

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE AHMED ZABANA RELIZANE

FACULTE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

chimie des surfaces et interfac

Master 2 : Chimie des matériaux

Contenu de la matière :

- 1. Phénomènes de surface.**
- 2. Interfaces, films et membranes.**
- 3. Systèmes moléculaires organisés aux interfaces.**
- 4. Capillarité et mouillage.**
- 5. Films de Langmuir à l'interface eau-air.**
- 6. Physico-chimie de la tensio-activité, détergence**

Chapitre 1 : Phénomènes de surface



Les gouttes et les bulles adoptent spontanément une forme sphérique. On peut donc légitimement se poser la question : À quoi est dûe cette forme sphérique ? Intuitivement, sans exposer les détails techniques, on comprend que la forme sphérique présente le plus faible rapport surface/volume. Ceci explique par ailleurs cette tendance des liquides à diminuer leurs surfaces. Ainsi, à cette échelle, il devient évident qu'il existe une force qui défie la gravité, en s'opposant à toute augmentation de la surface libre.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface



certaines insectes, tels les gerris, encore appelés araignées d'eau, ont la faculté de marcher sur l'eau sans s'enfoncer. Ils pèsent en moyenne 2 grammes. 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.

On distingue, sur la photo ci-contre, la surface de contact (dépression topographique) des pattes avec l'eau. On comprend qu'il existe une force qui s'oppose au poids de l'insecte de sorte que ce dernier se maintient en équilibre.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

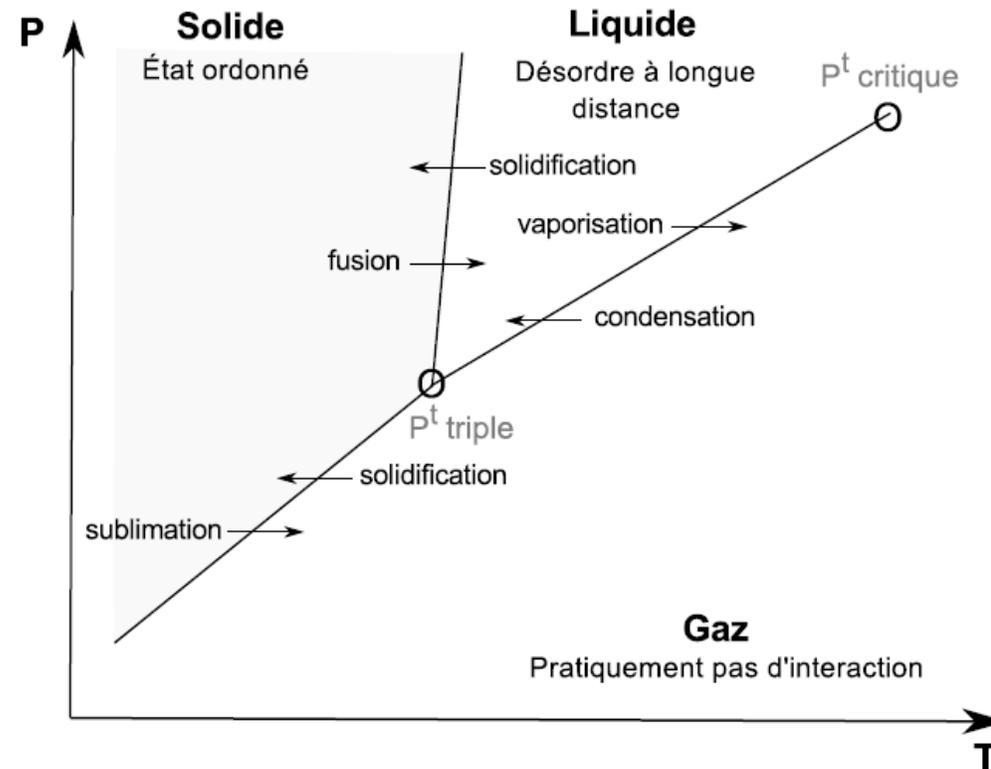


Le lézard Jésus-Christ, présent en Amérique Latine mesurer jusqu'à 80 cm. Pesant entre 2-200. Ce lézard a la faculté de se mouvoir, à la surface de l'eau, avec une vitesse de 1.5 m/s.

