



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Chimie des Surfaces et Catalyse

Cours

3^{ème} Année Licence (L3)

Le Chargé des cours
Professeur Nacer BEZZI

Chapitre 1: Introduction aux phénomènes de surface

Qu'est-ce qu'un phénomène de surface ?

- Phénomènes physiques qui apparaissent à la surface de séparation entre deux phases: Interface (liquide - gaz, liquide - liquide, liquide - solide).
- Ces phénomènes sont dus aux *forces intermoléculaires* qui ne sont plus également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide.
- Ils se rencontrent dans divers domaines de la chimie ou de la physico-chimie: *catalyse, électrochimie, échanges d'ions, etc.*
- L'étude des phénomènes de surface est appliquée à de larges domaines industriels : Pétrolière (les boues de forage (stabilité des terrains) ; la production (l'efficacité des tensio-actifs) ; le raffinage (les extractions fluide-fluide) ; la lubrification (activité des additifs) - Alimentaire (émulsions (suspensions de gouttes d'un liquide au sein d'un autre liquide) dans la présentation des produits - Métallurgique (agents moussants permettant de séparer des minerais) - Agricole (pour générer des produits qui vont empêcher, durant le stockage, l'engrais en granulés de faire s'agglomérer en mottes - colles, peintures et vernis (étalement des liquides qui tout en conservant une viscosité adaptée (phénomènes d'adhésion).

Origine des phénomènes de surface ?

Les phénomènes de surface prennent leur origine dans les interactions moléculaires (Figure.1) :

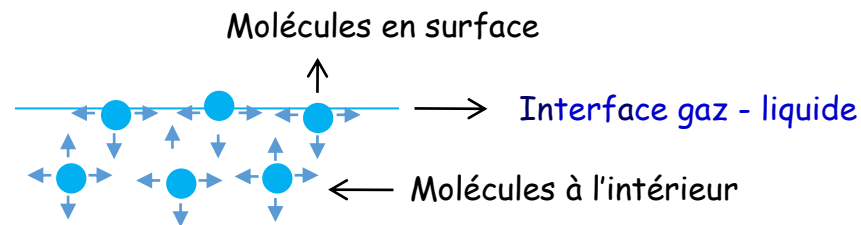


Figure.1. Forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide près de la surface et à l'intérieur.

- A l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules environnantes : attraction symétrique.
- Au contraire les molécules en surface sont soumises à une action asymétrique. Elles sont plus attirées vers l'intérieur du liquide que vers l'extérieur. Il en résulte pour la surface du liquide une tendance à se restreindre.
- En conséquence : la surface de liquide a tendance à se contracter (devenir aussi petite que possible). Ce qui explique la forme sphérique des gouttes d'un liquide libre de toutes contraintes extérieures.

Exemple

Montrer qu'une goutte d'eau occupe ou prend une forme sphérique et non cubique ou cylindrique. Le volume de ces trois formes est $V = 1 \text{ cm}^3$.

- Cube : $S = 6 \cdot a^2 = 6 \text{ cm}^2 \Rightarrow S/V = 6 \text{ cm}^{-1}$
- Sphère : $S = 4\pi r^2 \Rightarrow S/V = 4,83 \text{ cm}^{-1}$
- Cylindre : $S/V = 5,5 \text{ cm}^{-1}$

Surface d'une sphère < Surface d'un cylindre < Surface d'un cube

⇒ La goutte d'eau à une forme sphérique

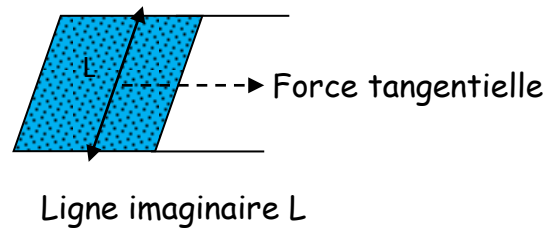
Seules quelques couches moléculaires superficielles jouent un rôle en physico-chimie des surfaces. Cette épaisseur ne dépasse pas 20 \AA , soit 4 à 5 couches moléculaires.

Lorsque les deux phases en contact sont fluides, les molécules sont mobiles, le temps de vie d'une molécule d'eau en surface est de $1 \mu\text{s}$.

