2.1. Tension de surface de solutions aqueuses

L'addition d'une substance organique dans un liquide pur en équilibre avec sa vapeur aura pour incidence la modification de la tension superficielle de ce liquide. Ce phénomène est lié à la modification de l'interface liquide-vapeur par l'introduction du second composé. La concentration de ce dernier au voisinage de l'interface peut être supérieure ou inférieur à celle du liquide initial, on parle alors de : ***l'adsorption***. On peut distinguer deux cas :

Adsorption positive: Si la concentration de la substance soluble est supérieure à celle du liquide initial, on a donc : $\gamma_{Sub} < \gamma_{Liq_ini}$. La substance est dite « active ».

Adsorption négative: Si la concentration de la substance soluble est inférieure à celle du liquide initial, dans ce cas, la tension superficielle de substance ajoutée est plus grande que la tension superficielle du liquide initial **($\gamma_{Sub} > \gamma_{Liq_ini}$)**.

Remarque : Les substances qui possèdent un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelées **« tension-actives »**.

2.1.1. Définition et structure d'une molécule tensioactive

Tensioactif est un pouvoir d'une substance pour diminuer la tension de surface d'un liquide ou un solide initial; il agit à l'interface de deux phases homogènes ou hétérogènes.
Une ***molécule tensioactive***, amphiphile est formée de deux parties :

- ***Une queue*** : une partie dite **apolaire**, qui n'aime pas se liéer à l'eau appelée partie **hydrophobe**, cette partie est constituée d'une chaîne carbonée.
- ***Une tête*** : une partie dite **polaire**, qui préfère se liéer à l'eau appelée partie **hydrophile**.

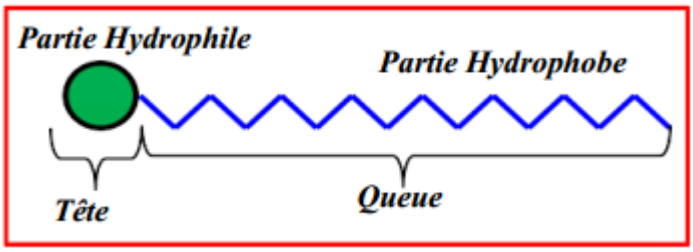

Figure 1. Représentation schématique d'une molécule amphiphile avec sa tête hydrophile et sa chaîne carbonée hydrophobe

2.1.2. Abaissement de la tension superficielle par adsorption positive

Il est intéressant d'examiner comment la tension superficielle varie en fonction de la concentration et de la nature du soluté.

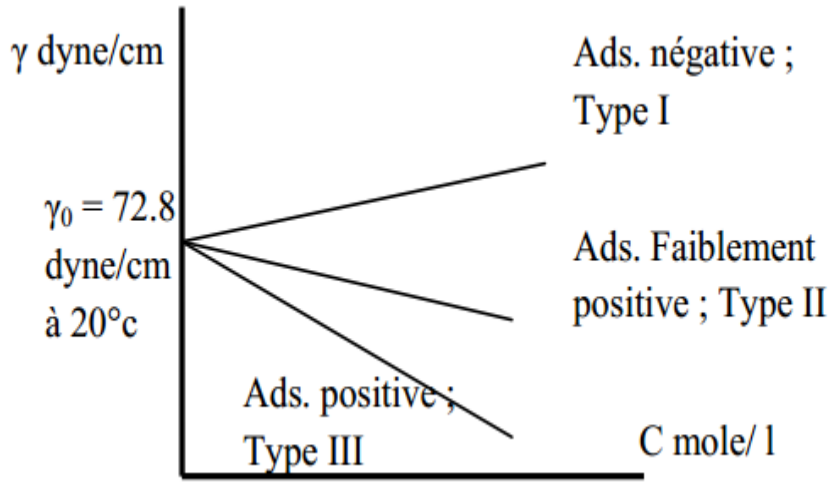

Figure 2 : Influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés

*Les courbes du ***type I*** : sont obtenues avec des sels minéraux adsorbés négativement (exp : NaCl).
*Les courbes du ***type II*** : s'obtiennent pour les substances organiques neutres ou peu ionisés par exemple les alcools solubles.
*Les courbes du ***type III*** : sont obtenues avec les tensioactifs tels que les savons, adsorbés positivement.