la surface d'un liquide se comporte comme une membrane tendue, ayant une certaine élasticité. Cette dernière, est causée par une force dont nous n'avons pas encore évoqué : la tension superficielle

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. Bien que d'autres états intermédiaires existent également comme les verres, les cristaux liquides (phase nématique et smectique). Afin d'illustrer les différentes transformations de phase, soit le diagramme de phase suivant :



Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Les liquides et solides, états condensés de la matière, partagent un certain nombre de propriétés comme la densité et la compressibilité

$$Z = 10^{-10} \text{ (P}^{-1}\text{)}$$

$$Z = -\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta P}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = Z \Delta P$$

une variation de pression de **5000 atm** engendre une contraction du volume de 5 %.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Solide : les molécules du solide sont astreintes à vibrer autour d'une position moyenne statique.

Liquide : pour l'état liquide, le désordre prédomine à longue distance.

Gaz : les molécules sont très éloignées les unes des autres (pratiquement pas d'interaction) par rapport à leurs diamètres intrinsèques. Les molécules de gaz sont dans un état de mouvement perpétuel (mouvement brownien), désordonné, interrompu seulement par les collisions des molécules entre elles et avec les parois du récipient.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

La température critique, notée T_{cr} , est définie comme étant la température la plus élevée à laquelle il est encore possible de liquéfier un gaz par élévation de pression.

Ceci signifie qu'au-delà de la T_c , la liquéfaction devient impossible. Dans les conditions critiques de température et de pression, on ne distingue plus la différence du comportement entre la phase liquide et la phase gazeuse.

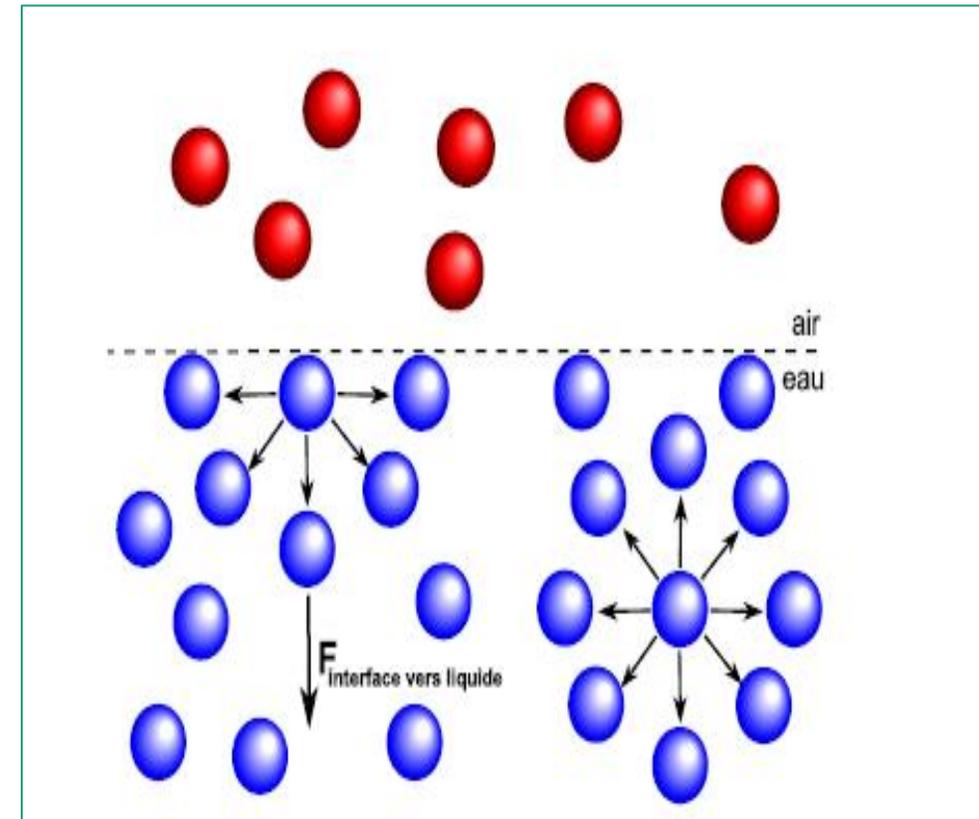
Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Tension de surface et énergie libre de surface

