

PROJET EXPERIMENTAL
NOTION DE TENSION SUPERFICIELLE ;
QUELQUES PROPRIETES DES FILMS DE LANGMUIR

Les films monomoléculaires formés à la surface de l'eau par les substances tensioactives intéressent les hommes depuis bien longtemps. Pline l'Ancien mentionnait déjà l'intéressante propriété de certaines matières organiques à s'étaler sur l'eau et à calmer la fureur des flots. Bien des siècles plus tard, Benjamin Franklin constata qu'une simple cuillerée d'huile suffisait à couvrir un lac tout entier. Cela conduisit Lord Rayleigh à penser qu'elle devait y former une couche d'épaisseur monomoléculaire et il en déduisit ainsi la première estimation de la taille des molécules. Langmuir et Mademoiselle Pockells commencèrent à la fin du siècle dernier des études des propriétés physiques de ces intéressants milieux bidimensionnels. Ils sont aujourd'hui étudiés par des méthodes de plus en plus variées (mesures de tension superficielle, des propriétés visco-élastiques, des potentiels de surface, réflectivité et diffraction de rayons X et de neutrons, optique non-linéaire, microscopie de fluorescence et à l'angle de Brewster ...)

Les films de Langmuir présentent un intérêt fondamental, comme systèmes expérimentaux permettant de tester les modèles et simulations numériques portant sur la physique à deux dimensions. Ils intéressent également les biologistes, car les membranes des cellules des êtres vivants sont des bicouches de molécules amphiphiles. Par ailleurs ils sont la première étape de formation des films de Langmuir-Blodgett, aux nombreuses applications industrielles (optique, électronique, membranes filtrantes ...)

I. Introduction à la notion de tension superficielle (et interfaciale)

1. Définitions

Pour augmenter la surface libre d'un fluide d'une quantité ΔS , il faut fournir en général une énergie directement proportionnelle à ΔS . Le coefficient de proportionnalité est appelé **tension de surface** du fluide, il est souvent noté γ .

On définit de même la **tension interfaciale** entre deux fluides.

En se servant de cette notion de tension superficielle, expliquer pourquoi dans la cabine d'un vaisseau spatial l'eau est suspendue dans l'air sous forme de sphères.

2. Formes des gouttes

On dispose d'une huile silicone, qu'on a colorée en rouge, et d'un mélange eau-éthanol. Former une goutte de l'huile dans l'eau pure, dans l'alcool pur, puis dans le mélange alcoolique. Expliquer.

3. Mesures de tension superficielle

- montée capillaire: lorsqu'un tube fin en verre est trempé dans un cristalliseur contenant par exemple de l'eau (ou de l'alcool), on observe que le niveau du liquide dans le tube est plus haut que dans le cristalliseur. C'est ce qu'on appelle la montée capillaire. On observe qu'elle est inversement proportionnelle au diamètre du tube. Expliquer cette loi. Donner un ordre de grandeur de la tension interfaciale de l'eau.

- poids de goutte: comme son nom l'indique, cette méthode permet de mesurer la tension interfaciale entre deux fluides à partir du poids d'une goutte d'un des fluides dans l'autre. La masse d'une goutte d'un fluide 1, de densité ρ_1 , formée au bout d'un tube de diamètre r dans un fluide 2, de densité ρ_2 , est :

$$m = \frac{2\pi r \rho_1 f \gamma_{12}}{(\rho_1 - \rho_2) g}$$

où γ_{12} est la tension interfaciale entre les deux fluides, et f un facteur correctif. Interpréter cette formule, et la présence du terme correctif. Ce facteur correctif a été étudié en détails. C'est une fonction de $r/V^{1/3}$ uniquement (V est le volume de la goutte). Son allure et sa meilleure approximation par une parabole sont données en figure 1. On mesurera quelques tensions superficielles et interfaciales par cette méthode.

