculaire proposés par Rayleigh et Marcelin en invoquant notamment la souplesse des chaînes carbonées.

[Bio11] : Fabricating Highly Organized Nanoparticle Thin Films. Aujourd'hui, le procédé de déposition Langmuir-Blodgett permet d'obtenir des films mono ou multicouche de composés variés.

## 2 Analyse de l'expérience en seconde

### 2.1 Dans le programme

### 2.2 L'activité

#### 2.2.1 Déroulement de la séance

0h00 Début de la séance.

Accueil des élèves, désinfection des mains, placement libre par binôme, « Bonjour à tous, asseyez-vous. », Appel.

0h05 « Aujourd'hui, on va essayer de répondre à la question : Quelle est la taille d'une molécule d'huile ? (écrit au tableau : Quelle est la taille d'une molécule d'huile ? )

« Un compte-rendu chacun, j'en ramasserai un au hasard par groupe à la fin de la séance. »

« Sur le document que je vais vous distribuer, je vous ai mis une aide pour la rédaction du compte-rendu. Comme les autres fois, la première étape sera d'écrire votre hypothèse et de la justifier. Commencez bien par ça ! »

« Je vous laisse découvrir le document et démarrer. »

Préparer la fiche de notation avec le nom des binômes.

0h20 Aide collective.

« Si vous avez du mal à démarrer, puisqu'il est question d'une cuillère à café dans la lettre, commencez par déterminer le volume d'une cuillère à café. (écrit au tableau : Aide 1 : Déterminer le volume d'une cuillère à café.) Vous en avez au bureau. »

— Aide : Avec quelle verrerie peut-on mesurer un volume ?

— Aide : Mesure le volume d'une cac d'huile avec une éprouvette

— Aide : Une cac fait 5 mL

0h50 (indicatif) Aide pour décoincer ceux qui bloquent après la mesure du volume.

Distribuer ponctuellement schéma et formule du volume d'un cylindre aplati.

— Aide : Dans la formule, quelles sont les valeurs connues ?

— Aide : Mesure l'aire sur le schéma

— Aide : L'aire de la flaque est  $2000\text{m}^2$

1h05 « Il vous reste 20 min »

— Aide : Ça vous semble normal de trouver un chiffre aussi petit ?

— Aide : Le professeur verse des haricots sur la table

— Aide : L'huile forme une couche haute comme une seule molécule

1h20 « Il vous reste 5 min pensez à bien ranger votre table. »

Nettoyage

Ramasser les compte-rendus

1h25 Fin de la séance

## 2.2.2 Matériel

Le matériel est à disposition des élèves mais pas directement sur leur paillasse :

- bécher 100mL ;
- éprouvette graduée 10mL ;
- balance ;
- cuillère à café ;
- entonnoir ;
- eau ;

## 2.2.3 Évaluation

Lors de la séance, l'évaluation est portée sur trois compétences en particulier : ANA-RAI, REA et VAL.<sup>1</sup> La maîtrise de ces compétences est graduée selon quatre niveaux identifiables d'après l'aide apportée lors de la séance : A (bien maîtrisée), B (maîtrisée), C (insuffisamment maîtrisée) et D (non maîtrisée). Les observables sont définies dans le tableau 1.

---

1. Puisque l'activité est un problème ouvert, d'autres compétences sont inévitablement mobilisées mais il est possible de les évaluer après la séance sur la base du compte-rendu rédigé par les élèves. Ce n'est pas sur celles-ci que l'accent est mis pour cette activité.

Compétence	Aptitude / Observable	Niveau
ANA-RAI	<b>Élaborer un protocole qui répond à la question</b> L'élève mesure le volume de 10 cac L'élève mesure le volume d'une cac Aide : Avec quelle verrerie peut-on mesurer un volume ? Aide : Mesure le volume d'une cac d'huile avec une éprouvette Aide : Une cac fait 5 mL	A+ A B C D
REA	<b>Faire des observations utiles à l'activité</b> L'élève réalise la mesure de l'aire sur le schéma Aide : Dans la formule, quelles sont les valeurs connues ? Aide : Mesure l'aire sur le schéma Aide : L'aire de la flaque est 2000m <sup>2</sup>	A B C D
VAL	<b>Avoir un regard critique sur ses résultats</b> L'élève fait le lien avec son hypothèse Aide : Ça vous semble normal de trouver un chiffre aussi petit ? Aide : Le professeur verse des haricots sur la table Aide : L'huile forme une couche haute comme une seule molécule	A B C D

TABLE 1 – Observables utilisées pour l'évaluation du niveau de maîtrise des compétences travaillées lors de la séance.

