

- I- Surface des solutions.
- II- Concentration superficielle et Isotherme de Gibbs.
- III- Mesure de L'aire moléculaire.
- IV- Comportement de la couche adsorbée.

I-Solution

L'interface entre deux milieux pourrait être assimilée à la surface de séparation au sens géométrique. Cette interface a une épaisseur de l'ordre du nanomètre, soit quelques diamètres moléculaires., la zone hachurée sur la figure 1, représente une interface. Elle a des propriétés physiques qui diffèrent de celles des deux milieux qu'elle sépare.

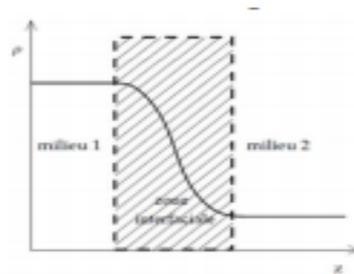


Figure 1 : Variation de la densité au passage d'un milieu 1 à un milieu 2. La variation à lieu sur une épaisseur finie dans la zone interfaciale.

Gibbs a proposé un modèle thermodynamique, permettant de définir l'interface. Il s'agit de considérer que le système est formé de trois parties : les deux milieux et l'interface. Toutes les variables thermodynamiques extensives caractérisant le système peuvent alors s'écrire en faisant apparaître un terme lié à l'interface. Ces propriétés sont appelées quantités de surface ou quantités d'excès. Désormais, on emploiera le terme "surface" en tant que synonyme d'interface. Par exemple, la quantité d'une substance n_s , en moles, à l'interface s'écrit :

$$n^s = n - n_1 - n_2 \tag{1}$$

Où n est la quantité totale de la substance considérée, n_1 et n_2 les quantités dans les milieux 1 et 2. La concentration surfacique ou excès de surface ou encore concentration superficielle :

Γ représente un nombre de moles par unité de surface, Γ s'écrit alors :

$$\Gamma = \frac{n^s}{A} \quad (2)$$

Avec A l'aire de la surface. La figure 1 met en évidence, en présentant l'exemple de la densité, la variation des grandeurs thermodynamiques avec la position z. Nous verrons plus loin que l'approche de Gibbs permet de fixer la position de l'interface. Il devient alors possible de caractériser la surface par des grandeurs physiques quantifiables et mesurables.

II. Concentration superficielle et Isotherme de Gibbs

La tension de surface peut être reliée au potentiel chimique par l'équation dite de Gibbs. Pour cela, nous allons commencer par fixer la position de l'interface dans la zone interfaciale grâce à un critère proposé par Gibbs.

L'indice « s », se rapporte aux grandeurs de surface, et les indices 1 et 2 aux deux phases séparées par cette surface. On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre G du système total.

Avec :

$$\begin{cases} G = G^1 + G^2 + G^s \\ V = V^1 + V^2 \\ n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^s \end{cases} \quad (3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (4)$$

V désigne le volume, P la pression, S l'entropie, T la température, A l'aire de la surface, μ le potentiel chimique, n le nombre de molécules et l'indice i se rapporte au constituant i. On en déduit :

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (5)$$

A température et potentiels chimiques constants, l'intégration de cette expression conduit à :

$$G^s = \sum_i \mu_i n_i^s \quad (6)$$

En différentiant (6) et en soustrayant (5), on aboutit à la relation de Gibbs-Duhem,

$$0 = -S^s dT + A d\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (7)$$

qui permet d'écrire, à température constante :

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^s}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (8)$$

Exemple : Prenons le cas d'un tensioactif non-ionique pur en solution. Donc on a une solution de tensioactifs non-ioniques (espèce 2) dans l'eau pure (espèce 1).

L'isotherme d'adsorption (8) se réécrit simplement sous la forme :

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (9)$$

Si on choisit de localiser l'interface à la hauteur z_{int} (Figure 2) telle que Γ_1 de l'eau = 0 (c'est le cas où il y aura beaucoup plus de molécules de soluté (n_2) que celles de solvant (n_1), soit $n_2 \gg n_1$).

