

1. Généralités

L'expérience montre qu'il se produit avec des fluides des phénomènes à priori difficiles à expliquer.

Exemple :

- Formation de gouttes sur une feuille de chou ;
- Ascension des liquides dans les capillaires ;
- Ancre retenue sur la plume d'un stylo.

Qui sont autant de défis à la statique des fluides. Il existe donc des forces autres que la gravité. Ces phénomènes s'expliquent à l'échelle moléculaire de la zone de transition entre les phases. Cette zone frontière interfaciale est appelée la *couche capillaire ou superficielle* qui est une frontière discrète où les propriétés changent brutalement, c'est une zone de discontinuité.

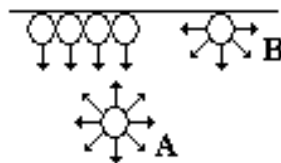
En effet, tous les phénomènes superficiels en phase liquide ou solide s'expliquent par l'existence de forces de cohésion interatomiques et intermoléculaires.

La création de nouvelles surfaces entraîne la consommation d'une énergie. Cas des solides dont il faut fournir un travail contre les forces de cohésion pour les rompre, cas des liquides qui tendent spontanément à prendre une surface minimale (sphère : goutte) dont il faut une énergie pour les séparer.

2. Interface liquide - gaz

a. Constante de la tension superficielle

Soit une molécule (A) à l'intérieur du liquide. Elle est entourée de tous les côtés par d'autres molécules. Si on néglige l'influence de l'agitation thermique, la résultante des forces d'attraction subies par la molécule (A) est en moyenne nulle : $\sum \vec{F} = \vec{0}$



Pour une autre particule (B) qui se trouve à la surface du liquide. Si on néglige l'attraction des molécules gazeuses, cette molécule est attirée en moyenne vers l'intérieur perpendiculairement à la surface par les molécules liquides voisines. Il en est de même de toutes les molécules superficielles qui forment ainsi une sorte de pellicule tendue qui comprime l'intérieur du liquide.

Pour amener la molécule (A) à la surface, c'est-à-dire augmenter la surface, il faut fournir un travail.

Toute augmentation de surface (ΔS) nécessite une énergie extérieure (ΔE), tel que :

$$\Delta W = \Delta E = \sigma \cdot \Delta S$$

Le coefficient de proportionnalité (σ), toujours positif, est appelé *tension superficielle*. Son unité est :

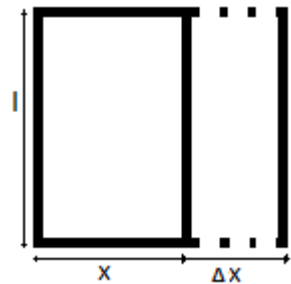
$$\sigma = \frac{W}{S} \Rightarrow [\sigma] = \frac{J}{m^2} = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m}$$

Une autre définition est toujours utilisée, elle consiste à représenter (σ) comme une force (F) tangente à la surface.

Soit, une petite surface liquide rectangulaire, de longueur (l) est de largeur (x). L'énergie correspondante pour augmenter la largeur d'une grandeur (Δx) est :

- La surface augmente de : $\Delta S = l \cdot \Delta x$
- Le travail nécessaire pour cette augmentation est : $\Delta W = F \cdot \Delta x$
- L'énergie correspondante est : $\Delta W = \sigma \cdot \Delta S$

$$\text{Donc ; } \left. \begin{array}{l} \Delta W = F \cdot \Delta x \\ \Delta W = \sigma \cdot \Delta S \\ \Delta S = l \cdot \Delta x \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma = \frac{F}{l}$$



$$\text{Dont l'unité est : } F = \frac{\sigma}{l} \Rightarrow \sigma = \frac{F}{l} \Rightarrow [\sigma] = \frac{N}{m}$$

La tension superficielle définie correspond à une interface liquide – gaz et la présence de l'air ne la modifie pas considérablement. Sur le plan thermodynamique, l'énergie de surface d'un système est un constituant de son énergie libre, donc elle a tendance spontanée à prendre la valeur la plus petite possible, en rendant minimale la surface et donnant à (σ) la valeur la plus faible valeur possible par des configurations moléculaires possible.

b. Tensions superficielles de quelques liquides

Parmi les liquides usuels, l'eau a la tension superficielle la plus élevée et ceci est dû à l'importance de ces liaisons intermoléculaires. On a ainsi, à la température ordinaire (20°C) :

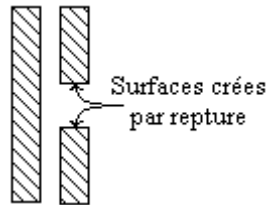
H ₂ O	72,8.10 ⁻³ N/m
Glycerine	63.10 ⁻³ N/m
Glycol	46.10 ⁻³ N/m

Les métaux fondus ont des tensions superficielles plus élevées, de l'ordre de 500.10⁻³ N/m.

