

TENSION DE SURFACE

INTRODUCTION

Lors de son voyage sur la lune, le Capitaine Haddock fait une expérience remarquable. Il observe que son whisky, en apesanteur, est suspendu dans l'espace et prend une forme sphérique. Cette observation découle de l'existence de la tension de surface, c'est-à-dire d'une force qui agit à la surface des liquides (ou des solides). Bien que cette force soit faible, elle est responsable de plusieurs phénomènes dans la nature. En général, plus la matière est finement divisée, plus la force de tension de surface prend de l'importance.



tiré du site www.pmmh.espci.fr

BUT

- 1) Se familiariser avec les agents tensioactifs.
- 2) Mesurer la tension de surface de solutions d'un agent tensioactif, le dodécylsulfate de sodium (SDS).
- 3) Déterminer la CMC du SDS dans l'eau pur et dans une solution aqueuse d'une certaine force ionique.
- 4) Interpréter l'influence de la concentration sur la tension de surface.
- 5) Se familiariser avec le concept des fonctions d'excès ainsi que des monocouches moléculaires à la surface des solutions.
- 6) Calculer la surface effective occupée par une molécule de SDS à la surface d'une solution.

THÉORIE

Tension de surface

Les molécules à l'intérieur d'une phase condensée (liquide ou solide) sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisins (voir Figure 1). Ces forces ne se font sentir qu'à de courtes distances. Pour une molécule à l'intérieur du liquide, ces forces s'équilibrent, ce qui n'est pas le cas si la molécule est au voisinage de la surface : la résultante de toutes ces forces est une force perpendiculaire à la

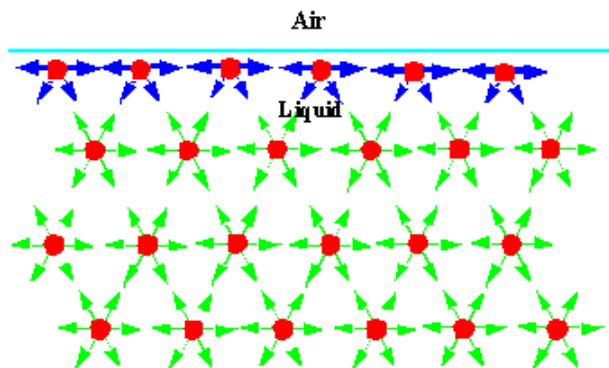


Figure 1. Schéma des interactions moléculaires au sein d'un liquide (tiré du site www.kibron.com)

surface et dirigée vers l'intérieur du liquide, qui tend à réduire sa surface. Pour augmenter la surface du film liquide, il faudra fournir de l'énergie (un travail w) et cette énergie est proportionnelle à la variation de l'aire de l'interface (ΔA) et à un coefficient γ appelé « tension de surface ». À température et pression constantes, cette énergie correspond à :

$$w_{rev} = \Delta G = \gamma \bullet dA \quad (1)$$

w_{rev} = travail réversible (J)

ΔG = énergie libre de Gibbs (J)

γ = tension de surface (N/m)

La condition pour avoir une transformation naturelle $\Delta G < 0$, implique $\Delta A < 0$, ce qui signifie une tendance naturelle des surfaces à se contracter. L'énergie est minimale lorsque la surface est minimale, or pour une quantité de matière donnée, la forme correspondant à la plus petite surface possible est une sphère. C'est pour cela que les gouttes d'un liquide ont une forme sphérique. Le liquide minimise ainsi sa surface, donc son *énergie de surface*.

Unités

Dans certains cas, il est pratique de concevoir la tension de surface comme étant la force qu'il faut exercer pour augmenter une surface. Ses unités sont alors exprimées en Newtons par mètre (N/m). Dans d'autres cas, il est plus pratique de considérer la tension de surface comme étant l'excès d'énergie des molécules à la surface d'un liquide (ou d'un solide) par rapport aux molécules à l'intérieur de ce même liquide ; ses unités sont alors exprimées en Joules par mètre carré ($J/m^2 = N.m/m^2$).

Note : Dans plusieurs ouvrages de références, la tension de surface est exprimée en unités CGS, i.e. en $dyne \cdot cm^{-1}$ ou $erg \cdot cm^{-2}$ ($1N \cdot m^{-1} = 1000 \text{ dynes} \cdot cm^{-1}$).