2.2. Isotherme de Gibbs - concentration superficielle

Considérons un **soluté** donnant une adsorption positive en **solution aqueuse**. L'enthalpie libre (G) de la surface est donnée à pression et à température constantes par la relation suivant :

$$G = n_1.\mu_1 + n_2.\mu_2 + A.\gamma$$

Avec :

n_1 : est le nombre de moles de solvant.

n_2 : est le nombre de moles de soluté.

□ : est le potentiel chimique.

A : est la surface de solution

γ : est la tension superficielle de solution

La différentiation de cette équation donne :

$$dG = n_1.d\mu_1 + \mu_1.dn_1 + n_2.d\mu_2 + \mu_2.dn_2 + A.d\gamma + \gamma.dA$$

Quand le système aura atteint l'équilibre :

$$dG = 0$$

$$dn_1 = dn_2 = 0$$

$$dA = 0$$

Donc : $n_1.d\mu_1 + n_2.d\mu_2 + A.d\gamma = 0$

D'où : $d\gamma = -\frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2$

Les termes $\frac{n_1}{A}$ et $\frac{n_2}{A}$ représentant un nombre de moles par unité de surface, il est appelé « **concentration superficielle Γ**» ; où :

$d\gamma = -\Gamma_1 . d\mu_1 - \Gamma_2 . d\mu_2$

Dans le cas d'une adsorption positive, il y aura beaucoup plus de molécules de soluté (n_2) que celles de solvant (n_1), soit : $n_2 > n_1$ ($n_1 = 0$, donc : $\Gamma_1 = 0$).

$d\gamma = -\Gamma_2 . d\mu_2 \Longrightarrow d\gamma / -\Gamma_2 = d\mu_2$ **(1)**

Par définition, le potentiel chimique du constituant *i* est donné par : $\mu_i = \mu_i° + RT \ln a_i$

Où :

a_i : est l'activité de la substance.

$\mu_i°$: est le potentiel chimique standard.

$\mu_2 = \mu_2° + RT \ln a_2 \Longrightarrow d\mu_2 = RT \, d\ln a_2$ **(2)**

On remplace la relation (2) dans l'équation (1) on obtient la relation suivante :

$d\gamma / -\Gamma_2 = RT \, d\ln a_2 \Longrightarrow d\gamma = -\Gamma_2 RT \, d\ln a_2$

La concentration superficielle devient : $\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{RT \, d\ln a_2}$ **(expression de GIBBS-DUHEM)**

Dans le cas d'une solution diluée, l'activité a_2 tend vers la concentration C_2 ($a_2 = C_2$), donc on aura : $\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{RT \, d\ln C_2}$

Mathématiquement, on peut écrire : $d\ln C_2 = \frac{dC_2}{C_2}$

Donc on aura : $\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT}\frac{d\gamma}{dC_2}$

$\Gamma_s = -\frac{C_2}{RT}\frac{d\gamma}{dC_2}$ C'est l'équation de Gibbs pour les solutions diluées.

Γ_s est la concentration superficielle du soluté dans l'interface qui a pour aire **A**.

Dans le système SI l'unité de Γ_s est **mol/m^2**.

• Si $d\gamma/dC_2 < 0 \Rightarrow \Gamma_2 > 0$: La concentration de soluté dans la couche superficielle, sera plus grande qu'à l'intérieur de la solution, elle-même **«adsorption positive».**

• Si $d\gamma/dC_2 > 0 \Rightarrow \Gamma_2 < 0$: La concentration de soluté dans la couche superficielle, sera plus petite qu'à l'intérieur de la solution, elle-même **« adsorption négative »**.

2.3. Estimation de l'aire d'une molécule

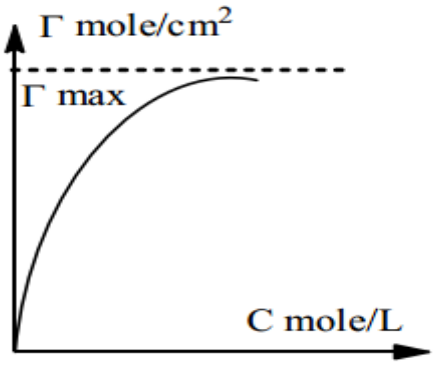

Figure 3: Concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté

À partir de cette courbe, on remarque que l'évolution de : $\Gamma = f(c)$ atteint une valeur limite : $\Gamma(c \to \infty) = \Gamma_{max}$.