Quand la température augmente la tension superficielle diminue, car l'agitation thermique qui s'accroît tend à masquer les effets des forces de liaisons intermoléculaires.

c. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une colonne liquide de section de 1 m^2 . Cette rupture fait apparaître 2 m^2 de surface nouvelle.



d. Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides

Soit une goutte sphérique de rayon (r). La membrane superficielle qui l'entour exerce sur l'intérieur une surpression (ΔP). Autrement dit, si (P_0) est la pression extérieure et (P) la pression intérieure, on peut écrire :

$$P = P_0 + \Delta P$$

Si (\overline{dF}) est la force résultante normale à (ds) vers la concavité. Cette force est dirigée vers l'intérieur de la sphère donnant naissance à une pression égale à :

$$\Delta P = \frac{dF}{ds} = \frac{2\sigma}{r}$$

Cette formule est un cas particulier d'une formule plus générale. Si la surface est quelconque non plane, la surpression est :

$$\Delta P = \frac{dF}{ds} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) : \text{Formule de Laplace}$$

où r_1 et r_2 sont des rayons de courbures principaux.

Cette formule est valable dans tous les cas possible :

- Si $r_1 = r_2 = r$: la surface est sphérique ($\frac{dF}{ds} = \frac{2\sigma}{r}$)
- Si $r_1 = r$ et $r_2 \rightarrow \infty$: la surface est cylindrique ($\frac{dF}{ds} = \frac{\sigma}{r}$).
- Si $r_1 = r_2 \rightarrow \infty$: la surface est plane ($\frac{dF}{ds} = 0$).

Applications :

- *Surpression à l'intérieur d'une bulle de savon :*

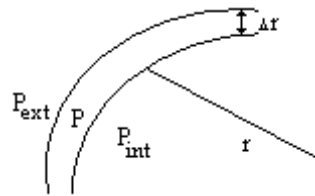
Si (σ) est la tension superficielle de la solution du savon, (r) le rayon intérieur et ($r+\Delta r$) le rayon extérieur, on peut écrire :

$$P - P_{ext} = \frac{2\sigma}{r + \Delta r} : \text{Surpression créée par la couche externe}$$

$$P_{int} - P = \frac{2\sigma}{r} : \text{Surpression créée par la couche interne.}$$

La surpression (ΔP) à l'intérieur de la bulle est donnée, donc, par :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} \Rightarrow \Delta P = \left(\frac{2\sigma}{r + \Delta r} \right) + \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \cong \frac{4\sigma}{r}$$



- *Déséquilibre des deux gouttes :*

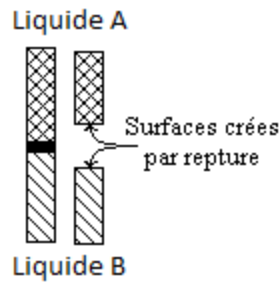
Lorsque deux gouttes de rayons différents entrent en contact l'une avec l'autre, l'expérience montre qu'elles se fondent l'une dans l'autre, la grosse absorbe la petite. La goutte résultante a une surface plus petite que la somme des deux gouttes originales.

3. Interface liquide – liquide

- Une interface liquide (A)-liquide (B) d'aire ΔS possède une énergie $\Delta E = \sigma_{AB} \cdot \Delta S$;
- Cette tension interfaciale est d'autant plus grande que les liquides A et B sont moins miscibles, c'est à dire que les liaisons intermoléculaires A \leftrightarrow B sont moins fortes ;
- Le cas $\sigma_{AB} = 0$ correspond à la miscibilité parfaite.

a. Energie d'adhésion de deux liquides

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer deux liquides sur une surface de 1 m^2 . Ce faisant, on diminue l'interface de 1 m^2 et on crée 1 m^2 d'interface liquide – gaz pour chacun des liquides A et B. Au point de vue dimensionnel, c'est le quotient d'une énergie par une surface.



Ce travail d'adhésion vaut donc :

$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$$

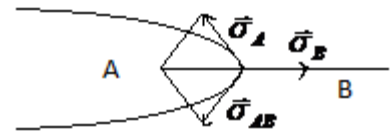
Il est d'autant plus grand que l'affinité est plus forte entre les deux (02) liquides.

On remarque que le travail de cohésion d'un liquide (A) pur, précédemment défini, n'est autre chose que le travail d'adhésion du liquide lui même.

$$W_{AA} = \sigma_A + \sigma_A - \sigma_{AA} = W_C \Rightarrow W_C = 2\sigma_A$$

b. Etalement d'un liquide sur un autre liquide

On pose une goutte de liquide **A** sur un liquide **B** (non miscible) : selon les conditions, il reste en goutte ou s'étale à la surface de **B**.