À chaque interface, il y a un excès d'énergie. Le terme « tension de surface » est utilisé pour désigner l'excès d'énergie à l'interface entre un liquide (ou un solide) et sa vapeur (ou encore l'air) alors que le terme « tension interfaciale » est utilisé lorsqu'il s'agit d'une interface entre deux liquides, entre un liquide et un solide ou entre deux solides.

L'eau liquide possède une tension de surface très élevée. À 25°C, sa tension de surface est égale à $71,99 \times 10^{-3} \text{ N/m}$. La tension de surface dépend fortement de la température et peut varier considérablement s'il y a des impuretés.

Tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. Lorsque les molécules tensioactives sont en solution dans l'eau, elles ont tendance à s'accumuler à la surface, la partie incompatible avec l'eau orientée vers l'air, et la tête polaire vers l'eau.. Comme la force exercée sur les molécules de surface est beaucoup moins grande, la tension superficielle est fortement diminuée

Plusieurs tensioactifs peuvent abaisser cette valeur à environ $30 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$.

La variation de la tension de surface avec la concentration d'un tensioactif, tel le dodécylsulfate de sodium (SDS) peut être décrite comme suit :

- A faible concentration de SDS, la tension de surface chute rapidement avec l'augmentation de la concentration.
- Lorsque la surface est saturée en tensioactifs, ceux-ci s'organisent en mettant en commun leur partie hydrophobe de façon à minimiser les contacts avec la solution aqueuse et forment des agrégats. Ceux-ci évoluent en fonction de la concentration en tensioactifs et peuvent avoir des formes très différentes : sphères, lamelles, cylindres, disques, vésicules.
- À partir de cette concentration la tension de surface ne varie que très peu.
- Le point de rencontre des deux droites sur le graphique définit la « concentration micellaire critique » (CMC). Plus la chaîne est hydrophobe, plus la CMC est basse
-

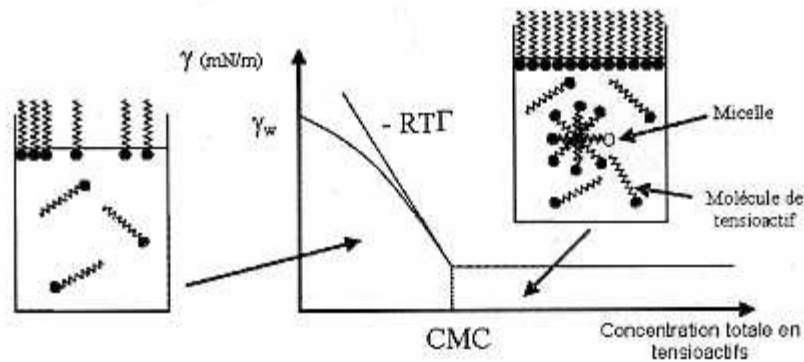


Figure 2 . Tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. (tiré de).

D'autres propriétés de la solution sont affectées par ce phénomène d'agrégation :

- à faible concentration de tensioactifs, la pression osmotique et la conductivité électrique de la solution augmentent à peu près linéairement en fonction de la concentration, et au-delà de la CMC, ces deux propriétés deviennent stables ;
- la détergence d'une solution de tensioactif évolue à peu près de la même façon : elle augmente dans la région de la CMC, puis elle se stabilise au-delà de cette concentration (il ne sert à rien de mettre beaucoup de poudre dans la machine à laver !).

L'équation de Gibbs

La thermodynamique nous permet d'obtenir une relation mathématique entre l'accumulation des espèces à la surface d'un liquide et son effet sur la tension superficielle. En raisonnant sur les

fonctions d'excès, tel G et la composition d'une phase à température constante, nous pouvons démontrer l'équation de la tension de surface de Gibbs :

$$d\gamma = - \Gamma_i \bullet d\mu_i \quad (2)$$

Γ_i = l'excès de surface du composant « i » (mol/m²)
 μ_i = son potentiel chimique.