1. Tension superficielle

Une tension superficielle est une force qui s'oppose à l'accroissement de la surface d'une phase donnée. Il faut donc fournir un travail contre cette force pour ramener un nombre suffisant de molécules de l'intérieur du liquide vers le dessus et par la suite augmenter la surface d'une unité.

La tension superficielle est numériquement égale à une force tangentielle à la surface F qui agit perpendiculairement à une ligne imaginaire de longueur unité L contenue dans le plan de la surface.

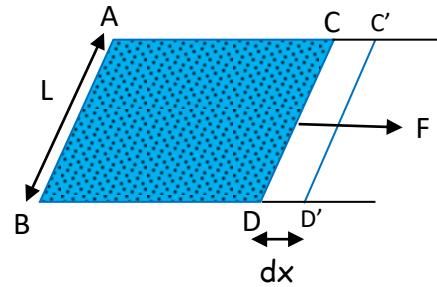


Désignée par le symbole γ la tension superficielle est donnée par la relation : $\gamma = \frac{F}{L}$

$$\gamma = \frac{F}{L}$$

Exemple

Considérons une lame mince de liquide « eau savonneuse » formée dans un fin cadre métallique ABCD dont l'un des côtés CD de longueur L est mobile sans frottements.



Etirage d'une lame liquide

La surface de la lame a tendance à se rétracter, si on veut l'augmenter réversiblement (lentement), il faut appliquer une force de traction F sur CD répartie sur la longueur 2L (la surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est 2L).

La tension superficielle est alors $\gamma = \frac{F}{2L}$

Pour déplacer le côté CD d'une longueur dx, il faut fournir le travail dW : $dW = F \cdot dx$

Ce déplacement correspond à un accroissement de la surface dA du liquide : $dA = 2L \cdot dx$

Le travail fourni par unité de surface est : $dW = F \cdot dx = \gamma 2L dx = \gamma dA \Rightarrow \frac{dW}{dA} = \gamma = \frac{F}{2L}$

Unité de la tension superficielle

γ	MKSA	CGS
$\frac{dW}{dA}$	J/m ²	erg/cm ²
$\frac{F}{2L}$	N/m	dyne/cm

Exemples : Tension superficielle de certains liquides à 20°C

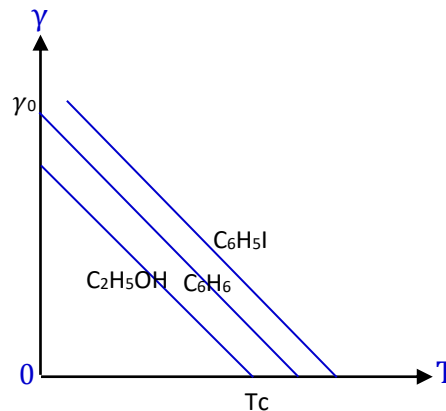
Liquide	γ (dyne/cm)
BCl ₃	16,7
C ₂ H ₅ OH	22,3
C ₆ H ₁₂	26,54
H ₂ O	72,8
Hg	471,6

La tension superficielle dépend essentiellement de : la polarité, du volume molaire et l'aptitude de former des liaisons hydrogène.

2. Variation de la tension superficielle avec la température

Lorsqu'on augmente la température, en chauffant un liquide par exemple, on a tendance à le dilater et donc à réduire les forces d'attraction mutuelles de ses molécules et par conséquent réduire sa tension superficielle. La tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

L'expérience a montré que la tension superficielle varie d'une manière à peu près linéaire avec la température, notamment dans une gamme assez restreinte (de 0 à T_c).



Variation de la tension superficielle en fonction de la température

D'après cette linéarité on peut écrire :

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - bT), \text{ comme } Y = Ax + B$$

Comme γ s'annule pour une température critique T_c (au-delà il y a une seule phase gaz) :

$$T = T_c, \gamma = 0 \text{ et } T = 0, \gamma = \gamma_0$$

$$\Rightarrow \gamma_{T_c} = \gamma_0 (1 - bT_c) = 0 \Rightarrow b = 1/T_c$$

On obtient alors l'équation empirique d'Eötvös : $\gamma_T = \gamma_0 (1 - T/T_c)$

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - T/T_c) \text{ Equation d'Eötvös}$$

3. Variation de la tension superficielle avec la pression

Quand on augmente la pression d'un gaz on condense la phase gazeuse ce qui implique l'augmentation des forces d'attraction entre le gaz et le liquide \Rightarrow augmentation de la surface du liquide \Rightarrow diminution de la tension superficielle.