Pour qu'il reste en goutte, il faut que soit réalisée la relation d'équilibre vectoriel schématisée sur la figure. On peut en effet considérer les différentes tensions superficielles et interfaciales comme autant de vecteurs – forces qui, appliqués à 1 m de frontière commune aux trois phases, tendent à diminuer chacune l'aire correspondante. Cette relation, qui exprime que le point M est en équilibre, s'écrit :

$$\vec{\sigma}_A + \vec{\sigma}_B + \vec{\sigma}_{AB} = \vec{0}$$

Si l'on ne considère que la longueur des vecteurs, on voit que la condition d'équilibre, c'est-à-dire de non étalement, peut s'écrire (inégalité triangulaire) :

$$\sigma_B < \sigma_A + \sigma_{AB}$$

Cette inégalité peut prendre la forme suivante (en ajoutant aux deux membres la même quantité $\sigma_A - \sigma_{AB}$) :

$$\sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} < 2\sigma_A$$

C'est à dire :

$$W_{AB} < W_A$$

Autrement dit, l'étalement de **A** sur **B** est impossible si l'énergie d'adhésion de deux (02) liquides est inférieure à l'énergie de cohésion de **A**. Il est possible dans le cas contraire : on désigne parfois par coefficient d'étalement la différence $\lambda = W_{AB} - W_A$; c'est l'énergie fournie par m^2 lors de l'étalement.

4. Tension superficielle des solutions

a. Les faits expérimentaux

La plus part des solutions ont une tension superficielle peu différente de celle du solvant.

Les solutés minéraux élèvent le plus souvent la tension superficielle de façon modérée, se sont des tensio - élévateurs. Ainsi le cas de la plus part des sels tandis que ClH, NO₃H et NH₄OH l'abaissent.

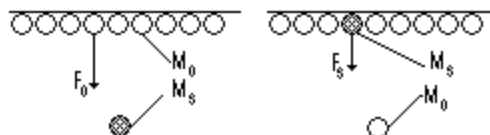
Les solutés organiques abaissent en général la tension superficielle. Le saccharose, même à forte concentration, n'a pratiquement aucun effet.

Certaines substances abaissent par contre la tension superficielle de façon considérable, se sont des tensio - abaisseurs, par exemple l'acide caprylique la diminue de moitié à une concentration de 1%.

On appelle tensio - actifs les agents qui ont la propriété de faire varier la constante superficielle d'un fluide à des concentrations faibles même à l'état de trace.

b. Explication des effets des solutés sur la tension superficielle

Supposons par exemple que la force de liaison intermoléculaire entre solvant (molécules M_0) et soluté (molécules M_s) soit inférieure aux attractions des molécules de solvant entres elles : chaque fois que l'agitation thermique amène en surface une molécule M_s qui prend alors la place d'une molécule M_0 , cette situation aura tendance à persister ; la molécule M_0 est plus fortement attirée vers la profondeur que la molécule M_s . Autrement dit, si l'on considère les deux volets de la figure, la situation schématisée en (b) correspond à une énergie libre plus faible que la situation (a). En effet, pour passer de (b) à (a), il est nécessaire de fournir un travail extérieur. Il découle de cette analyse que les molécules M_s vont se concentrer à la surface et à son voisinage immédiat ; l'attraction vers la profondeur subie par la couche superficielle est plus faible que si elle était composée exclusivement de molécules de solvant. Ceci signifie que la tension superficielle est abaissée.



Liaison intermoléculaire entre solvant et soluté

(On passe de (a) à (b) en remplaçant à l'interface une molécule de solvant M_0 par une molécule de corps dissous M_s . La force F_s étant inférieure à F_0 , l'énergie de surface est plus faible en (b) qu'en (a))

Cette concentration en surface n'est pas indéfinie, car, à l'équilibre, l'attraction de la surface est contrebalancée par les forces de diffusion qui tendent à homogénéiser les concentrations superficielle et profonde.

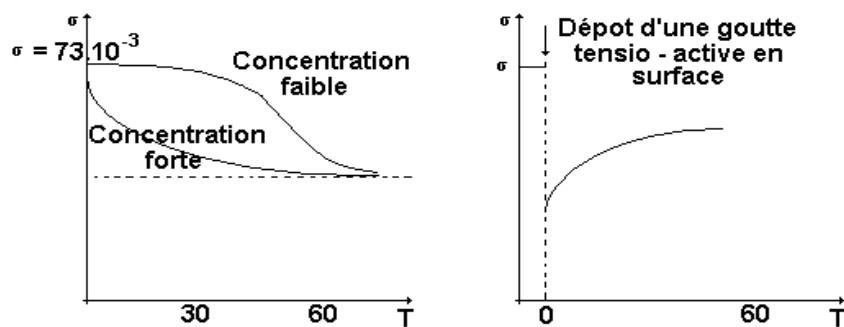
On donne donc le nom d'**adsorption** à cette différence de concentration entre surface et profondeur ; adsorption positive dans le cas où les molécules (M_s) se concentrent à l'interface, et négative dans le cas contraire. Quand on parle d'adsorption, sans précision supplémentaire, c'est positive qu'il s'agit.