Supposons qu'il y ait un surfactant, un surfactant « S » par exemple, dans l'eau. Le surfactant s'accumule à la surface de l'eau. Comme l'excès superficielle de l'eau est nul, l'équation de Gibbs se ramène à :

$$d\gamma = - \Gamma_S \bullet d\mu_S \quad (3)$$

En solution diluée

$$d\mu_S = R \bullet T \bullet d \ln c_S \quad (4)$$

$R = 8,314 \text{ J/mol}\bullet\text{K}$
 c_S = la concentration du tensioactif (M)
 T = température (K)

. Il en résulte que :

$$d\gamma = - (RT / c_S) \Gamma_S dc \quad \text{ou} \quad (\delta\gamma / \delta c_S)_T = - RT \Gamma_S / c_S \quad (5)$$

L'équation (5) peut être également réécrite sous formes suivantes :

$$\Gamma_S = - (1 / RT) d\gamma / d \ln c_S \quad (6)$$

La pente du graphique de la tension de surface en fonction du logarithme népérien de la concentration du tensioactif permet donc de calculer l'excès de surface (voir également le graphique 2).

Note : Dans le système SI les unités de Γ sont (**mol / m²**), mais pour faciliter l'interprétation, on l'exprime souvent en **molécules/nm²**.

MÉTHODES DE MESURE

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la tension de surface :

- ascension capillaire ;
- poids de liquide formant un ménisque autour d'une lame (balance de Wilhelmy) ou d'un anneau (balance de Du Nouy) de périmètre défini;
- **poids (ou volume) maximal d'une goutte formée au bout d'un capillaire ;**
- analyse de la forme d'une goutte suspendue au bout d'un capillaire ;
- longueur d'onde d'oscillation d'un jet de liquide sortant d'un orifice elliptique ;
- pression nécessaire pour empêcher un liquide de monter dans un capillaire (ascension capillaire modifiée) ; etc.

Nous ne détaillerons que deux de ces méthodes, nécessaires à la compréhension de l'expérience à effectuer, soit l'ascension capillaire et l'ascension capillaire inversée.

Ascension capillaire

La surface libre d'un liquide au contact d'une paroi est généralement courbe. Ceci est dû à l'existence de forces capillaires. Ces forces expliquent aussi la forme de la surface libre d'un liquide dans un tube, et son ascension dans un capillaire ou solide poreux. Lorsqu'un tube de faible section ($\sim < 3$ mm) est plongé dans un liquide on observe :

- pour un liquide qui mouille, une ascension (Figure 3a, ex. : eau dans un tube de verre) ;
- pour un liquide qui ne mouille pas, une dépression (Figure 2b, ex. : mercure dans un tube de verre).

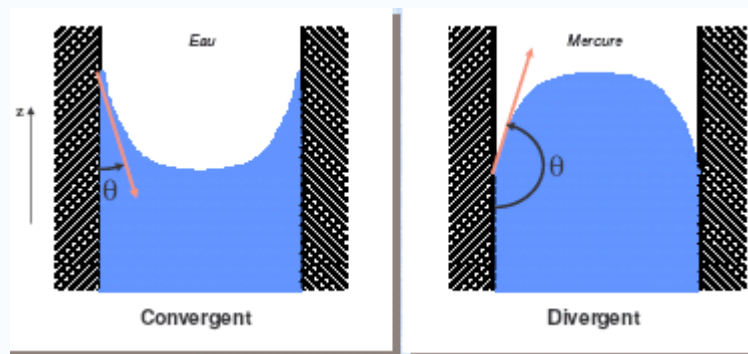


Figure 3. La forme du ménisque formé par l'eau et du mercure dans un capillaire de verre.

Dans le premier cas, le poids de la colonne de liquide dans le tube est équilibré par les forces de tension s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi. Si ce dernier est un cylindre, on a :

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h \rho g \quad (7)$$

r = rayon du capillaire (mm)
 h = hauteur du mouillage (mm)
 ρ = densité (g/mL)
 g = constante gravitationnelle = 9,81 m/s²

D'où, si θ (angle de mouillage) est nul (mouillage parfait) et $r \ll h$; g étant l'accélération gravitationnelle :

$$h = 2\gamma / (r \cdot \rho \cdot g) \quad (8)$$

Voir la signification des variables sur la Figure 3..

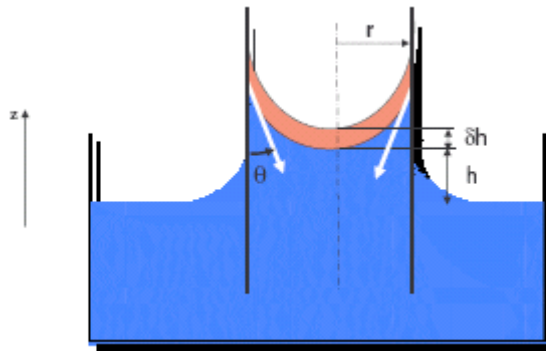


Figure 4. Ascension capillaire avec la description des paramètres.