## 2.3 Analyse a priori

Le lien entre l'aspect réellement macroscopique de cette expérience et son interprétation microscopique est sans doute une des principales difficultés de cette activité. (lien entre espèce chimique et entité chimique présent dans les programmes et abordé en cours)

Si un élève demande à quoi ressemble une molécule d'huile, on peut montrer une molécule d'acide oléique (Fig. 1).<sup>2</sup> La dimension d'un atome ayant été donnée en cours, on peut s'attendre à ce que l'élève compte les atomes qui composent la « molécule d'huile » pour estimer sa taille.<sup>3</sup> Il se pourrait alors que la forme allongée de la molécule induise un questionnement sur la bonne dimension à prendre en compte. On peut différer la réponse à cette question en attendant de voir ce que donne les résultats des mesures et calculs et en reparler à la fin du TP : « D'après vous, comment s'orientent les molécules à la surface de l'eau ? ».

On peut s'attendre à deux méthodes pour la mesure du volume de la cuillère à café : mesure « directe » à l'aide d'une éprouvette graduée ou mesure « indirecte » à l'aide d'une balance en passant par la masse volumique. Dans les deux cas, l'idée de mesurer le volume de plusieurs cuillerées sera valorisé.

On peut s'attendre aussi à ce que l'élève connaisse la valeur du volume d'une cac, ce qui relève plutôt de la compétence APP (évaluer quantitativement les grandeurs physiques inconnues et non précisées). Si la valeur est bonne et que l'élève termine rapidement, on peut l'orienter sur la mesure du volume de la cuillère en l'encourageant à vérifier son hypothèse.

Le schéma du document 2 peut induire un biais : l'étendue de la tache d'huile est simplement repérable par l'absence de vague et pas par sa couleur. L'épaisseur finale de l'ordre du nanomètre est beaucoup trop faible pour qu'on puisse la repérer optiquement.

2. Le composé majoritaire de l'huile d'olive est l'oléine, ou trioléine est un ester dont l'hydrolyse forme l'acide oléique et le glycérol.

3. Les élèves ont fait une activité similaire en comptant les atomes qui composent le bonhomme du film *A boy and his atom* pour estimer sa taille.

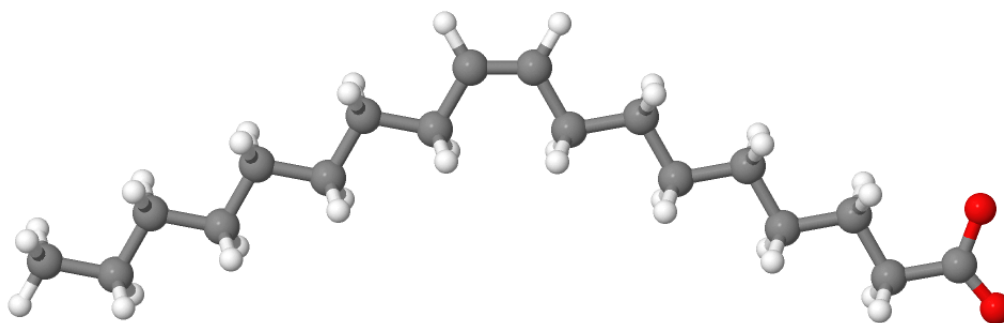


FIGURE 1 – Structure d'une molécule d'acide oléique.

## 2.4 Analyse a posteriori

### Séance 1 : 2nde1 groupe 2 (30/11)

- un groupe part directement sur la mesure de l'aire de la tache d'huile sur le schéma : pour eux, l'aide collective sur la mesure de la contenance de la cuillère d'huile n'a pas de sens.
- la moitié des élèves pense à utiliser les défis confinés pour déterminer le volume d'une cuillère d'huile.
- problème avec les unités lors des calculs de volume : ma faute, je l'ai pas précisé dans les calculs.
- impossible de raisonner avec des considérations de dimension.
- aucun groupe ne fait le lien entre la question et leur travail bien qu'un groupe soit parvenu à calculer correctement l'épaisseur de la tache.
- coup de pouce volume du cylindre inadapté : les élèves ne voient pas le rapport entre ce cylindre et l'activité. Pour la suite transformé en « on a une vue du dessus sur le schéma : dessinez la flaqua d'huile en 3D. »
- Plusieurs groupes pensent que l'aide du volume permet de calculer... le volume « Mais on a pas  $e$  ». Il n'ont pas eu l'idée d'isoler  $e$ .
- les hypothèses sont essentiellement plausibles même si : un groupe semble confondre petites gouttes d'huile et molécule d'huile, un autre propose un volume en mL. Une molécule c'est la même taille qu'une cellule. confusion entre atome et molécule.