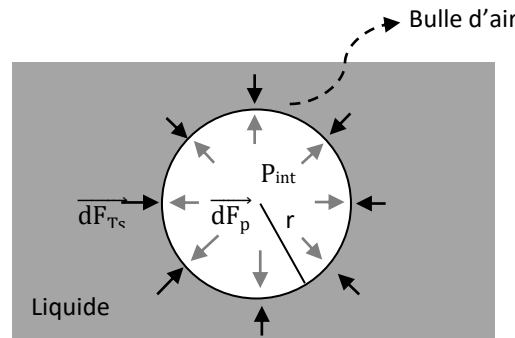
4. Propriétés des interfaces courbes

En général, dans beaucoup d'interfaces « liquide - gaz » rencontrées se présentent sous des formes courbes (émulsions, bulles d'air,...). Dans ces cas les propriétés interfaciales provoquent une différence de pression de part et d'autre de l'interface. Ce phénomène correspond à la loi de Laplace.

Selon cette loi si l'interface entre deux fluides en équilibre est courbe la pression est plus forte à l'intérieur qu'à l'extérieur.

Exemple

Supposons que l'on souffle à l'aide d'une micropipette au sein d'un liquide quelconque une bulle d'air :



Bulle d'air en équilibre avec un liquide.

Comme le système évolue de façon que la surface de l'interface diminue pour minimiser l'énergie de surface (γ). Simultanément le volume diminue de sorte que la pression P à l'intérieur de la bulle augmente, provoquant une compression qui rentre en compétition avec la diminution de la surface. Lorsque l'équilibre est atteint la bulle a un rayon r et il existe une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle ΔP appelée différence de pression de Laplace. Si l'on diminue alors de dV le volume de la bulle, le travail contre les forces de pression qui en résulte sera $\Delta P dV$ qui sera exactement compensé par la diminution correspondante de l'énergie de surface (travail de tension superficielle) γdA soit à l'équilibre :

$$dW_p = dW_{TS} \Rightarrow \Delta P dV = \gamma dA$$

Ce qui s'exprime en fonction de r :

$$\text{Le volume d'une sphère } V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$\text{La surface d'une sphère } A = 4 \pi r^2 \Rightarrow dA = 2.4\pi r dr$$

$$\Rightarrow \Delta P 4\pi r^2 dr = \gamma 2.4\pi r dr$$

$$\Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \text{ (loi de Laplace)}$$

Remarque

Dans le cas d'une goutte sphérique de rayon r , le même raisonnement conduit à la surpression $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$.

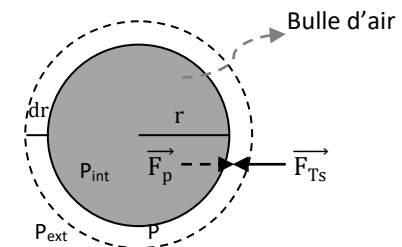
Considérons une bulle d'air de rayon r recouverte d'un film d'eau savonneuse d'épaisseur dr

dr : épaisseur du film

P_{ext} : pression du gaz à l'extérieur

P_{int} : pression du gaz à l'intérieur

P : pression du liquide



Bulle d'air recouverte d'un film d'eau savonneuse.

Appliquons l'équation de Laplace aux deux interfaces :

- Interface interne (G-L) : $P_{int} - P = \frac{2\gamma}{r}$
- Interface externe (L-G) : $P - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r+dr} \approx \frac{2\gamma}{r}$ (on néglige dr devant r)

$$\Rightarrow P_{int} - P_{ext} = \frac{4\gamma}{r} \Rightarrow \Delta P = \frac{4\gamma}{r}$$

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r} \text{ (loi de Laplace)}$$

Pour une géométrie quelconque il est toujours possible de trouver deux rayons de courbures principaux :

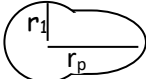
On montre que :

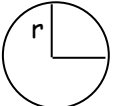
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right); r_1 \text{ et } r_2 \text{ sont des rayons de courbures principaux.}$$