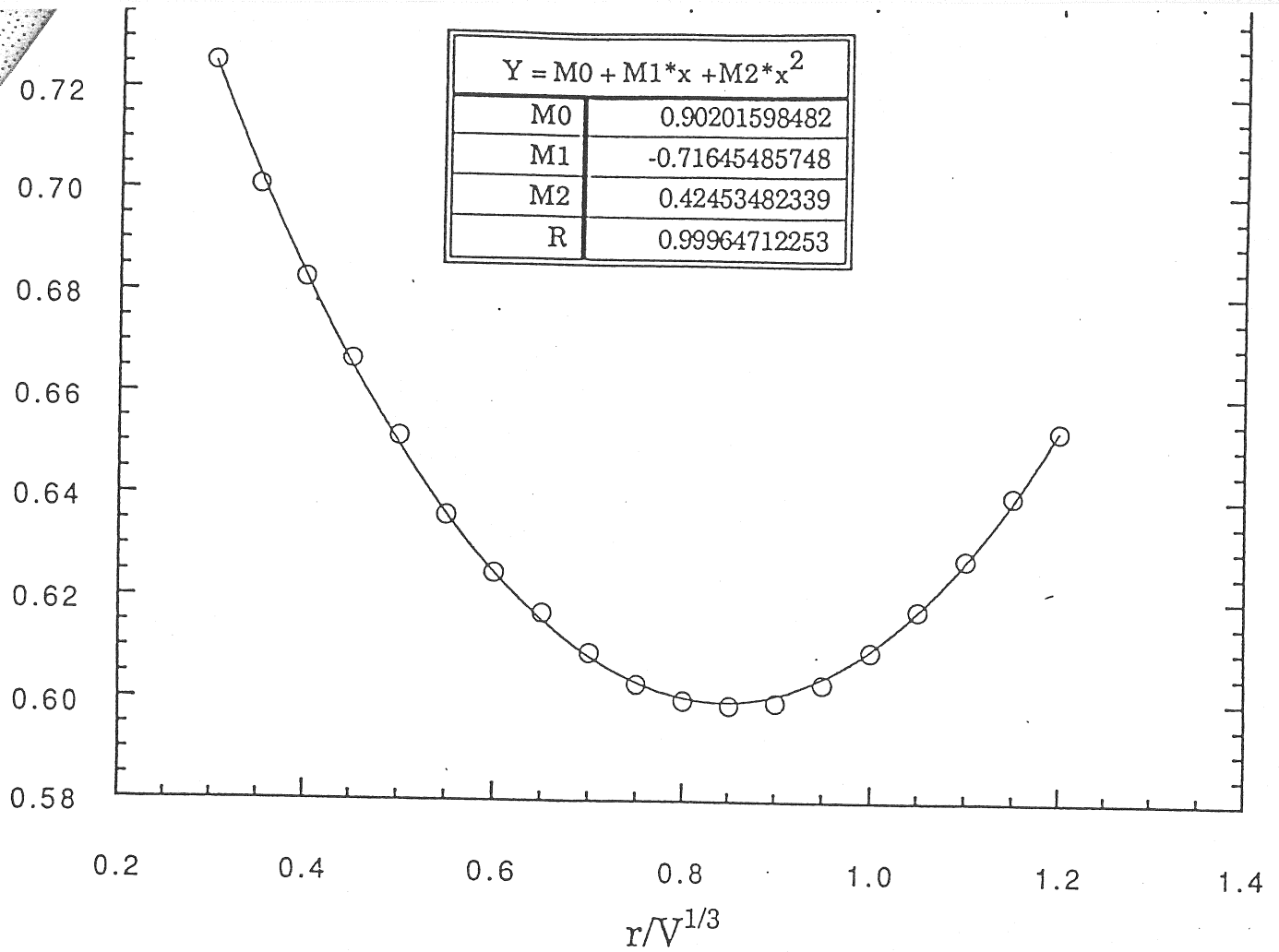


figure 1 : facteur correctif pour la méthode du poids de goutte

- la lame de Wilhelmy : on fait tremper une lame mince de verre, quartz, mica ou papier dans une cuve contenant le liquide dont on veut mesurer la tension superficielle γ . Elle est soumise à la force verticale vers le bas :

$$F = \rho_p L l e g + 2(e+l) \gamma \cos\theta - \rho_l h l e g$$

où g est l'accélération de la pesanteur, L , l et e sont les dimensions de la lame, h la hauteur immergée de la lame, ρ_l la densité du liquide, ρ_p celle de la lame et θ l'angle de mouillage, i.e. l'angle de contact entre la lame et le liquide.