Au sein d'une phase, les molécules sont le siège de nombreuses interactions : liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes.....etc

Pour une molécule située à l'interface, la nature et l'intensité de ces interactions changent. Une molécule superficielle possède en moyenne deux fois moins de voisins qu'une molécule située au sein de la phase

ces molécules n'auront pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : c'est cette dissymétrie des interactions entre le volume et la surface qui donne naissance à la **tension de surface**

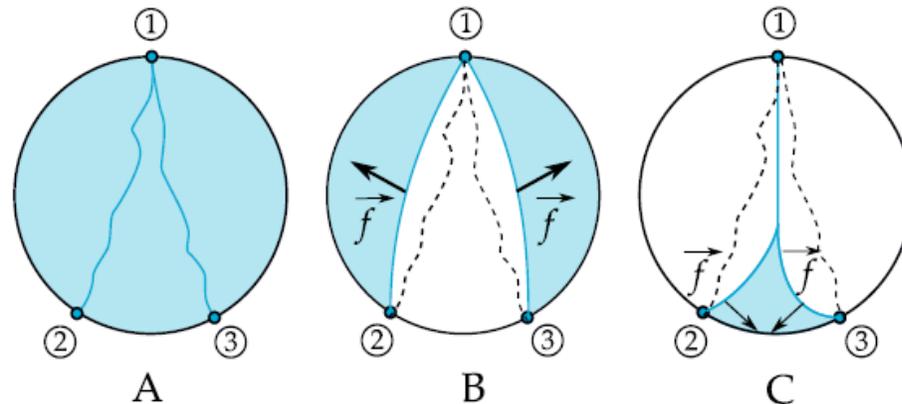


Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Cette couche superficielle aura tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Cette interface disposera, entre autre, d'une densité légèrement supérieure

seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre **1-100nm**, soit **4-5** couches monomoléculaires.

considérons par exemple un film d'eau savonneuse étendu sur un anneau métallique mince. Des fils sont attachés aux extrémités

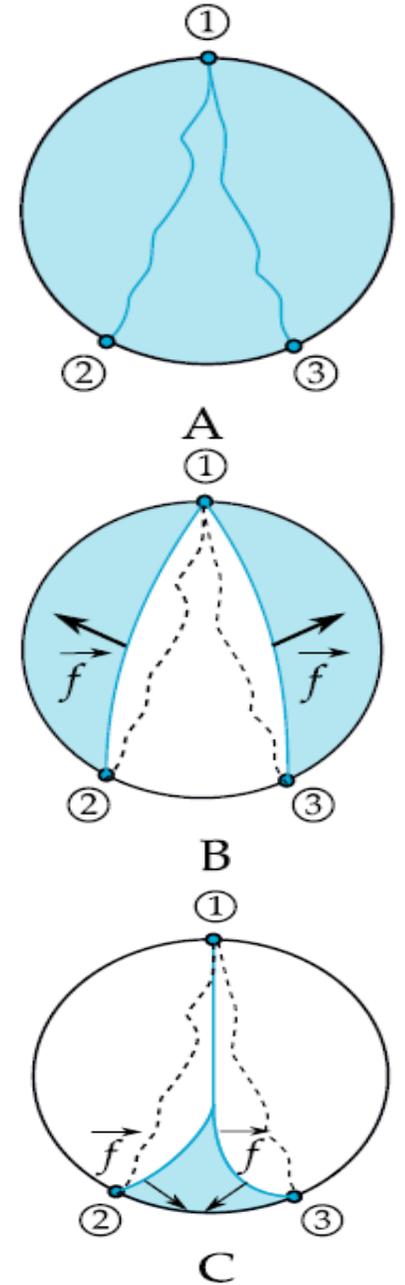


Chapitre 1 : Phénomènes de surface

le fil est soumis à des forces exercées par les différents films d'eau savonneuse. Toutes les forces s'exerçant sur le fil sont en équilibre

quand l'un des films d'eau savonneuse est percé. on observe immédiatement la diminution des surfaces des films situés à gauche et à droite. La position initiale du fil est représenté en pointillé