Exemples

- cas d'un vaisseau sanguin : 

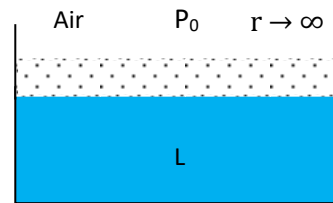
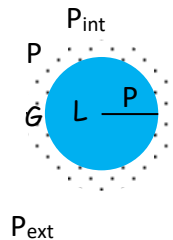
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right); \frac{1}{r_2} \text{ est négligeable devant } \frac{1}{r_1} \Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{r_1}$$

- Cas d'une ellipse : $\Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{r_1}$ 

- Cas d'une sphère :  $r_1 = r_2 = r \Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{r}$

5. La loi de Kelvin

Il est bien connu que la pression de vapeur saturante P de fines gouttelettes d'un liquide (brouillard) est supérieure à la pression de vapeur P_0 au contact d'une surface plane. Cet accroissement de P lorsque le rayon décroît explique que les petites gouttes tendent à distiller sur les grosses.



En exprimant la condition d'équilibre $L \rightleftharpoons V$ d'une goutte liquide avec sa vapeur on peut donner la relation entre P et P_0 (loi de kelvin).

La condition d'équilibre s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques à T constante :

$$\mu_L(P_L, T) = \mu_V(P_V, T) ; \mu_i = (\partial G / \partial n_i) n_i = g_i$$

Pour rappel un potentiel chimique est défini par : $\mu_L = (\partial G / \partial n_L) n_L$ et $\mu_V = (\partial G / \partial n_V) n_V$

Avec n_V et n_L nombres de moles de la vapeur et de liquide respectivement.

La variation élémentaire des potentiels chimiques (à T constante) entre deux positions d'équilibre s'écrit :

$$d\mu_L = d\mu_V$$

Comme $\mu = g = h - Ts \Rightarrow d\mu = d(h - Ts)$; $h = u + PV$

$$\Rightarrow d\mu = dg = vdp - sdT \Rightarrow d\mu_L = v_L dp_L - s_L dT$$

$$\text{On a } d\mu_L = d\mu_V$$

$$\Rightarrow d\mu_V = v_V dp_V - s_V dT$$

$$\text{à T constante : } v_L dp_L = v_V dp_V$$

v_L et v_V sont des volumes molaires à l'état liquide et vapeur respectivement.

D'après l'équation de Laplace :

$$P_L = P_V + \frac{2\gamma}{r}$$

$$\Rightarrow dP_L = dP_V - \frac{2\gamma}{r^2} dr \Rightarrow dP_L - dP_V = -\frac{2\gamma}{r^2} dr$$

$$\text{Comme } dP_L = \frac{v_V dp_V}{v_L}$$

$$\Rightarrow \frac{v_V dp_V}{v_L} - dP_V = -\frac{2\gamma}{r^2} dr$$

$$\Rightarrow \left(\frac{v_V - v_L}{v_L}\right) dP_V = -\frac{2\gamma}{r^2} dr$$

Sachant que $v_v \gg v_L$, on néglige alors v_L devant v_v

$$\Rightarrow v_v dP_v = -\frac{2\gamma}{r^2} v_L dr$$

Si on assimile la vapeur à un gaz parfait :

$$v_v = \frac{RT}{P_v} \text{ et on a } v_L = \frac{M}{\rho_L}$$

Avec ρ_L : masse volumique du liquide et M : masse molaire du liquide

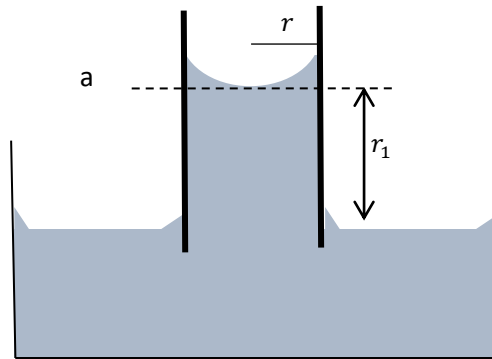
On pose $P_v = P$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{2\gamma M}{\rho_L RT} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma M}{\rho_L RT r}$$