Les corps tensio – actifs, bien que solubles, ont peu d'affinité pour l'eau ; autrement dit, les liaisons $\{M_o \leftrightarrow M_s\}$ sont très inférieures aux liaisons $\{M_o \leftrightarrow M_o\}$. L'adsorption par la surface est très forte. Elle est d'ailleurs d'autant plus forte que la solubilité est plus faible.

c. Propriétés des solutions tensio – actives

- Concentration de ces solutions : elle dépend beaucoup des conditions expérimentales. Elle dépondra par exemple de l'aire de la surface libre : l'appauvrissement de la profondeur par adsorption est faible dans une éprouvette étroite alors qu'il est considérable dans une cuve large et très plate.
- Evolution de la tension superficielle après agitation : l'agitation modifie également ces solutions. Elle détruit l'adsorption et fait passer les molécules dissoutes en profondeur. Quand on remet la solution au repos, elles reviennent peu à peu à la surface ; cette évolution peut être suivie par les mesures successives de la tension superficielle (figure 1).

Si maintenant on dépose délicatement une goutte concentrée de solution tensio – active à la surface de l'eau, la tension superficielle de celle-ci (la surface de l'eau) subit l'évolution indiquée par la figure 2. Cet aspect est dû à ce que la substance tensio – active se répand beaucoup plus vite en surface qu'en profondeur. Il en résulte une baisse immédiate très importante de la tension superficielle, contrairement de l'étalement en surface ; puis, au fur et à mesure que le corps diffuse en profondeur pour atteindre l'état d'équilibre, la tension superficielle remonte progressivement. Ce phénomène n'est observable que si la redissolution en profondeur est possible, ce qui n'est pas le cas toujours, notamment pour les protéines.



- Deux conséquences importantes : en physique des surfaces, la propreté doit être extrêmement rigoureuse puisque des traces infimes de certaines impuretés, corps

gras notamment, peuvent modifier de façon importante la tension superficielle. Enfin des précautions toutes spéciales doivent être prises lors de la mesure de la tension superficielle de ces solutions, et toutes les techniques de mesure ne sont pas convenables.

5. Films monomoléculaires

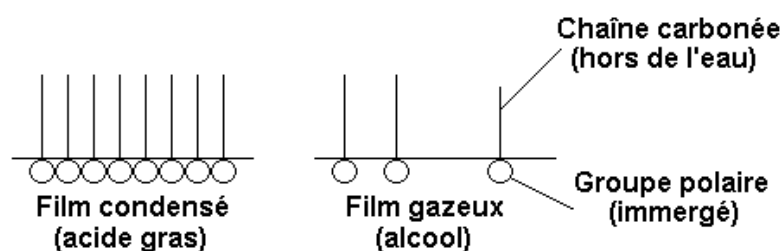
On obtient des films monomoléculaires de deux (02) façons :

- Soit avec des corps solubles, mais fortement tensio – actifs, qui s'adsorbent en surface : ce sont les **couches d'adsorption** ;
- Soit avec des corps insolubles en profondeur, mais qui possède une affinité suffisante pour l'eau pour pouvoir s'étaler à la surface (énergie d'adhésion > énergie de cohésion) : ce sont les **couches d'étalement**.

Toutes les molécules qui réalisent des couches superficielles sont caractérisées par l'existence de deux parties dont l'affinité pour l'eau est très différente :

- Une partie hydrophile constituée par un groupe polaire : - COOH, - CH₂OH, - NH₂, qui assure l'ancrage (la fixation) de la molécule à la surface de l'eau ;
- Une partie hydrophobe, par exemple, une longue chaîne aliphatique qui rend la solubilité d'autant plus faible qu'elle est plus longue.

Très souvent, les molécules sont disposées à la surface de l'eau de façon à tourner vers celle-ci leur partie hydrophile, et vers l'air leur partie hydrophobe. Dans le cas des acides gras, ceci donne aux molécules une disposition perpendiculaire à la surface, les molécules étant ancrées par leur groupe acide (figure ci-dessous). Toutefois on admet que certaines molécules possédant deux groupes hydrophiles aux deux extrémités de leur chaîne sont couchées à plat sur la surface (exemple : C₂H₅-CO₂-(CH₂)₁₁-CO₂-C₂H₅).



6. Interface liquide – solide

a. Expérience

Un liquide trempé dans un liquide peut en ressortir couvert d'une pellicule liquide : on dit alors qu'il mouillable par ce liquide, ou bien il peut en ressortir sec : on dit qu'il n'est pas mouillable.

b. Énergie d'adhésion d'un liquide sur un solide

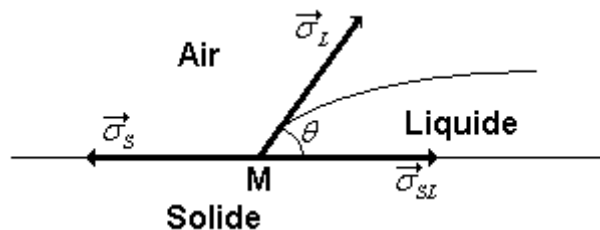
C'est le travail qu'il faut fournir pour séparer un liquide du solide sur une surface de 1 m^2 . On appelle σ_L la tension superficielle du liquide ; la tension superficielle du solide est σ_S , celle de la tension interfaciale liquide – solide σ_{SL} . En séparant le liquide du solide, sur 1 m^2 , on crée aussi 1 m^2 d'interface liquide – air, 1 m^2 d'interface solide – air ; l'énergie d'adhésion solide – liquide vaut donc :

$$W_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL}$$

Dans cette équation, seul σ_L est connu. La différence $(\sigma_S - \sigma_{SL})$ peut être mesurée relativement facilement, alors que les deux termes ne peuvent l'être séparément.

c. Angle de contact

Considérant en effet l'équilibre d'une goutte liquide posée sur une surface horizontale du solide. La figure montre bien l'existence des trois (03) phases.