Le même phénomène se produit pour la figure C. À partir de ces constatations, on en déduit que le film d'eau savonneuse exerce des forces de nature attractive (dirigées du fil vers le film)



Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Ces dernières s'identifient à celles de la tension superficielle qui s'opèrent sur la surface d'un liquide.

Si l'on souhaite accroître la surface du film d'eau savonneuse d'un incrément $\delta A = l\delta x$. On doit appliquer une force F répartie sur la longueur l du fil et s'opposant à la force de tension superficielle (f) qui tend à contracter la surface du liquide

D'un point de vue énergétique, augmenter la surface du film d'une quantité δA , coûtera une énergie $\gamma\delta A$ alors $\delta w = \gamma\delta A$

Systeme 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>

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Il convient de remarquer que la tension superficielle des différents liquides n'est pas la même. En effet, elle dépend de la nature des phases en présence (dans une interface liquide-gaz,

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

la nature du gaz n'a que peu d'influence à des pressions relativement faibles), de la présence ou non des impuretés dans l'une des phases (elles abaissent généralement la tension de surface) et de la température (diminue généralement quand la température augmente).

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Tension superficielle et fonctions thermodynamiques

Pour un accroissement infinitésimal δA de la surface, on peut écrire :

$$\delta w = \underbrace{-P\delta v}_{\text{force de pression}} + \underbrace{\gamma\delta A}_{\text{force de TS}}$$

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

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

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

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

$$G = H - T S.$$

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

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

$$\left(\frac{\delta H}{\delta A}\right)_{T,P} = \gamma - T \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{P,A} = H_A$$

Cette expression traduit, entre autre, le fait que l'étude de la variation de la tension superficielle en fonction de la température conduit à la quantification de l'enthalpie superficielle.

Tension superficielle vs température

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_{T,ni} = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} = -S_A$$

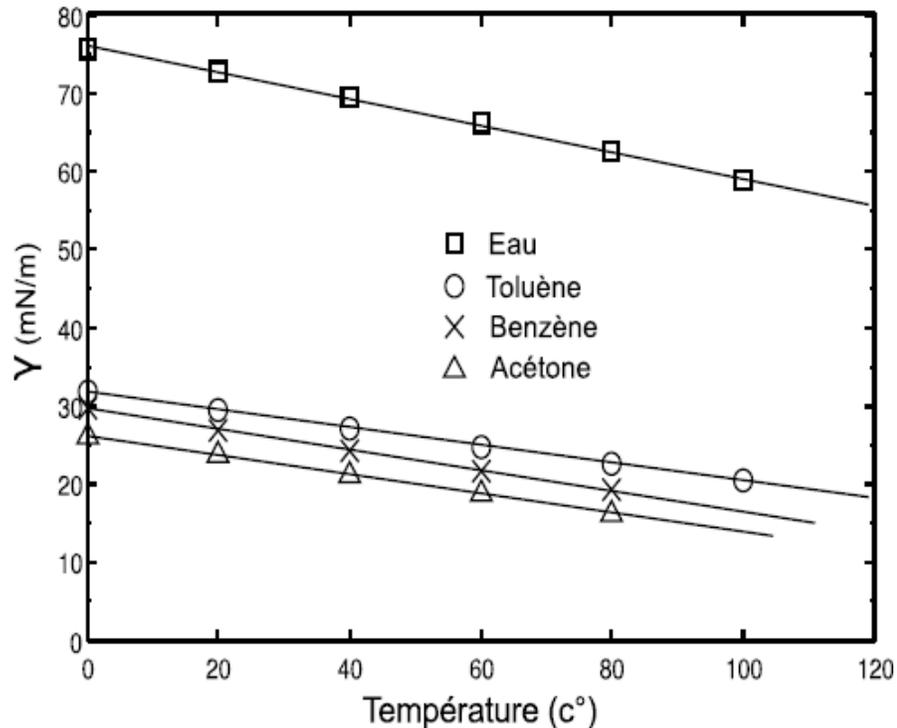
Comme la quantité S_A est positive, ceci implique forcément que : $\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} < 0$