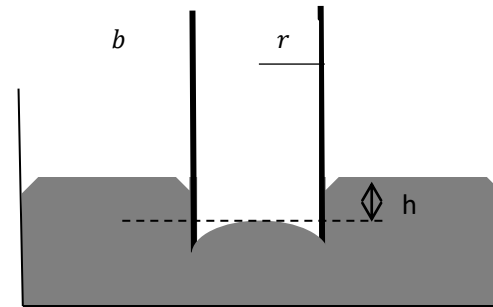
6. La loi de Jurin : Ascension capillaire

Lorsqu'on plonge un tube capillaire dans un liquide, on constate, dans le tube le liquide n'est pas à la même hauteur qu'à l'extérieur.

- L'eau par exemple monte dans le tube en verre malgré la pesanteur jusqu'à une hauteur h (figure 1a).
- Dans le cas du mercure on constate l'effet inverse. Le niveau du mercure baisse dans un tube capillaire en verre (figure 1b).



Ascension capillaire



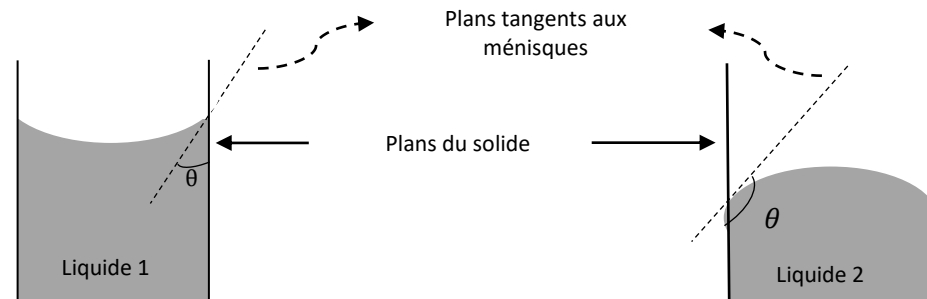
Dépression capillaire

Ce phénomène (ascension et dépression) peut se déduire de la loi de Laplace, de l'angle de contact θ (ou angle de mouillage) des liquides dans les capillaires et du principe de l'hydrostatique.

Angle de contact θ :

L'angle de contact θ est l'angle que fait le plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide.

Exemple : Forme du liquide selon l'angle θ



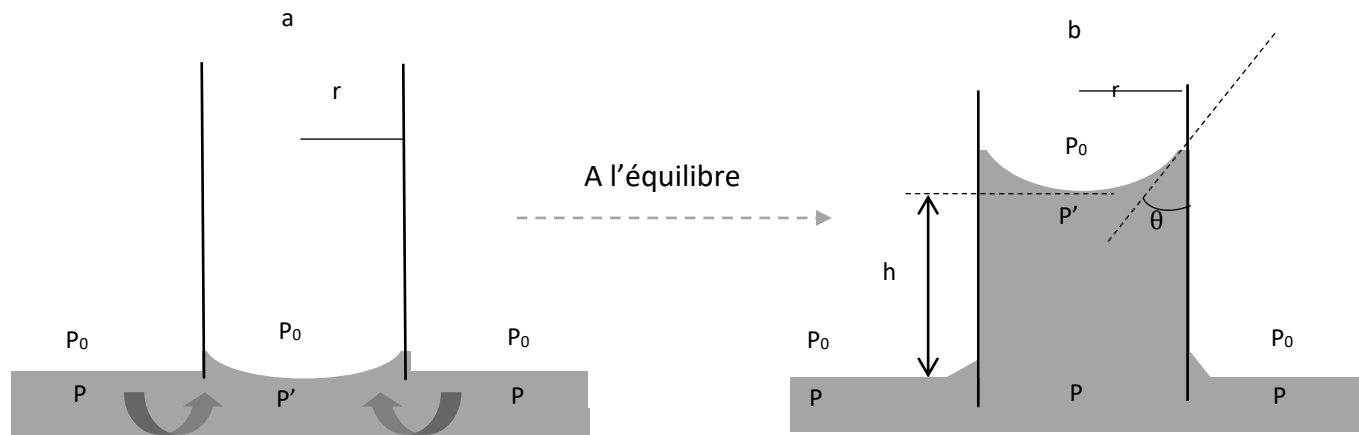
Le liquide pour lequel $\theta < 90^\circ$ monte dans un tube capillaire (liquide 1).