L'équilibre du point M s'écrit (composantes horizontales des forces superficielles) :

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$

C'est à dire :

$$\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L}$$

L'angle θ s'appelle angle de contact. Celui-ci est accessible à la mesure. Le travail d'adhésion peut s'écrire :

$$W_{SL} = \sigma_L (1 + \cos \theta)$$

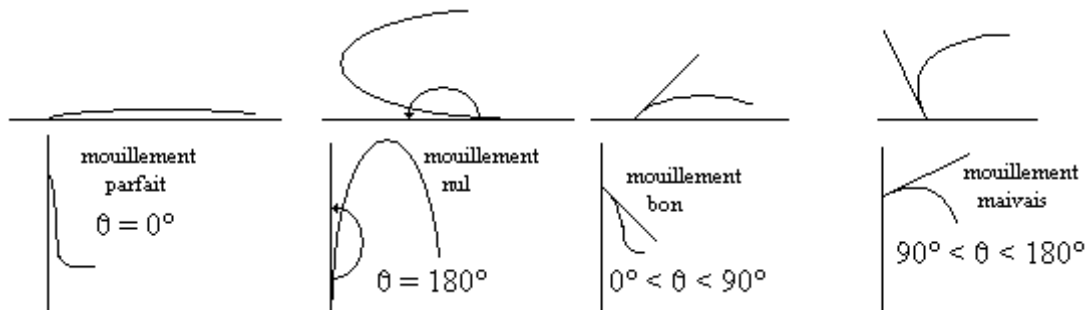
et devient aussi mesurable.

On voit que plus l'angle θ est petit, plus le travail d'adhésion est grand. On considère les cas suivants :

- $\theta = 0^\circ$, $W_{SL} = 2 \sigma_L = W_L$: le travail d'adhésion est égal au travail de cohésion du liquide. C'est le cas extrême de l'équilibre qui correspond à un étalement complet du

liquide. La condition $W_{SL} = W_L$ est le cas limite du mouillement parfait. A priori, le mouillement est parfait si $W_{SL} \geq W_L$.

- $\theta = 180^\circ$, $W_{SL} = 0$: le travail d'adhésion est nul. Le mouillement est nul.
- $0 < \theta < 90^\circ$ (aigu) à un mouillement bon mais non parfait.
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (obtus) à un mouillement mauvais mais non nul.



7. Adsorption à la surface des solides

a. Importance de l'adsorption à la surface des solides

Les phénomènes d'adsorption existent aussi pour les surfaces solides, mais y sont beaucoup plus intenses que pour les surfaces liquides. On peut les observer soit lorsque le solide est en présence d'une phase gazeuse : c'est l'adsorption gazeuse qui se traduit par une baisse de pression du gaz ; soit lorsqu'il est en présence d'un mélange liquide, c'est-à-dire une solution : l'adsorption est alors sélective et intéresse certaines des molécules dissoutes et non les autres, c'est l'adsorption des corps dissous.

Le phénomène d'adsorption par les solides sera évidemment d'autant plus important que les surfaces développées par le solide seront plus grandes et il convient d'utiliser des solides soit poreux, soit pulvérulents. La surface réelle de tels corps est évidemment impossible à déterminer. Mais on admet, pour un solide donné, qu'elle est proportionnelle à la masse de ce solide et on étudie quantitativement le phénomène en mesurant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

Parmi les adsorbants, on cite le noir animal, le charbon de bois, la silice, l'alumine, etc... L'intensité des phénomènes d'adsorption peut être énorme : ils peuvent aboutir au dégazage complet (technique du vide) ou à la disparition totale d'un corps dissous d'une solution (la teinture). Cette intensité s'explique par l'importance du champ de force moléculaire à la surface du solide.

b. Les différents types d'adsorption

Selon la nature des forces entrant en jeu dans les phénomènes d'adsorption, on peut distinguer deux classes :

- **Adsorption physique**, où les forces sont les liaisons de Van Der Waals. Cette adsorption correspond en général à une énergie d'adsorption relativement faible ;
- **Adsorption chimique**, où les forces mises en jeu sont des liaisons plus énergiques, atomiques ou ioniques. L'adsorption chimique est en général plus exothermique.