La tension superficielle **diminue donc avec la température**. Ce résultat est valable uniquement pour les corps purs car dans ce cas le ni (quantité de matière située à l'interface entre deux phases, eau et sa vapeur par exemple) reste constant. En revanche, si on chauffe un mélange, on modifie le ni, cette modification peut être causée par une adsorption par exemple. Pour un corps pur, la diminution de γ en fonction de la température s'explique par le fait que les forces (forces de Van DerWaals et/ou liaisons hydrogène) de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

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

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



Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Surface courbe

Lorsque la frontière physique de séparation entre un liquide et un gaz est une surface courbe, les pressions de part et d'autre de cette surface sont différentes. La loi de Laplace relie cette différence de pression à la constante de tension superficielle du liquide considéré.

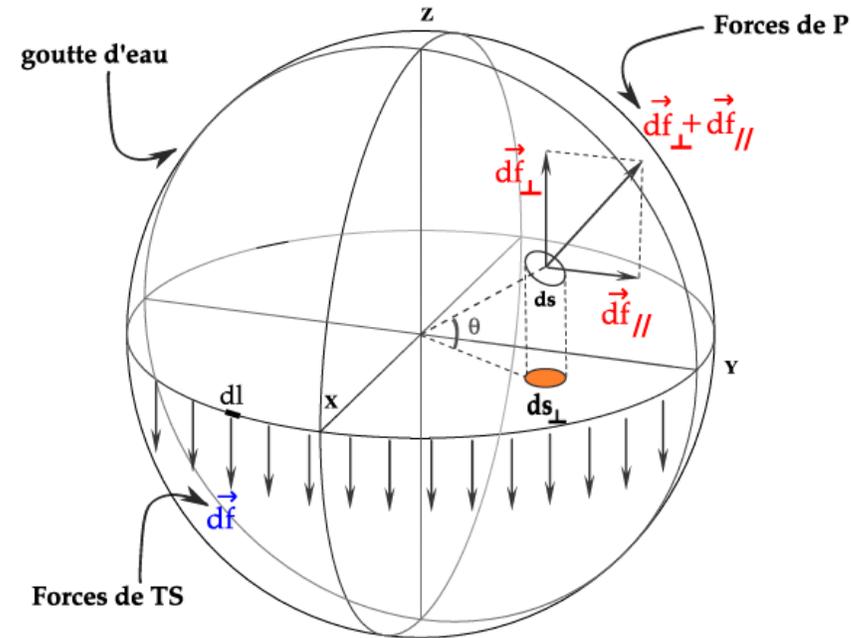


FIGURE 1.6: Interface courbe

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Première approche

la tension de surface est une force qui tend à diminuer la surface

$$f_{TS} = \int_0^{l=2\pi r} \gamma dl = \gamma 2\pi r$$

il y aura forcément une autre force qui contrecarre celle de tension de surface de telle sorte que la goutte soit en équilibre. Cette force est celle de la pression (sachant que

$$F = P \times S$$

$$f_p = \Delta P \int_0^S dS = \Delta P \pi r^2$$

il est évident que la pression à l'intérieur de la goutte soit forcément supérieure à la pression extérieure de la goutte, soit $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} > 0$.