Exemple : l'eau sur le verre où $\theta \approx 0$ (on parle de mouillage parfait).

- Le liquide pour lequel $\theta > 90^\circ$ descend dans un tube capillaire (liquide 2).

Exemple : le mercure sur le verre où $\theta \approx 140^\circ$.

Considérons l'ascension de l'eau dans un tube capillaire en verre de rayon r . La hauteur de l'ascension vaut h et l'angle de contact ≈ 0



- A l'extérieur du tube la surface est plane : $P_0 = P$
- A l'intérieur la surface est courbe : $P_0 - P' = \frac{2\gamma}{r}$

L'excès de pression extérieure (position a) pousse le liquide vers le haut jusqu'à ce que l'équilibre hydrostatique soit atteint (position b).

A l'équilibre hydrostatique (position b) on a :

Dans la Phase liquide : $P = P' + \rho g h$ (Principe hydrostatique)

$$P = P_0 - \frac{2\gamma}{r} + \rho g h$$

$$\text{Comme } P = P_0 \Rightarrow -\frac{2\gamma}{r} + \rho g h = 0 \Rightarrow h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

Avec : γ (tension superficielle du liquide) ; ρ (masse volumique) ;
 h (hauteur du tube capillaire) ; r (rayon du tube).

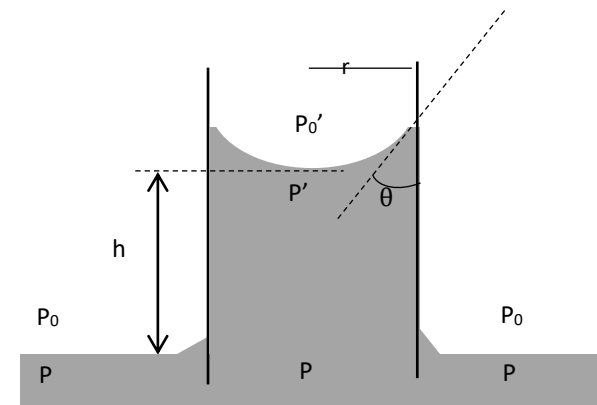
En tenant compte de la masse volumique ρ_0 du gaz ambiant on aura :

- Dans la phase gazeuse : $P_0 = P'_0 + \rho_0 g h$
- Dans la phase liquide : $P = P' + \rho g h$

Comme $P = P_0$

$$P'_0 + \rho_0 g h = P' + \rho g h \Rightarrow P'_0 - P' = (\rho - \rho_0) g h = \frac{2\gamma}{r}$$

$$\Rightarrow h = \frac{2\gamma}{(\rho - \rho_0) g r}$$



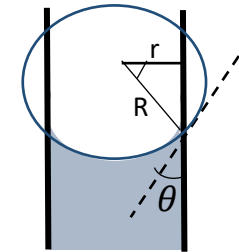
Cas de l'ascension d'un liquide dans un tube capillaire de rayon r et formant un angle de contact $\theta \neq 0$.

$$\Delta P = P'_0 - P' = \frac{2\gamma}{R} \text{ (R rayon de la bulle)}$$

L'équilibre hydrostatique précédent devient :

$$P'_0 - P' = (\rho - \rho_0) g h = \frac{2\gamma}{R} ; \text{ sachant que } \cos \theta = \frac{r}{R} \Rightarrow R = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$\Rightarrow h = \frac{2\gamma \cos \theta}{(\rho - \rho_0) g r}$$



Cette relation est générale pour toute valeur de θ :

Exemple

- Si $\theta = 90^\circ \Rightarrow h = 0 \Rightarrow$ pas d'ascension et pas de dépression. Cas du système Eau - Argent.
- Si $\theta > 90^\circ \Rightarrow h < 0 \Rightarrow$ dépression du liquide. Cas du système Mercure - Verre.
- Si $\theta < 90^\circ \Rightarrow h > 0 \Rightarrow$ ascension du liquide. Cas du système Eau - Verre.