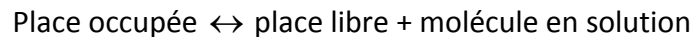
Les deux types ne sont pas exclusifs l'un de l'autre : l'adsorption, physique à basse température, devient chimique à plus haute température.

On distingue aussi l'adsorption réversible et l'adsorption irréversible. La première, contrairement à la seconde, aboutit à un équilibre qui peut être déplacé par modification de la température et de la concentration de la substance adsorbée. La plupart des adsorptions chimiques et toutes les adsorptions physiques sont réversibles.

c. Isothermes d'adsorption

Ces courbes indiquent comment varie, à une température donnée, la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la substance.

Quand la couche adsorbée est monomoléculaire, on peut facilement calculer l'équation de cette courbe. On considère que sur la surface totale du solide adsorbant il y a (N) places possibles pour des molécules adsorbées, et qu'il y a (n) places prises. Il reste (N-n) places libres et l'équilibre d'adsorption s'écrit :



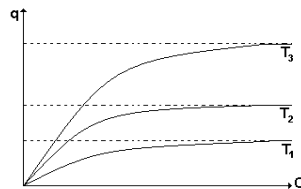
La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit, en appelant (C) la concentration du corps dissous :

$$K(T) = \frac{n}{(N-n).C} \Rightarrow n = \frac{N.K.C}{1+K.C}$$

Cette loi s'écrit, en appelant (q) la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant :

$$q = \frac{a.C}{1+b.C} \quad \text{: Loi de Langmuir}$$

La figure ci-dessus montre quelques isothermes obéissant à la loi de Langmuir : quand (C) augmente et tend vers l'infini, (q) tend vers une limite.

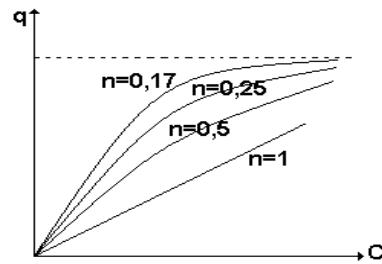


Plusieurs isothermes d'un même couple adsorbant-adsorbé. On a $T_1 < T_2 < T_3$

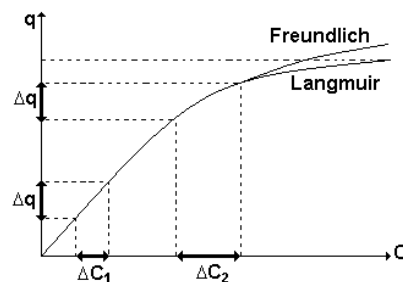
Une autre formule est souvent donnée :

$$q = k.C^n \quad \text{: Loi de Freundlich}$$

n est un exposant positif qui, selon les cas, est inférieur à l'unité (1), selon les couples adsorbant-adsorbé considérés dans la figure ci-dessous.



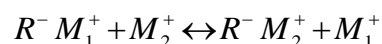
Cette formule est mathématiquement difficile à celle de *Langmuir* : en particulier, (q) tend vers l'infini quand (C) augmente indéfiniment. Néanmoins, dans beaucoup de cas, de grands segments de courbes expérimentales peuvent être représentés aussi bien que par l'une que par l'autre. Un exemple est donné sur la figure ci-dessous. Ce qui montre aussi bien les formules de *Langmuir* et celle de *Freundlich*, c'est que l'adsorption est relativement plus importante à basse concentrations qu'à concentrations élevées : pour obtenir un même accroissement (Δq), il faut beaucoup plus augmenter la concentration d'une solution concentrée que celle d'une solution diluée : $\Delta C_2 < \Delta C_1$



d. Cas particulier (adsorption des électrolytes)

Le cas intéressant est celui où le solide adsorbant est lui-même de nature ionique. Dans ces conditions, les forces d'adsorption sont de nature électrostatiques. L'adsorption produite est dite adsorption d'échange.

Considérant en effet le cas où le corps adsorbant est constitué de molécules du type ($R^- M_1^+$), et où la surface de cet adsorbant peut être représentée par une double couche ionique. Supposant maintenant que la solution contienne le sel ($Cl^- M_2^+$). On observera l'équilibre suivant :



Si l'équilibre est déplacé vers la droite, l'ion (M_2^+) vient s'adsorber sur (R^-), et, en même temps, il s'échange avec (M_1^+). Au maximum, la substitution peut être complète : (M_2^+) a complètement remplacé (M_1^+). On dénomme *échangeur d'ions* le corps ($R^- M_1^+$).

Quelque soit la nature de l'ion (M_2^+), le nombre d'équivalents-grammes de (M_2^+) qui peut être fixé par l'échangeur dans le cas de substitution complète est le même ; ce nombre est

appelé *capacité d'échange* de celui-ci. Ce n'est pas autre chose que le nombre de places disponibles à la surface de 1 gramme d'échangeur.