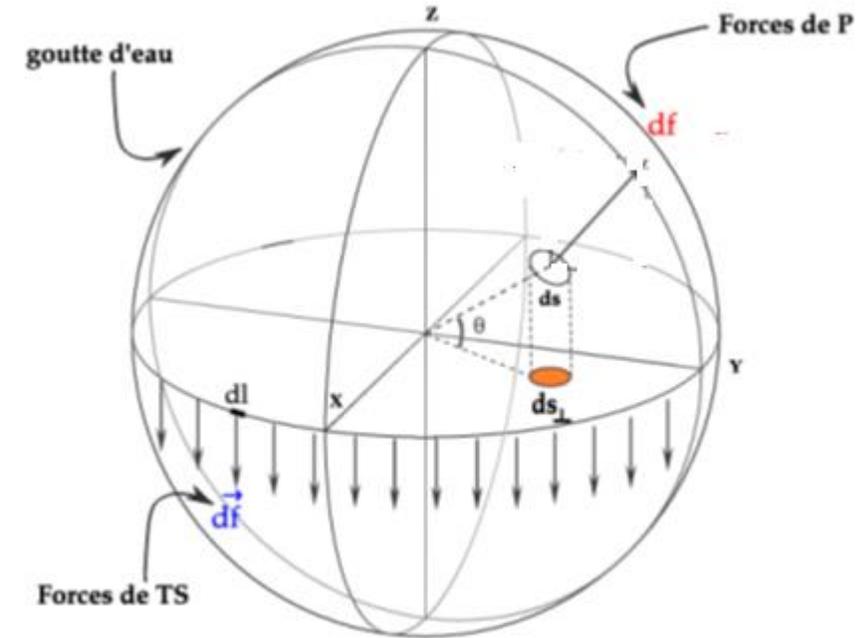


FIGURE 1.6: Interface courbe

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

La goutte d'eau doit son existence à l'égalité des forces $f_{TS} = f_P$, soit :

$$\gamma 2 \pi r = \Delta P \pi r^2$$

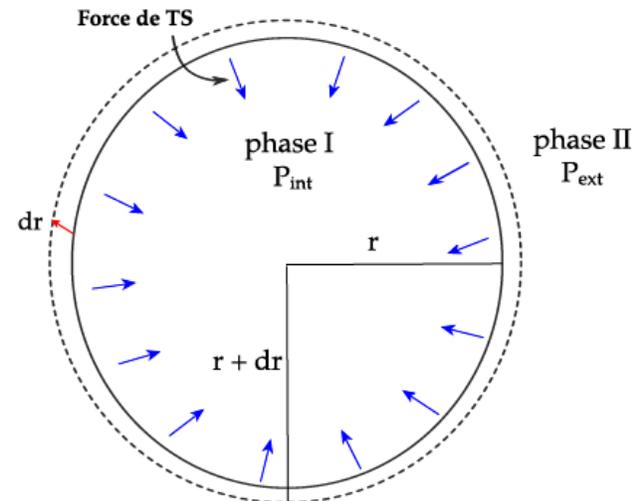
$$(P_{int} - P_{ext}) = \frac{2 \gamma}{r}$$

C'est l'équation de Laplace, traduisant l'équilibre mécanique d'une surface. En effet, les forces de tension superficielle, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression P_{int} est donc forcément supérieure à celle du milieu extérieur, P_{ext} . Cette compression est d'autant plus forte que les forces de surface sont grandes, et par conséquent la tension superficielle est élevée

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Deuxième approche

Soit une goutte de rayon r , si l'on désire augmenter sa surface de r à $r + dr$, on aura $dA = 8 \pi r dr$. De la même manière son volume augmentera d'une quantité $dV = 4 \pi r^2 dr$. Dans cette section, la relation de Laplace est démontrée à partir des travaux des forces de pression et des forces de tension de surface



Chapitre 1 : Phénomènes de surface

le travail élémentaire total des forces de pression est donné par :