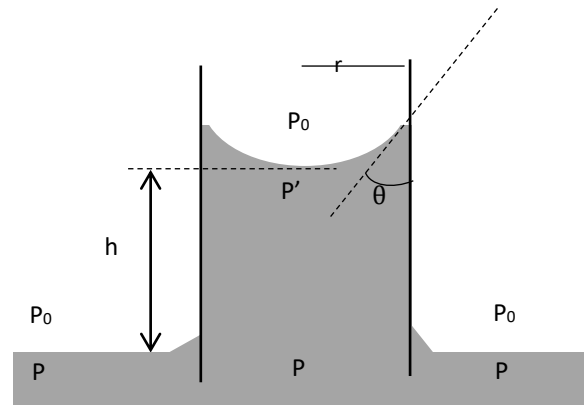
II. Méthodes de mesure de la tension superficielle

II.1. Méthode du tube capillaire

A chaque liquide correspond une hauteur h d'ascension ou de dépression dans le tube. On peut alors étalonner le tube en tension superficielle.

En utilisant la loi de Jurin on peut déterminer la tension superficielle d'un liquide donné.

Dans le cas d'un liquide qui mouille parfaitement le tube ($\theta \approx 0$) et en négligeant la densité du gaz ambiant on aura :



Avec : γ (tension superficielle du liquide) ; ρ (masse volumique) ;
 h (hauteur du tube capillaire) ; r (rayon du tube) ; g (pesanteur).

II.2. Méthode de pression maximale de bulle

Le soufflage des bulles fournit un second procédé commode de mesure de la tension superficielle. Il s'agit de mesurer la pression à exercer pour former une bulle de gaz à l'extrémité d'un tube capillaire plongé dans un liquide sur une hauteur h .

La pression maximale à laquelle sera soumise la bulle sera celle correspondant au rayon maximum (celui du tube). La pression appliquée P_{\max} , mesurée à l'aide d'un dispositif manométrique convenable, est équilibrée par la loi de Laplace ($\frac{2\gamma}{r}$) et la pression hydrostatique ($(\rho - \rho_0) g h$).

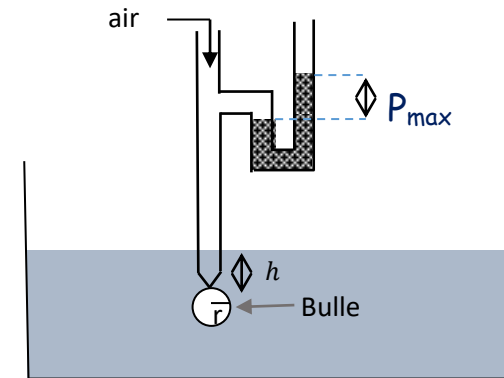
$$\text{D'où : } P_{\max} = \frac{2\gamma}{r} + (\rho - \rho_0) g h$$

Démonstration :

- Dans la phase liquide : $P_{\text{ext}} = \rho g h$
- Dans la phase gaz : $P_{\text{int}} = P_{\max} + \rho_0 g h$

$$\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} = P_{\max} + \rho_0 g h - \rho g h$$

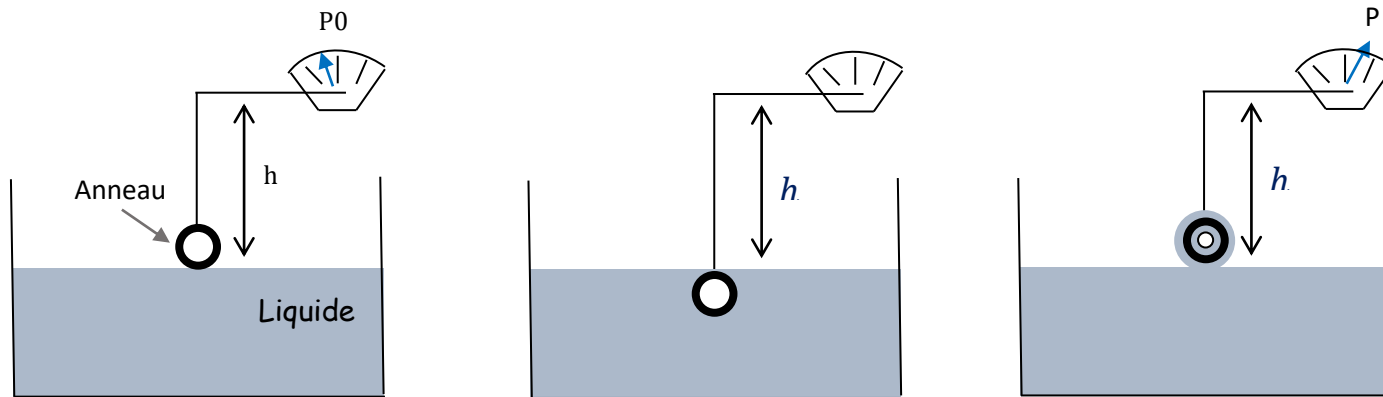
$$\Rightarrow P_{\max} = \frac{2\gamma}{r} + (\rho - \rho_0) g h$$