Ainsi, à partir de cette valeur on peut donc remonter à l'aire occupée par une seule molécule de soluté : $\Gamma_{max} = n/A$

Pour **une mole (n =1mole)** de soluté nous avons : $\Gamma_{max} = 1/A$

$A \rightarrow N_A$ molécules

$a_m \rightarrow 1$ molécule

L'aire occupée par une seule molécule est obtenue :

$$a_m = A/N_A = 1/\Gamma_{max} .N_A = 1/ \Gamma_{max}.6.023 \times 10^{23} \ [cm^2]$$

Ou N_A est le nombre d'Avogadro = 6.023 10^{23}.

Si on exprime a_m en $Å^2$, en tenant compte que 1 Å = 10^{-8} cm.

$$a_m(Å^2) = 10^{16} / \Gamma_{max}.N_A$$

2.4. Pression de surface

- **Règle de Traube**

Pour des solution diluées, la courbe $\gamma = f(C)$ est une droite. TRAUBE a proposé l'équation suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = B.C \quad (1)$$

γ_0 : Tension superficielle de l'eau.

γ : Tension superficielle de la solution.

B : Constante, pente de la droite, caractéristique du soluté.

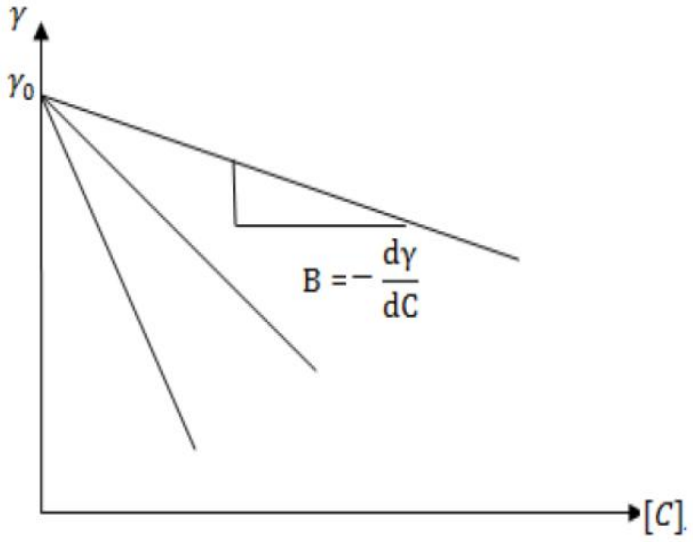

Figure 4 : Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées.

La différentiation de l'équation (1) s'écrit :

$$B = - d\gamma/dC$$

On la substituant dans l'équation de l'isotherme de Gibbs, il vient :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} = \frac{C.B}{RT} \quad (2)$$

De l'équation (1) on déduit B :

$$B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{C} \quad (3)$$

On remplace (3) dans (2), il vient :

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

Puisque, $\Gamma = n/A$, la concentration superficielle peut être écrite : $\Gamma = 1/A$, où A est l'aire (surface) occupée par une mole de soluté d'où :

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

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

$(\gamma_0 - \gamma)$: est la ***pression superficielle*** notée « π »

Soit : $\pi A = RT$. Pour n moles on a : $\pi A = nRT$

À faible concentration le soluté se comporte comme un gaz parfait à deux dimensions. Cette expression permet de calculer le poids moléculaire d'une substance en effet :

$\pi A = nRT$ et $n = m/M$.

Soit :

$$\pi A = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = \frac{mRT}{\pi A} = \frac{RT}{\pi(A/m)} = \frac{RT}{\pi a}$$

Avec : $a = A/m \Rightarrow$ Surface correspondante à l'unité de poids de la substance dispersée

$[a] = 1/[\Gamma]$ (cm^2/g).

- **Règle de SZYSZKOWSKI**

Pour les solutions plus concentrées : $\gamma_0 - \gamma = a \log(1 + bC)$

a, b : constantes caractéristiques du soluté.