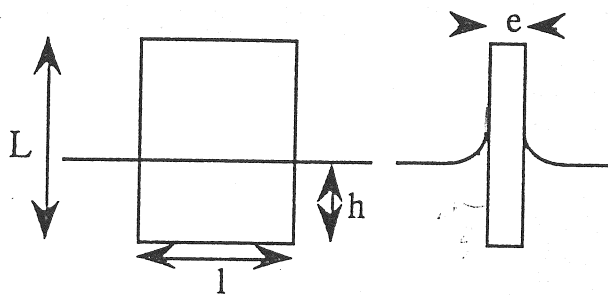


figure 2 : lame de Wilhelmy

Interpréter cette formule.

En déduire un moyen de mesurer γ si le mouillage est parfait ($\theta=0$).

C'est également une quantité facile à faire varier ; dans une cuve rectangulaire dont la surface est divisée en deux à l'aide d'une barrière, on dépose un film de Langmuir d'un côté de la barrière puis on fait varier la surface du film en déplaçant la barrière. C'est ce qu'on appelle une cuve de Langmuir.

- la pression de surface. Lorsqu'un film de Langmuir est adsorbé à la surface de l'eau, la tension superficielle diminue. La chute de tension superficielle est appelée **pression de surface** de la monocouche. Expliquer cette terminologie.

Pour constater l'existence d'une pression de surface, on pourra réaliser l'expérience suivante : faire flotter à la surface de l'eau une boucle de fil de teflon, déposer un film de Langmuir à l'intérieur de la boucle. Qu'observe-t-on ?

La pression de surface, en général notée π , peut bien sûr se déduire d'une mesure de tension superficielle, par exemple par la lame de Wilhelmy. Mais on peut aussi la mesurer directement : si une barrière de longueur a sépare une surface d'eau "propre" d'une surface recouverte d'un film, il s'exerce sur la barrière une force d'amplitude πa . C'est le principe de la balance de Langmuir. Quels sont la direction et le sens de cette force ?

6. Isothermes, diagramme de phases

On dispose d'une cuve de Langmuir thermostatée équipée d'une balance de Langmuir, d'eau propre, de solutions d'amphiphiles insolubles ...

Après avoir étalonné la balance de Langmuir (proposer une méthode), tracer quelques isothermes (c'est-à-dire des courbes donnant la pression de surface du film en fonction de l'aire par tête polaire, à température fixée) d'un ou plusieurs produits. Montrer que le film subit des changements d'état. Essayer de tracer un diagramme de phases, c'est-à-dire dans le plan température-pression de surface, les zones d'existence des différentes phases.

7. Dépôts de monocouches sur un substrat solide

Proposer une méthode pour rendre hydrophobe une surface hydrophile.

$$l \in [5,85 ; 22,7 \text{ cm}]$$

2. mesure d'une concentration micellaire critique: on dispose de sodium diméthyl sulfoxyde dont on veut déterminer la concentration micellaire critique. Pour cela, préparer plusieurs béchers de différentes concentrations et mesurer les tensions de surfaces correspondantes à l'aide du tensiomètre. Expliquer l'allure de la courbe. Refaire quelques mesures aux alentours du point intéressant. En déduire une valeur approchée de la concentration micellaire critique.

3. films de Langmuir: quand les molécules amphiphiles sont insolubles dans l'eau, seul existe le film de surface, appelé dans ce cas **film de Langmuir**. Les films de Langmuir se forment étonnamment simplement. Il existe deux manières de procéder. On peut mettre la substance amphiphile qu'on désire déposer en solution dans un solvant organique volatile et s'étalant sur l'eau, par exemple le chloroforme ou l'hexane. On dépose alors des gouttes de cette solution à la surface de l'eau, le solvant s'étale, puis s'évapore, ne laissant à la surface qu'un film d'épaisseur monomoléculaire de molécules amphiphiles. Certaines substances s'étalent également spontanément sur l'eau : on met au contact de la surface une petite goutte ou un petit cristal de cette substance, d'où s'étale alors spontanément un film.