II.3. Méthode de tensiomètre de Leconte de Nouy

Cette méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un corps solide (anneau, étrier, lame, ..) immergé dans un liquide.

Considérons un anneau de diamètre D fixé à une balance de torsion (non élastique). On mesure la force nécessaire pour séparer cet anneau du liquide. La tension superficielle agit sur toute la circonférence est la nouvelle surface qui se forme possède deux cotés (surfaces des ménisques interne et externe).



Au moment de la rupture le poids du liquide soulevé sur les deux faces mouillées de la même façon est égal au produit de la tension superficielle par deux fois le périmètre de l'anneau (présence de deux faces).

On a alors l'équilibre des deux forces : la force du poids ($F_p = mg$) et la force de la tension superficielle ($F_{TS} = \gamma 2L$) : $mg = \gamma 2L$

L : périmètre de l'anneau = πD ; m : masse d'eau soulevée par l'anneau.

II.4. Méthode de stalagmométrie : méthode des gouttes (loi de Tate)

Selon cette loi, la masse des gouttes issues du tube capillaire d'un compte gouttes est proportionnelle à la tension superficielle : $m = \text{constante} \cdot \gamma$

Les forces qui s'appliquent sur la goutte sont :

- La force de son poids : $F_P = mg$
- La force due à la tension superficielle : $F_{TS} = 2\pi r\gamma$

A l'équilibre la force du poids d'une goutte est égale à la force de la tension superficielle qui s'exerce sur le périmètre du tube capillaire :

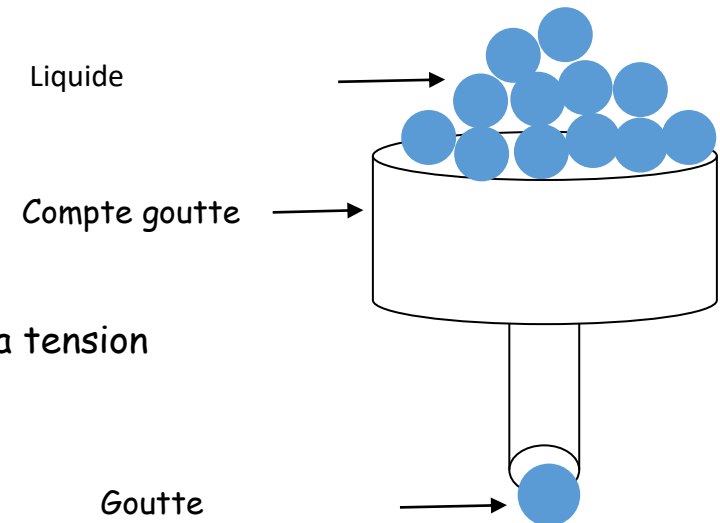
$$\Rightarrow mg = kL\gamma = 2k\pi r\gamma$$

On déduit alors la relation donnant la tension superficielle :

$$\gamma = \frac{mg}{2k\pi r}$$

r : rayon du tube ou rayon de la goutte ; m : masse d'une goutte ; g : accélération de la pesanteur

γ : tension superficielle du liquide ; k : constante de correction caractéristique du tube capillaire



Cette méthode est appliquée pour déterminer la tension superficielle d'un liquide L_2 de tension superficielle γ_2 connaissant la tension superficielle γ_1 d'un liquide L_1 .

En utilisant le même tube capillaire pour les deux liquides, on obtient la relation :

$$\gamma_2 = \gamma_1 \frac{m_2}{m_1}$$

m_1 et m_2 masses des gouttes des deux liquides respectifs.