Cette méthode est très simple et peu coûteuse. Sa précision est cependant limitée dû à la difficulté de lire la différence de niveau des liquides à l'intérieur et à l'extérieur du capillaire.

Ascension capillaire inversée

La méthode utilisée dans cette expérience est une modification (majeure) de l'ascension capillaire. Au lieu de mesurer la hauteur atteinte par la solution dans le capillaire, nous allons mesurer la force (en fait la pression) nécessaire pour empêcher la solution de monter dans le capillaire. Cette méthode est très sensible, précise, et les risques d'obstruction du capillaire ainsi que la contamination sont réduits au minimum.

L'appareil utilisé est illustré à la figure 4 :

- Une pompe à air est connectée sur une valve solénoïde à trois voies. La valve est contrôlée par ordinateur.

- Un capteur différentiel de pression est monté sur le capillaire. Le capteur de pression est constitué de quatre piézorésistances identiques incrustées dans un diaphragme très mince en silicium.
- Une pression appliquée déforme le diaphragme et les résistances changent. Le changement de pression (mécanique) est converti en un changement de résistance (électrique).
- Le capteur de pression est relié à un convertisseur A/D (DAS8-PGA). L'ordinateur lit les données générées par l'A/D. Ces données sont : la pression et le temps (horloge de l'ordinateur).

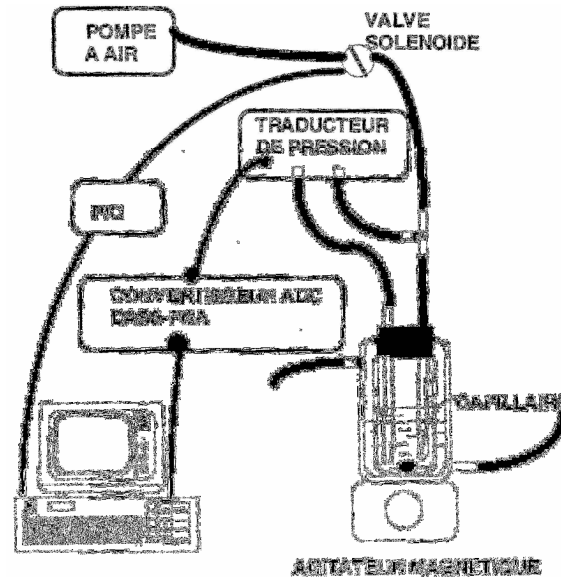


Figure 5. Schéma du montage pour la mesure de la tension de surface par la méthode de l'ascension capillaire inversée.

Les mesures sont faites de la façon suivante :

- Le capillaire est plongé dans la solution dont on veut mesurer la tension de surface.
- L'ordinateur ouvre la valve solénoïde durant un court laps de temps. La légère surpression ainsi produite (l'air de la pompe) dans le capillaire force le liquide hors du capillaire et on voit l'apparition de bulles dans la solution.
- On peut voir alors à l'écran un graphique similaire à celui de la figure 6 ; il montre la variation de la pression dans le capillaire en fonction du temps.

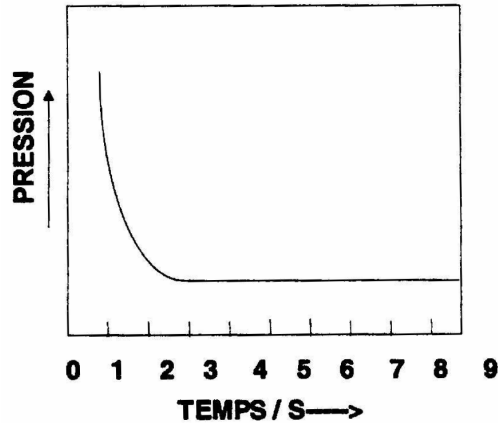


Figure 6. La variation de la pression mesurée dans le capillaire en fonction du temps.