Autrement dit, on suppose que l'adsorption fait que seul le soluté se concentre en surface, à l'exclusion du solvant, il vient que $n_1 = 0$,

Donc :

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (10)$$

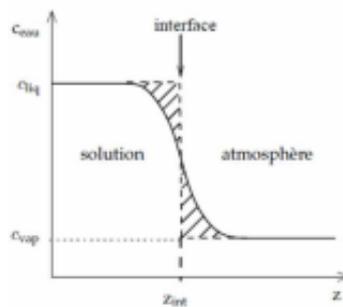


Figure 2 : Localisation de l'interface selon Gibbs.

Enfin, en utilisant l'expression du potentiel chimique :

Pour des solutions diluées :

$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln c_2$$

(10)

En substituant, on obtient l'équation de Gibbs sous la forme :

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2} \quad (11)$$

Cette Expression est celle de l'isotherme de Gibbs–Duhem. Elle s'écrit encore de la façon suivante et qui est la forme la plus utilisée :

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad (12)$$

La mesure expérimentale de la tension de surface d'un liquide en fonction de la concentration en soluté à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface Γ présent à la surface liquide.

L'équation 12, permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure 3).

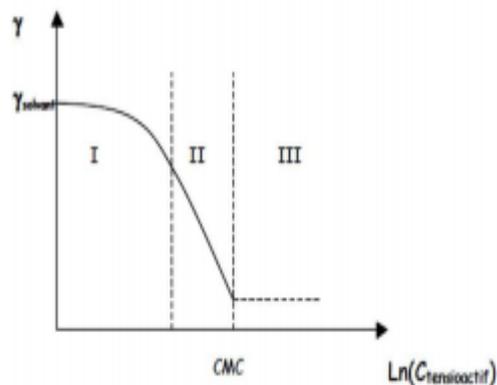


Figure 3 : Courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique

Zone I : $d\gamma/d \ln C_{TA}$ diminue donc l'excès de surface du tensioactif (TA), $\square TA$, augmente avec la concentration en tensioactifs.

Zone II: $d\gamma/d\ln C_{TA}$ est constante, la quantité de tension actif adsorbés ne varie donc plus et la la surface est saturée de tensioactifs. L'abaissement de la tension de surface traduit uniquement la variation du potentiel chimique

$$\mu_{TA} = kT \ln C_{TA} .$$

Zone III, la tension de surface est constante, donc $d\gamma/d\ln C_{TA} = 0$. L'équation de Gibbs perd son sens, Γ_{TA} n'est pas nul et l'interface est toujours saturée de tensioactifs. Dans cette région, toutes les molécules de tensioactifs ajoutées sont utilisées pour former des micelles en volume. Au-delà de cette concentration seuil, appelée concentration micellaire critique, la tension de surface reste constante.

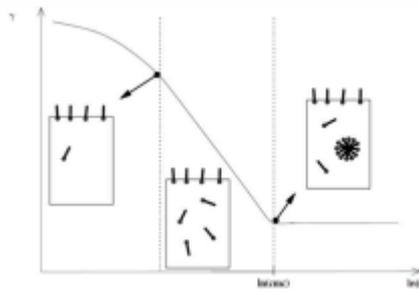


Figure 4 : Evolution de $d\gamma/d\ln C_{TA}$ et formation de micelle

Pour conclure, La concentration d'excès de surface Γ représente une quantité algébrique i qui peut être positive ou négative. Par exemple, Γ est négative pour les électrolytes communs comme le NaCl à l'interface air-eau ce qui signifie que la concentration en ions à la surface est inférieure à celle dans le massique. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs, Γ est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massique.

