

**Thermodynamique des interfaces**

**1** Calculer la tension superficielle d'un liquide à la température  $T$  connaissant sa masse molaire  $MM$ , sa densité  $\rho$  ainsi que les valeurs de  $W_{AA}$  et de  $z_b$ . Exemple : effectuer le calcul pour  $\text{CCl}_4$  ( $MM = 153.82 \text{ g/mole}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ , en sachant que  $\rho = 1.6 \times 10^3 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ ,  $W_{AA} = -1.78 \times 10^{-20} \text{ [J/lien]}$  et  $z_b = 6$ .

Note : supposer pour simplifier que les molécules de  $\text{CCl}_4$  forment un empilement cubique simple dans la phase liquide. (length of unit cell, (side of cube)  $c = ((MM/\rho)/(N_A))^{1/3}$

**Solution.**

En transférant une molécule de liquide de la masse vers la surface, son indice de coordination passe de  $z_b = 6$  à  $z_s = 5$ . Connaissant la densité, en supposant pour simplifier un arrangement cubique simple des molécules dans le liquide, on calcule le côté du cube :

$$c = [(153.82 \cdot 10^{-3} / 1.6 \cdot 10^3) / (6.0 \cdot 10^{23})]^{1/3} = 5.42 \cdot 10^{-10} \text{ [m]} = 0.542 \text{ [nm]}$$

Donc l'aire  $A$  d'une face du cube est :

$$A = c^2 = 2.94 \cdot 10^{-19} \text{ [m}^2\text{]} = 0.294 \text{ [nm}^2\text{]}$$

D'après l'Eq. (2.1.3) on calcule finalement :

$$E_s/A = 0.5 \times (-1.78 \cdot 10^{-20}) \times (5-6) / (2.94 \cdot 10^{-19}) = 3.02 \cdot 10^{-2} \text{ [J/m}^2\text{]} = 30.2 \text{ [mN/m]}$$

**2** Etant donné les tensions superficielles respectives de l'eau et du benzène :  $\gamma_{\text{eau}} = 72.8 \text{ [mN/m]}$ ,  $\gamma_{\text{benzène}} = 28.9 \text{ [mN/m]}$ , et la tension interfaciale eau/benzène  $\gamma_{\text{eau/benzène}} = 35.0 \text{ [mN/m]}$ , calculer le coefficient d'étalement initial eau-benzène. Après mise en équilibre, un peu de benzène se dissout dans l'eau ce qui amène sa tension superficielle à  $\gamma_{\text{eau}} = 62.4 \text{ [mN/m]}$ . Que devient le coefficient d'étalement eau-benzène ?

**Solution.**

$S(\text{init.}) = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \text{ [mN/m]} > 0$  : le benzène s'étale sur l'eau ;

$S(\text{éq.}) = 62.4 - (28.9 + 35.0) = -1.5 \text{ [mN/m]} < 0$  : le benzène ne s'étale plus.

**3** Calculer l'excès de pression à l'intérieur d'une bulle de savon de rayon connu, connaissant la tension superficielle de la solution utilisée pour former la bulle.

Exemple : cas d'une bulle formée à partir d'une solution de SDS (concentration  $>$  à CMC), le rayon de la bulle étant  $1.0 \text{ [cm]}$ . La tension superficielle de la solution est  $\gamma_{LV} = 38 \text{ [mN/m]}$ .

**Solution**

En appliquant l'Eq. (2.1.20) on trouve :

$$\Delta p = 2 \times (38 \times 10^{-3}) / (1 \times 10^{-2}) = 15.2 \text{ [Pa]} = 1.52 \times 10^{-4} \text{ [atm]}$$

Note : une bulle présente *deux* interfaces liquide/air : la surface *interne* et la surface *externe*

**4** A une température donnée, calculer la pression relative provoquant la condensation d'un liquide dans une fente d'épaisseur connue dans un solide, connaissant l'angle de mouillage liquide/solide.

Exemple :  $T = 25^\circ\text{C}$  ; le liquide est l'eau ( $\gamma_{\text{eau}} = 72.8 \text{ [mN/m]}$ ,  $MM = 18.02 \text{ [g/mole]}$ ,  $\rho = 1'000 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ ) ; l'angle de mouillage  $\theta = 10^\circ$ , et l'épaisseur de la fente  $h = 10 \text{ [nm]}$ .

**Solution**

On applique l'Eq. (2.3.6) :

$$\ln(p/p^\circ) = -2 \times (18 \times 10^{-3} / 1000) \times (72.8 \times 10^{-3}) \times 0.985 / (8.314 \times 298.15 \times 1.0 \times 10^{-8}) = -0.104$$

$\ln(p/p^\circ) = \ln(0.904)$ . Donc,  $p/p^\circ = 0.904$ , soit 90.4% d'humidité relative.

## 5 Montée capillaire

a) Déterminer la hauteur  $h$  [cm] de montée d'un liquide dans un tube capillaire, connaissant  $\gamma_{LV}$ , la tension superficielle du liquide,  $\rho_L$ , la densité du liquide,  $r$ , le rayon interne du tube, et  $\theta$ , l'angle de mouillage de la paroi du tube par le liquide.

b) Déterminer le rayon  $R$  du ménisque sphérique au sommet de la colonne de liquide.

c) Déterminer  $\Delta p$  [bar], la dépression existant juste en dessous de la surface du ménisque.

Exemple : le liquide est l'eau ( $\gamma_{eau} = 72.8$  [mN/m],  $MM = 18.02$  [g/mole],  $\rho = 1'000$  [kg/m<sup>3</sup>]), l'angle de mouillage  $\theta = 20^\circ$ , et le rayon du capillaire  $r = 0.10$  [mm].

a) L'équation (2.2.4) donne, après transformation :

$$h = 2\gamma_{LV} \cos\theta / \Delta\rho g r ;$$

$$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V \cong \rho_L \Rightarrow h = 2\gamma_{LV} \cos\theta / \rho_L g r$$

De là :

$$\begin{aligned} h &= 2\gamma_{LV} \cos\theta / \rho_L g r = 2 \times 72.8 \times 10^{-3} \cos(20^\circ) / 1'000 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-5} = 0.148 \times 0.940 \\ &= 0.139 \text{ [m]} = 13.9 \text{ [cm]} \end{aligned}$$

b) La relation entre  $R$  et  $r$  est :

$$R = r \cos\theta ; \text{ donc :}$$

$$R = 0.10 / \cos(20^\circ) = 0.10 / 0.940 = 0.106 \text{ [mm]}$$

c) L'équation (2.1.20) donne :

$$\Delta p = 2\gamma_{LV} / R = 2 \times 72.8 \times 10^{-3} / 0.106 \times 10^{-3} = 1'368.2 \text{ [Pa]} = 0.0137 \text{ [bar]}$$