On voit qu'au début la pression descend rapidement à une valeur qui demeure constante par la suite. C'est la valeur de la pression d'équilibre où il n'y a aucun liquide dans le capillaire, seulement l'air. On peut alors réécrire l'équation (8) comme suit :

$$2\gamma/r = \rho g h \quad (9)$$

Le terme γ/r représente une force par unité de surface (N/m^2), soit une pression. Donc :

$$2\gamma/r = P \quad \text{ou} \quad \gamma = rP/2 \quad (10)$$

P est donc la pression exercée par une colonne de liquide résultant de la tension de surface, ou encore la pression qu'il faut exercer pour empêcher un liquide de monter dans un capillaire. Il suffit donc de mesurer la pression d'équilibre pour calculer par la suite la tension de surface de la solution étudiée à condition de connaître le rayon du capillaire utilisé.

Note : Plutôt que P , souvent on utilise ΔP car il s'agit toujours de la différence entre la pression dans le capillaire et la pression barométrique. Le tube de verre connecté de l'autre côté du capteur de pression rend les lectures de pression indépendantes de la hauteur de niveau de liquide dans la cellule et de la pression barométrique.

Consignes pratiques

- Dans cette expérience, il est nécessaire de travailler très proprement afin d'éviter toute contamination des solutions.
- L'équipement doit être nettoyé avec le mélange sulfochromique.
- Puisque que la tension de surface dépend fortement de la température, le système sera maintenu à une température contrôlée à $25^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$.

MANIPULATIONS

- 1) Ouvrir le programme LabView nommé « SURFACE » et le mettre en marche.

- 2) Verser 20 mL (mesurés au cylindre) d'eau désionisée dans la cellule, attendre l'équilibre thermique (10 – 15 min) et noter la pression d'équilibre (l'ordinateur ne l'enregistre pas). Cette mesure vous servira pour l'étalonnage de l'appareil et pour l'estimation de l'erreur sur la pression.
- 3) L'ordinateur prend 600 lectures /sec de la pression pendant le temps affiché à l'écran (que l'on peut contrôler) ; après ce temps la moyenne de la dernière seconde des lectures est affichée en bas de l'écran en dessous du nom « pression actuelle d'équilibre » ; en même temps, la moyenne des dix dernières mesures apparaît un peu plus bas en dessous du nom « pression moyenne d'équilibre des dix dernières acquisitions ».
- 4) Lorsque cette dernière est stable la lecture doit être prise dans le cahier, car l'ordinateur ne l'enregistre pas.
- 5) **UNIQUEMENT** pour l'eau, 30 lectures de la pression actuelle (après stabilisation) doivent être prises et l'écart type calculé représentera l'erreur de la mesure de la pression.
- 6) Vider la cellule, rincer le tout avec un peu de la solution la plus diluée de dodécylsulfate de sodium et ajouter 20 ml de cette solution dans la cellule ; mesurer à nouveau la pression d'équilibre comme décrit dans les points précédents.
- 7) Répéter cette procédure avec toutes les autres solutions fournies par le démonstrateur/démonstratrice (voir feuille de saisie de données).
- 8) Lorsque toutes les mesures sont terminées, laver soigneusement l'équipement et remesurer la pression d'équilibre dans l'eau.

CALCULS

Étalonnage

- À l'aide des données pour l'eau pure et l'équation (10), calculer le rayon « r » du capillaire.
- À 25°C la tension de surface de l'eau pure est de $71.99 \text{ dynes cm}^{-1}$, soit 0.07199 N m^{-1} ; l'écart type étant de $0,05 \text{ dyne*cm}^{-1}$.
- Comme cette technique est indépendante de la densité, aucune correction pour la différence de densité entre l'eau et les solutions n'est nécessaire.

Calculs de la tension de surface des solutions

- 1) Calculer la tension de surface de toutes les solutions en unité SI à l'aide de l'équation (10).
- 2) Porter en graphique les valeurs de γ obtenues en fonction de $\ln c$, trouver la valeur de la CMC et comparer cette valeur avec la valeur obtenue par la conductivité (ou l'inverse, dépendant quelle partie est exécutée en premier).
- 3) Reprendre le même graphique, mais garder seulement les points avant la CMC et déterminer sa pente. La pente de ce graphique permet de calculer Γ , la concentration de surface (en unités de mole*m^{-2}) à l'aide de l'équation (6).

- 4) Exprimer la concentration de surface en molécules par Angstrom carré (molécule/ Å²). Calculer également la surface de section effective par molécule du dodécylsulfate adsorbée en Å².
- 5) Faire le calcul d'erreur du rayon du capillaire et de la tension de surface des solutions seulement.