En écrivant la relation d'action de masse pour l'équilibre précédent, on obtient, en appelant (n_1) et (n_2) le nombre de places occupées par l'ion (M_1^+) et l'ion (M_2^+) sur l'échangeur, et en désignant par (C_1) et (C_2) leurs concentrations respectives :

$$\frac{n_2 \cdot C_1}{n_1 \cdot C_2} = K(T)$$

Si l'on veut bien se souvenir que $n_1 + n_2 = N =$ capacité d'échange, on peut écrire la formule donnant la quantité (n_2) d'ions (M_2^+) adsorbés :

$$\frac{n_2}{N - n_2} = K * \frac{C_2}{C_1}$$

Cette formule est assez différente de celle correspondant à l'adsorption des molécules neutres. Ici, en effet, on a, au deuxième terme un rapport des concentrations de (M_1^+) et (M_2^+). Le fait de diluer ou de concentrer la solution ne modifie pas l'équilibre (dans le cas des molécules neutres, seule la concentration de celles-ci figure dans le deuxième terme).

Toutefois, si, dans la solution primitive, on a pris soin de placer un large excès de ($Cl^- M_1^+$), la quantité supplémentaire d'ions (M_1^+) fournie par l'échangeur sera négligeable, et par conséquent (C_1) pourra être considéré comme constant. Dans ce cas particulier, l'équation de l'isotherme d'adsorption est identique à l'équation de *Langmuir*. En appelant (K_1) la quantité (K/C_1), on peut écrire :

$$\frac{n_2}{N - n_2} = K_1 * C_2$$

D'où finalement la formule :

$$n_2 = N * \frac{K_1 * C_2}{1 + K_1 * C_2}$$

Formellement identique à celle de Langmuir.

8. Mesure de la tension superficielle d'un liquide

On distingue :

- Les méthodes statiques, où le phénomène utilisé pour la mesure est un équilibre indépendant du temps : la constitution des surfaces reste invariable au cours de la mesure. Ces méthodes sont seuls utilisables pour les solutions tensio – actives, dont on sait que l'agitation peut modifier de façon considérable la concentration superficielle.

- Les méthodes dynamiques, où le liquide est en mouvement, ce qui ne laisse pas le temps aux surfaces de s'organiser. Ces méthodes sont inadéquates pour les solutions tensio – actives. Mais comme elles sont souvent de pratique très simple, elles sont fréquemment utilisées pour les liquides purs et les solutions non tensio – actives. De plus, la comparaison des résultats fournis par les méthodes statiques et dynamiques permet d'avoir des renseignements sur la cinétique de l'organisation des couches superficielles.
- Les méthodes mixtes, où le liquide est en mouvement, mais très lent, de sorte qu'on se rapproche de l'équilibre.

a. Méthode de la lame immergée :

Considérant une lame mince verticale suspendue au plateau d'une balance en équilibre. A ce mouvement la tension (F) du fil est égale et de signe opposé au poids (mg) de la lame. Faisons maintenant affleurer (toucher) à celle-ci, jusqu'à ce que le contact soit réalisé. L'équilibre est alors rompu par les forces superficielles, et pour le rétablir il faut que la tension du fil varie d'une quantité (ΔF). Si le liquide mouille la lame, celle-ci est attirée vers le bas, et (ΔF) est positif. Si le liquide ne mouille pas la lame, elle se trouve au contraire repoussée vers le haut, et (ΔF) est négatif. On peut montrer que la force (ΔF) qui déséquilibre la balance vaut :

$$\Delta F = a \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

Où σ est la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact du liquide et du solide constituant la lame (on voit que $\Delta F > 0$ si $0 < \theta < 90^\circ$), a est le périmètre de la lame. Si la lame est mince, on peut négliger la contribution de l'épaisseur et considérer que $a = 2.l$ (l : longueur de la lame). Finalement :

$$\Delta F = 2l \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

ΔF représente la force d'attraction ou de répulsion mutuelle entre la lame et le liquide.

Les avantages de la méthode sont :

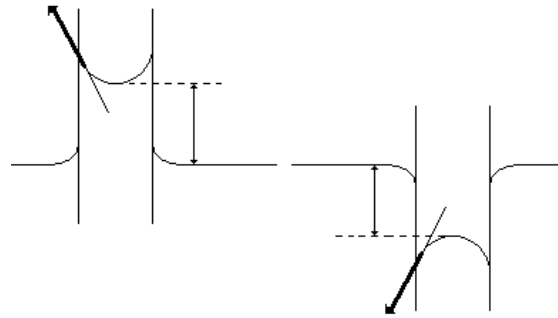
- Sa précision, qu'aucune autre méthode n'égale ;
- Sa rapidité pendant la mesure ;
- Son caractère statique, qui permet de suivre l'évolution dans le temps de la tension superficielle au fur et à mesure qu'il se modifie, la lame doit rester en permanence en contact avec le liquide.

b. Méthode de tube capillaire – loi de Jurin

Soit un tube, dont la mouillabilité est définie par un angle θ . Mis en contact avec un liquide, ce tube exerce sur lui une attraction qui le fait monter, en cas de bon mouillement, ou descendre en cas de mauvais mouillement. De façon tout à fait comparable à la formule $\Delta F = a \cdot \sigma \cdot \cos \theta$, l'attraction exercée par le tube sur le liquide intérieur du tube est donnée par :

$$\Delta F = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

Où (r) est le rayon intérieur du tube.