Composé	$P_{\text{sat}}^{20^\circ\text{C}}$ (mbar)	Toxicité
Éther diéthylique	586	H224, H302, H336
Cyclohexane	127	H225, H304, H315, H336, H410
Benzène	100	H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372
Acétate d'éthyle	100	H225, H319, H336
Éthanol	58	H225
Toluène	29	H225, H304, H315, H336, H361d, H373
Essence de térébenthine	5,35	H226, H302, H304, H312, H315, H317, H319, ...

TABLE 2 – Éther diéthylique : trop inflammable. Cyclohexane : trop toxique. Benzène : trop toxique. Acétate d'éthyle : soluble dans l'eau. Éthanol : soluble dans l'eau, a priori huile non soluble dedans, seulement l'acide oléique. Essence de térébenthine : peu volatil et toxique. Toluène : actuellement utilisé comme substitut au benzène.

### 3 Réalisation expérimentale

Difficile d'avoir une couche mono-moléculaire. Il faut :

- soit un grand étang ;
- soit une très petite quantité d'huile : il faut la dissoudre dans un solvant volatil.

Historiquement, c'est le benzène (appelé benzine à l'époque) mais ça va pas trop toxique. Dans les protocoles plus modernes, on utilise de l'essence de térébenthine mais ça va pas c'est trop peu volatil et toxique. Il faudrait essayer l'acétate d'éthyle : aussi volatil que le benzène mais beaucoup moins toxique.

### Conclusion

## Références

- [Bac02] Bacciochini, J.-M. "Réussir l'expérience de Franklin." *BUP*, **96**, 433 (2002).
- [Bio11] Biolin Scientific. "Fabricating Highly Organized Nanoparticle Thin Films." Technical report (2011).
- [Bol01] Bolmont, É. "« L'expérience de Franklin », encore..." *BUP*, **95** (1) (2001).
- [Car92] Carron, R. "Dimensions des molécules." *BUP*, **86**, 1483 (1992).
- [Dev04] Devaux, H. "Comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique des molécules." In "Procès verbal des séances de la Société des Sciences Physiques et Naturelles," (1904).
- [Fra73] Franklin, B. "Of the stilling of waves by means of oil." (1773).
- [Lan17] Langmuir, I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids." *Journal of the American Chemical Society*, **468** (1917).
- [Lou12] Louapre, D. "L'expérience de la tache d'huile de Franklin." (2012). URL <https://scienceetonnante.com/2012/09/10/lexperience-de-la-tache-dhuile-de-franklin/>.
- [Mer06] Mertens, J. "Oil on troubled waters : Benjamin Franklin and the Honor of Dutch seamen." *Physics Today*, **59** (1), 36 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2180175>.
- [Poc91] Pockels, A. "Surface Tension." (1891).
- [Poc94] Pockels, A. "On the Spreading of Oil upon Water." *Nature* (1894).
- [Ray90] Rayleigh, L. "Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water." *Proceedings of the Royal Society of London*, **47** (286-291), 364 (1890). URL <http://dx.doi.org/10.1098/rspl.1889.0099>.
- [Ray92] Rayleigh, L. "Experiments upon surface-films." *Philosophical Magazine*, **33**, 363 (1892).
- [Ray99] Rayleigh, L. "Investigations in capillarity." *Philosophical Magazine*, **48**, 321 (1899).
- [Sch00] Schwob, M. "L'expérience de Franklin revisitée..." *BUP*, **94**, 1 (2000).
- [Ser02] Serra, G. "Mesure de la longueur d'une molécule d'acide oléique." *BUP*, **96**, 429 (2002).



## Mesurer une molécule

### Objectif

En vous appuyant sur l'expérience historique de Benjamin Franklin décrite ci-dessous, vous devrez répondre à la question :

**Quelle est la taille d'une molécule d'huile ?**

### L'expérience historique de Benjamin Franklin

Au XVIII<sup>ème</sup> siècle, Benjamin Franklin se promène au bord de l'étang de Clapham en Angleterre, et décide de verser un peu d'huile dans l'eau. Il observe alors qu'une tache se forme à la surface et s'étend rapidement jusqu'à couvrir une partie de la surface du plan d'eau.