APPAREILS UTILISÉS

- Cellule avec capillaire
- Bain thermorégulé
- Capteur différentiel de pression type PX170-014DC
- Convertisseur A/D DAS8 PGA
- Pompe à air
- Valve solénoïde
- Ordinateur PC

RÉFÉRENCES

- 1) D.P.Shoemaker, C.W.Garland, J.W.Nibler., « Experiments in Physical Chemistry », Fifth ed., pp.339, 349. McGraw-Hill, New York (1989).
- 2) P.W.Atkins, "Chimie physique", second edition, 1982.
- 3) Site Web, fr.wikipedia.org

ANNEXE.

Mesure de la tension de surface par la méthode de la goutte tombante (tiré de notes de cours de Marc-André Simard)

Pour mesurer la tension de surface, nous allons utiliser une méthode simple : mesure de la masse maximale d'une goutte suspendue au bout d'un capillaire.

C'est la force de tension de surface ($2\pi r\gamma$) qui retient une goutte au bout d'un capillaire. À cette force s'oppose la force gravitationnelle, le poids de la goutte (mg). Lorsque la force gravitationnelle dépasse la force de tension de surface, la goutte tombe.

$$mg = 2\pi r\gamma \quad (1)$$

La masse de la goutte qui se détache du capillaire dépend donc de la tension de surface. Plus la tension de surface est élevée, plus la goutte formée sera grosse avant qu'elle ne tombe. La mesure de la masse d'une goutte permet donc de déterminer la tension de surface du liquide qui

forme cette goutte. Le plus souvent, pour déterminer la tension de surface, on ne mesure pas le rayon du capillaire, mais on compare la masse de la goutte de liquide à celle d'une goutte de solvant pur.

$$\frac{m_2 g}{m_1 g} = \frac{2\pi r \gamma_2}{2\pi r \gamma_1} \Rightarrow \frac{m_2}{m_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (2)$$

Manipulations

Les gouttes sont formées au bout d'une burette. Fixez la burette à l'aide d'une pince pour qu'elle soit toujours dans la même position (verticale) et pour qu'elle subisse le moins de vibrations possible. Pour déterminer la tension de surface, on forme lentement un nombre précis de gouttes (ex. : 20 gouttes) que l'on recueille dans une petite bouteille, et on détermine la masse par pesée sur une balance analytique. Pour toutes les solutions, on pèse le même nombre de gouttes.

Nous allons mesurer la tension de surface d'un nettoyeur d'usage domestique à sa concentration normale d'utilisation (ex. : savon à vaisselle, M. Net, etc), de façon à montrer que ce genre de produits abaissent la tension de surface de l'eau, ce qui favorise le nettoyage.

- Préparer 500 mL de solution mère 0,10 M en SDS, puis préparer par dilution 100 mL de chacune des solutions suivantes : 3×10^{-2} M; 1×10^{-2} M; 3×10^{-3} M; 1×10^{-3} M; 3×10^{-4} M et 1×10^{-4} M.

Note : Les résultats seront portés en fonction du logarithme de la concentration, c'est pour cette raison qu'une dilution d'un facteur ~ 3 est souhaitable : les points seront plus également espacés sur le graphique.

- Pesez une bouteille vide munie d'un bouchon.
- En commençant avec l'eau, remplir la burette et recueillir un nombre déterminé de gouttes dans la bouteille; fermez la bouteille et déterminez sa masse.
- Faites la même chose pour les solutions de SDS en commençant avec la plus diluée. Rincez à quelques reprises la burette avec la nouvelle solution avant chaque mesure. Vous n'avez pas à vider la bouteille entre chaque mesure, mais vous pouvez tarer entre les mesures..

Traitement des données

- En considérant que la tension de surface de l'eau est 72×10^{-3} N/m (à 25°C), déterminez la tension de surface des solutions en faisant la proportion de la masse de solution par rapport à la masse de l'eau pure (équation 2).
- Portez en graphique la tension de surface des solutions de SDS en fonction du logarithme de la concentration.
- Déterminez la concentration micellaire critique du produit, c'est-à-dire la concentration à laquelle une cassure apparaît sur la courbe de tension de surface (aux faibles valeurs de tension de surface).

Discussion

- Comparez la CMC du SDS déterminée expérimentalement par les deux méthodes ainsi que avec la valeur acceptée dans la littérature.
- Discutez de la qualité de vos résultats (linéarité, etc.).