Ascension capillaire : a) bon mouillement, $h > 0$. b) mauvais mouillement, $h < 0$

L'équilibre n'est obtenu que lorsque cette force est équilibrée par le poids de la colonne liquide, c'est – à – dire :

$$P = h \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g$$

Où (g) est l'intensité de la pesanteur, (ρ) est la masse volumique du liquide, ($h \cdot \pi \cdot r^2$) est le volume de la colonne liquide en négligeant les ménisques.

En égalant (ΔF) et (P), on trouve :

$$\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \cos \theta} \quad \text{: Loi de Jurin}$$

Remarque :

- Si le tube est parfaitement mouillable (verre très propre et eau), on a $\theta = 0^\circ$ et :

$$\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

La mesure de σ revient donc à la détermination de la hauteur d'ascension (h).

- Si le tube est rigoureusement non mouillable (verre très propre et mercure), $\theta = 180^\circ$:

$$\sigma = -\frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

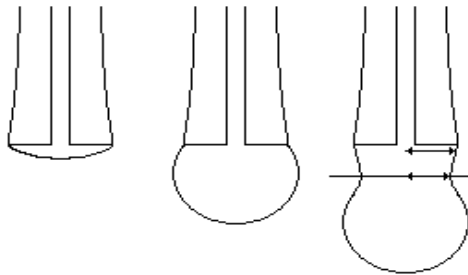
Dans ce cas, (h) est une dénivellation négative.

- Cette méthode, bien que statique, est entachée d'imprécision, car on connaît mal le rayon du tube. De plus le nettoyage parfait est très difficile à obtenir.

- Comme application de ces phénomènes capillaires, indiquons qu'un corps poreux mouillable (c'est à dire formé de fins canalicules) est pénétré par l'eau qui est capable d'exercer des pressions énormes. Réciproquement, un corps poreux non mouillable ne laisse absolument pas passer l'eau (application à l'imperméabilisation des tissus).

c. Méthode des gouttes – stalagmométrie

Considérons un compte – goutte dont l'extrémité inférieure est mouillée mais dont la paroi latérale ne l'est pas. On arrive à ce résultat en donnant au compte – goutte la forme représentée sur la figure. Si le liquide s'écoule, la goutte se développe selon le schéma indiqué.



Au moment où la goutte tombe, son poids est équilibré par la force de tension superficielle au niveau du collet d'étranglement. On a donc :

$$\text{Poids de la goutte pendante} = 2 \pi r' \sigma$$

Où (r') est le rayon du collet de striction. L'expérience prouve que le rayon du collet est proportionnel à (r), rayon extérieur du tube, quel que soit le liquide. Finalement on peut écrire :

$$m \cdot g = k \cdot \sigma \cdot r : \text{Loi de Tate}$$

Le poids de la goutte est déterminé par pesée, une fois qu'elle est tombée. La constante (k) est déterminée empiriquement ($k = 3,8$).

Dans l'usage courant, on utilise cette méthode pour des mesures relatives de tension superficielle. On utilise un même compte – goutte de volume connu (V) dans les mêmes conditions, successivement avec un liquide (1) de tension superficielle connue (σ_1), puis avec un liquide (2) de tension superficielle (σ_2) à déterminer. Soit (n_1) et (n_2) le nombre de goutte des liquides (1) et (2) respectivement contenues dans le même volume (V). La formule de Tate appliquée à chacun des liquides permet d'écrire :

$$\left. \begin{array}{l} m_2 \cdot g = k \cdot r \cdot \sigma_2 \\ m_1 \cdot g = k \cdot r \cdot \sigma_1 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{m_2}{m_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$$

On exprime aussi que le volume écoulé est le même :

$$V = n_1 \cdot v_1 \left(= \frac{n_1 \cdot m_1}{\rho_1} \right) = n_2 \cdot v_2 \left(= \frac{n_2 \cdot m_2}{\rho_2} \right)$$

En appelant (v_1) le volume d'une goutte du liquide (1) et (ρ_1) sa masse volumique. On en déduit :

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{n_1}{n_2}$$

D'où :

$$\sigma_2 = \sigma_1 \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{n_1}{n_2}$$

Cette méthode est peu précise. Elle est cependant convenable pour les liquides purs et pour les solutions micromoléculaires non tensio – actives (mélanges eau – alcool par exemple). Elle est grossièrement fautive pour les solutions actives, car les molécules dissoutes n'ont pas le temps de se disposer à la surface de la goutte pendant la formation de celle – ci. Aussi la tension superficielle des solutions tensio – actives mesurée dans ces conditions est peu différente de celle du solvant pur. Elle en est d'autant proche que la vitesse d'écoulement des gouttes est plus grande.