Il faudra attendre 1890 pour que Lord John Rayleigh reprenne cette expérience et en déduise la taille des molécules d'huile.



L'étang agité un jour venteux.



La tache d'huile forme une étendue lisse.

#### Document 1 : extrait d'une lettre de Benjamin Franklin à la Royal Society (1774)

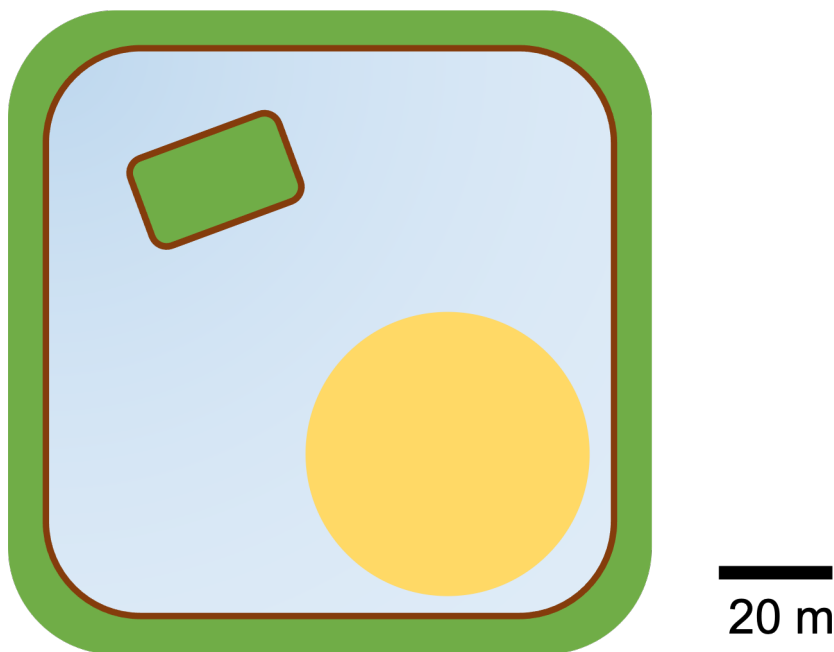
Texte original :

« At length being at Clapham where there is, on the common, a large pond, which I observed to be one day very rough with the wind, I fetched out a cruet of oil, and dropped a little of it on the water. I saw it spread itself with surprising swiftness upon the surface ; [...] the oil, though not more than a **tea spoonful**, produced an instant calm over a space **several yards square**, which spread amazingly and extended itself gradually till it reached the lee side, making all that quarter of the pond, perhaps half an acre, as smooth as a looking-glass. »

Traduction :

Et lorsque j'étais à Clapham où il y a, sur la commune, un grand étang que j'observai agité un jour de grand vent, je cherchai une burette d'huile et en laissai tomber un peu sur l'eau. Je la vis se répandre sur la surface avec une rapidité surprenante ; [...] l'huile, bien que moins d'**une cuillère à café**, produisit un calme immédiat sur une surface de **plusieurs mètres carrés**, qui se propagea incroyablement et s'étendit progressivement jusqu'à la côte rendant ce quart de l'étang, peut-être une demie acre, aussi lisse qu'un miroir.

**Document 2 : vue aérienne de l'étang de Clapham à la fin de l'expérience de Benjamin Franklin**



## Donnée

$$1 \text{ mL} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

## Aide à la rédaction du compte-rendu

1. **Hypothèse.** Donnez votre hypothèse et justifiez-la : « Je pense que ... car ... ». ANA-RAI

2. **Protocole.**

APP

ANA-RAI

REA

Mettre en place un protocole pour vérifier votre hypothèse. Il peut contenir :

- une expérience :
  - (a) liste du matériel ;
  - (b) schémas ;
  - (c) observations et mesures ;
- un calcul :
  - (a) formule littérale ;
  - (b) conversion ;
  - (c) application numérique ;
- un raisonnement, une étude de documents, etc.

3. **Conclusion.** Pour terminer le compte-rendu :

VAL

- donner les conclusions en reprenant ce qui a été trouvé dans le protocole ;
- dire si les conclusions sont en accord avec votre hypothèse ;
- répondre à la question posée !