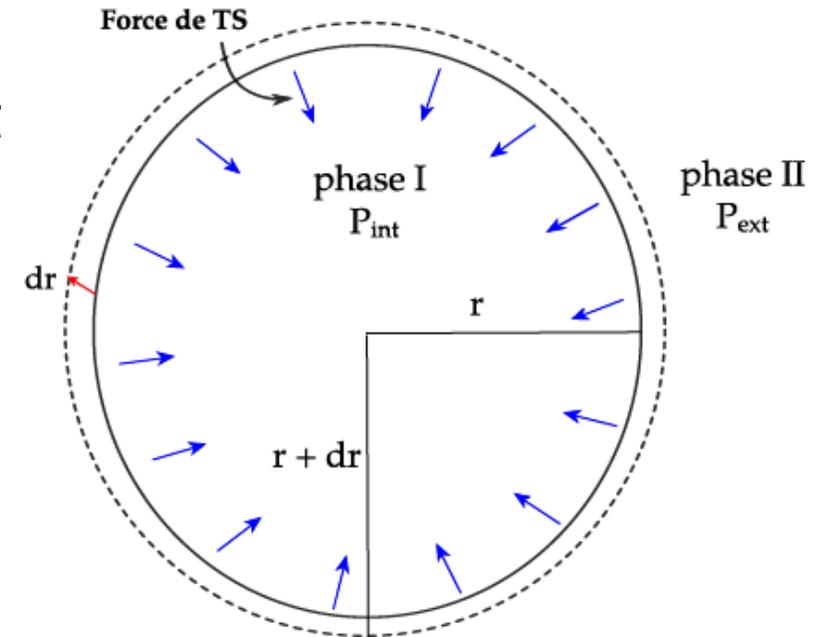
$$\delta W_P = \underbrace{\delta W_{int}}_{\text{travail de } P_{int}} + \underbrace{\delta W_{ext}}_{\text{travail de } P_{ext}}$$

Par définition, nous avons $W = P \times V$. Quand $W < 0$, le travail est cédé par le système et quand $W > 0$, le travail est reçu par le système (c'est une convention des signes). Il vient :

$$\delta W_P = P_{int} \times \delta V - P_{ext} \times \delta V$$

$$\delta W_P = P_{int} 4 \pi r^2 dr - P_{ext} 4 \pi r^2 dr$$

$$\delta W_P = (P_{int} - P_{ext}) 4 \pi r^2 dr$$



Chapitre 1 : Phénomènes de surface

D'un autre côté, nous avons aussi le travail des forces de tension de surface :

$$\delta W_{TS} = \gamma dA = \gamma 8 \pi r dr$$

$$\underbrace{\delta W_P}_{\text{travail des forces de P}} = \underbrace{\delta W_{TS}}_{\text{travail des forces de TS}}$$

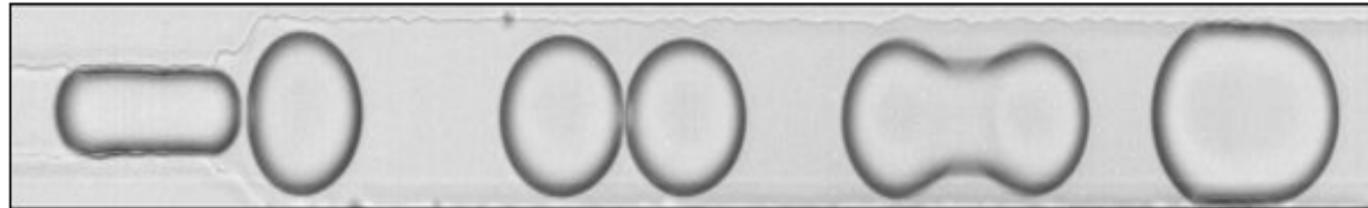
$$(P_{int} - P_{ext}) = \frac{2\gamma}{r}$$

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.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Exercice 1

Augmenter la surface d'un liquide coûte donc de l'énergie. Ainsi un liquide adoptera une forme qui minimise la surface compte tenu des contraintes. On montre que pour un volume donné la surface qui minimise l'énergie est une sphère. Par exemple, Considérons deux gouttes d'eau sphériques de rayon (R_1) qui coalescent pour ne former qu'une seule goutte de rayon R_2



- Montrer que cette transformation s'accompagne d'un gain d'énergie.

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Exercice 2

Calculer la variation de l'énergie de Gibbs lors de l'augmentation de la l'air interfacial de benzène de 0.1 Cm^2 à 25 °C sachent que la tension superficielle de benzène est 28.23 g s^2 et la pression a cette température ne varie pas.