4. Précautions générales dans l'étude des monocouches

Les films de Langmuir sont d'épaisseur monomoléculaire. Le nombre de molécules amphiphiles est donc toujours très faible par rapport au nombre de molécules d'eau d'abord, et surtout aux impuretés en solution. Prenons un exemple : une cuve de 30 cm^2 et d'un cm de profondeur recouverte d'une monocouche très dense (cf 5. pour les ordres de grandeur) ; il y a alors environ 10^{16} molécules d'amphiphiles à la surface. Si l'eau contient 10^{-10} M d'impuretés, elle contient alors $2 \cdot 10^{18}$ molécules d'impuretés. Il est donc important de travailler dans des bonnes conditions de propreté.

- Pour l'eau d'abord : elle doit être très pure. Nous utiliserons de l'eau ultrapure, purifiée par un système de filtres Millipore-MilliQ. Sa résistivité est de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. On veillera par ailleurs à utiliser de faibles épaisseurs d'eau.

- pour les cuves ensuite. Nous utiliserons des cuves en téflon, matière plastique qui a l'avantage d'avoir une surface très peu énergétique, en particulier d'être à la fois hydrophobe et lipophobe. Les cuves seront nettoyées avec précautions avec divers solvants organiques.

- le dernier problème, et non des moindres, est la contamination par l'environnement : gaz de l'air passant en solution, poussières grasses, matières organiques venant de l'expérimentateur. L'idéal est évidemment de travailler en salle blanche et sous atmosphère inerte. Nous nous contenterons d'un minimum de précautions : manipulations dans une enceinte fermée et avec des gants.

5. Les propriétés physiques des couches de Langmuir

- l'aire par tête polaire. On a l'habitude de donner, plutôt que la densité (bidimensionnelle) d'un film de Langmuir, son inverse : l'aire par tête polaire. C'est une quantité facile à mesurer. Comment ?

II. Films de Langmuir

1. Quels corps forment des monocouches ? Pourquoi ?

Seule une catégorie particulière de molécules forment des films monomoléculaires à la surface de l'eau. Il s'agit des molécules amphiphiles. Elles sont constituées de deux parties antagonistes : une partie hydrophile (c'est-à-dire soluble dans l'eau), appelée tête polaire (par exemple un groupement acide carboxylique COOH), et une partie hydrophobe (c'est-à-dire insoluble dans l'eau) mais lipophile (soluble dans les huiles), appelée queue (il s'agit en général d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques). On a l'habitude de les schématiser de la façon suivante :

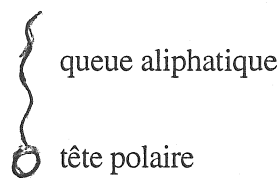
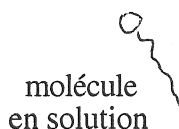


figure 3 : molécule amphiphile

De cette structure particulière naît une tendance à se placer aux interfaces, interface eau/air ou interface eau/huile, tête polaire dans l'eau et queue aliphatique dans l'air ou dans l'huile. Les tensions interfaciales s'en trouvent diminuées. Ces substances amphiphiles, appelées aussi tensio-actifs ou surfactants (surface active agents), permettent ainsi de rendre plus stables les émulsions (c'est le rôle de l'œuf dans la mayonnaise) et de former des microémulsions.

Suivant la longueur de la chaîne carbonée et le polarité de la tête, les molécules amphiphiles sont plus ou moins solubles dans l'eau. Quand elles sont solubles dans l'eau, elles forment différents types de structure en présence d'eau :

- une partie des molécules est dispersée en solution,
- elles ont cependant une plus grande affinité pour la surface, où elles forment un film d'épaisseur monomoléculaire, appelé **film de Gibbs**,
- au-dessus d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique, une partie des molécules se regroupe pour ne présenter à l'eau que leurs parties hydrophiles, en micelles sphériques ou en structures plus compliquées.



micelle



figure 4 : solution aqueuse d'amphiphiles