En supposant le cas d'un tensioactif dans l'eau. On retrouve quantitativement la variation de la densité surfacique de tensioactif. A faible concentration, la tension de surface décroît à cause de l'adsorption des tensioactifs à la surface ($d\gamma/d\ln C_{TA} < 0$ diminue car $\Gamma_{TA} > 0$ augmente). Quand la surface est saturée, ($\Gamma_{TA} = \text{constante}$), la dérivée $d\gamma/d\ln C_{TA}$ est constante et la diminution de tension de surface est due à l'augmentation de la concentration en volume. Cette équation ne s'applique pas aux substances dont l'adsorption est irréversible, comme les polymères.

III- Aire moléculaire et comportement de la couche adsorbée

III-1-Solutions diluées

L'aire moléculaire est la surface occupée par une mole de soluté.

TRAUBE en remarquant que l'évolution de γ à de faibles concentrations en soluté, en fonction de sa concentration restait constante. Il a par conséquent, proposé la formule empirique suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \quad (13)$$

Avec γ : Tension superficielle du solvant (eau)

B : pente de la droite, Constante caractéristique du soluté

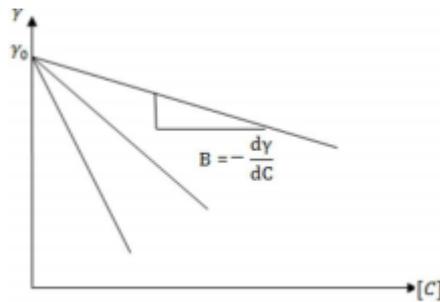


Figure 4 : Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées

La combinaison de l'équation de TRAUBE et GIBBS – DUHEM conduit après différentiation de l'équation (13) à

$$\frac{d\gamma}{dc} = -B$$

En l'injectant dans l'équation 12, on obtient :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{cB}{RT}$$

Or, d'après I.34 :

$$B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{c}$$

Ce qui donne :

$$\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

Puisque, $\Gamma = n/A$, la concentration superficielle peut être écrite $\Gamma = n/A$ où A est l'aire (surface) occupée par une mole de soluté d'où

$$A(\gamma_0 - \gamma) = RT$$

Cette relation est du même type que celle des gaz parfaits, par analogie le terme $(\gamma_0 - \gamma)$ est appelé: pression superficielle π en erg/cm^2 , pour n moles l'équation s'écrit :

$$A(\gamma_0 - \gamma) = \pi A = nRT$$

Donc les molécules de soluté absorbées à la surface se suggèrent comme un gaz à deux dimensions.

On voit à partir de $\Gamma = f(C)$ (Figure 5) que la lorsque la concentration de la solution augmente, la valeur de Γ augmente pour attendre un palier : Γ_{max}

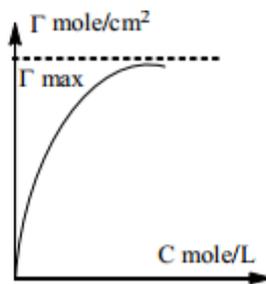


Figure 5 : Evolution de la concentration superficielle Γ en fonction de la concentration spatiale C

Par exemple : pour les acides gras on trouve à la température ambiante $\Gamma_{\text{max}} = 5.3 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$. Si on admet qu'à Γ_{max} , correspond un état où la surface est complètement saturée de molécules de soluté, il est possible de calculer l'aire d'une molécule. La surface d'une mole est : $A = 1/\Gamma_{\text{max}}$ en cm^2 , et par molécule :

$$a_m = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\text{max}}} \quad (14)$$

N : étant le nombre d'AVOGADRO, a est exprimée en Å^2

En appliquant cette équation pour les acides gras, on trouve $a = 31 \text{ Å}^2$

III-1-Solutions concentrées

B. SZYSKOWSKI a établi une relation empirique donnant la variation de la tension superficielle des solutions aqueuses des acides gras en fonction de la concentration :

$$\gamma_0 - \gamma = a \text{ Log } (1+b C) \quad (15)$$

Où : γ_0 : tension superficielle d'eau

γ : Tension superficielle de la solution de concentration C (mol.l⁻¹)

a et b sont des constantes caractéristiques de la substance dissoute, pour les acides gras étudiés.