

Chapitre 1

1. Introduction

L'étude de la formation de films minces est à la base de connaissances qui débouchent sur des applications en biologie, en optoélectroniques, en sciences des matériaux et en sciences de l'environnement. Elle permet notamment de mieux comprendre les effets de la pollution marine par les hydrocarbures et la manière d'y remédier.

L'influence des charges électrique sur les propriétés des surfaces est énorme.

Ces interactions coulombiennes sont responsables de myriades de comportements particuliers. Les échangeurs d'ions sont un exemple d'application de ce phénomène que l'on retrouve aussi dans la nature (argiles, zéolites....).

La friction et la mouillabilité sont également des phénomènes essentiellement de surface. L'étude du frottement d'une surface sur l'autre a même reçu un nom spécifique, la tribologie dont une application courante est la détermination de la vitesse d'un véhicule par la mesure de la longueur des traces de freinage. De nombreuses applications sont tributaires de recherches poussées en physico-chimie des surface (Sprays, encres, détergents, emballages alimentaires, verre optique de contact...) et la flottation, méthode de séparation basée sur la mouillabilité est une de technique indispensable au traitement de certains minerais (nickel, or, oxydes de fer, graphite, soufre...).

En fin, d'importantes réactions industrielles sont catalysées à la surface d'un solide, contribuant pour près de 70% à la fabrication des produits chimiques de base (NH_3 , éthène, H_2 par exemple). Le cracking des hydrocarbures à longue chaîne et la lutte contre la pollution de l'air bénéficient aussi des progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes de catalyse hétérogène.

A l'évidence, toute interaction d'un solide ou d'un liquide avec son environnement gazeux, liquide ou solide, ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de la surface qui les sépare. A noter que le terme *surface* est essentiellement employés dans le contexte de frontières de phase gaz-liquide ou gaz-solide ; dans tous les autres cas c'est d'*interface* dont on parle. Cette interaction implique une variété de questions fondamentales, par exemple :

- Quelle est exactement la topographie de la surface, c'est-à-dire la situation géométrique des atomes à cette frontière ?
- Ya-t-il des différences structurales entre la surface et le sein du matériau ?
- Quelle est la structure électronique de la surface ?
- Quelle sont les genre et nombre d'atomes superficiels ? Existe-t-il des gradients de concentrations perpendiculaires ou parallèles à la surface ?
- Comment le phénomène d'adsorption se produit-il ? Quelle est la géométrie et la configuration des sites d'adsorption ?
- Quelles sont les interactions entre surface solide ou liquide et les atomes ou les molécules adsorbées ?

Enfin, comment une réaction chimique se déroule -t-elle entre deux entités adsorbées ?

Pour répondre à toutes ces questions un grand nombre de techniques analytiques spécifiques ont été développées dont le tableau (1) donne un échantillon.

Table 1 : Techniques analytiques spécifiques à la surface.

| Acronyme | Méthode et méthodes associées | Description | Informations reçues |
|---------------------|---|---|---|
| DEPE <i>LEED</i> | Diffraction d'électrons de faible énergie <i>Low-energy electron diffraction</i> | Rétrodiffusion élastique d'électrons de 10 à 200 eV | Géométrie de la surface |
| DJM <i>MBS</i> | Diffusion de jets moléculaires Molecular beam scattering | Détermination du temps de séjour des adsorbats à la surface | Cinétique de réactions de surface; chimisorption |
| DRES <i>SERS</i> | Diffusion Raman exaltée de surface Surface-enhanced Raman scattering | Diffusion de lumière visible monochromatique mettant en valeur les états vibrationnels des adsorbats | Etats des adsorbats |
| FIL <i>LIF</i> | Fluorescence induite par laser Laser induced fluorescence | Emissions provenant des espèces adsorbées ou des atomes superficiels excités par un faisceau laser | Composition chimique de la surface |
| MET <i>STM</i> | Microscopie à effet tunnel Scanning tunnelling microscopy | Passage des électrons de la surface à la pointe d'une aiguille par effet tunnel | Géométrie d'une surface conductrice |
| MFA . <i>AFM</i> | Microscopie à force atomique Atomic force microscopy | Force mesurée sur la pointe d'une aiguille parcourant la surface, attachée à un guide en porte-à-faux | Géométrie de la surface |
| SA | Spectroscopie Auger Auger électron | Emission d'un second électron suivant l'expulsion | Composition atomique de la |

| | | | |
|--|---|--|------------------------------------|
| <i>AES</i> | spectroscopy | d'un premier électron par un flux électronique de haute énergie | surface |
| SMIS SIMS | Spectrométrie de masse d'ions secondaires Secondary-ion mass spectrometry | Analyse par spectrométrie de masse des atomes superficiels ionisés éjectés par l'impact d'ions d'environ 1 keV | Composition chimique de la surface |
| SPX SPU XPS UPS ESCA | Spectroscopie de photoémission d'électron par RX - par rayons ultraviolet X-ray photoelectron spectroscopy Ultraviolet photoelectron spectroscopy Electron spectroscopy for chemical analysis | Analyse du spectre des électrons éjectés de la surface par rayons X ou ultraviolet | Composition chimique de la surface |

2. Tension superficielle

Lorsque l'on parle de surface, une première différence apparaît entre le lieu géométrique que constitue la surface mathématique et la frontière physique dont nous parlerons dans ce chapitre. En effet, la surface au sens strict du terme possède une aire mais pas d'épaisseur. En chimie, c'est une région dans laquelle les propriétés varient de celles d'une phase à celles de la phase adjacente. Cette transition se déroule sur une distance d'au moins une dimension moléculaire et de ce fait, une surface physique possède une épaisseur.

2.1. Définitions et unités

Un certain nombre de phénomènes sont observés, tels le perlage de gouttes d'eau sur une surface ou l'ascension spontanée d'un liquide dans un tube capillaire, qui correspondent à des forces superficielles. Le comportement des molécules au sein d'un liquide n'est pas le même qu'à la surface de celui-ci, comme l'illustre la figure 2. Dans le liquide, les interactions entre molécules voisines, dues notamment aux forces de van der Waals, s'équilibrent. Par contre, leur résultante n'est pas nulle à la surface ; il se crée une force perpendiculaire à cette dernière qui attire les molécules superficielles vers le sein du liquide, minimisant ainsi l'aire de la surface ou de l'interface.

Toutefois, si la molécule possède suffisamment d'énergie, elle peut même quitter la surface et passer dans la phase gazeuse dans laquelle les interactions entre molécules voisines sont pratiquement négligeables par rapport à celles existant en phase liquide.

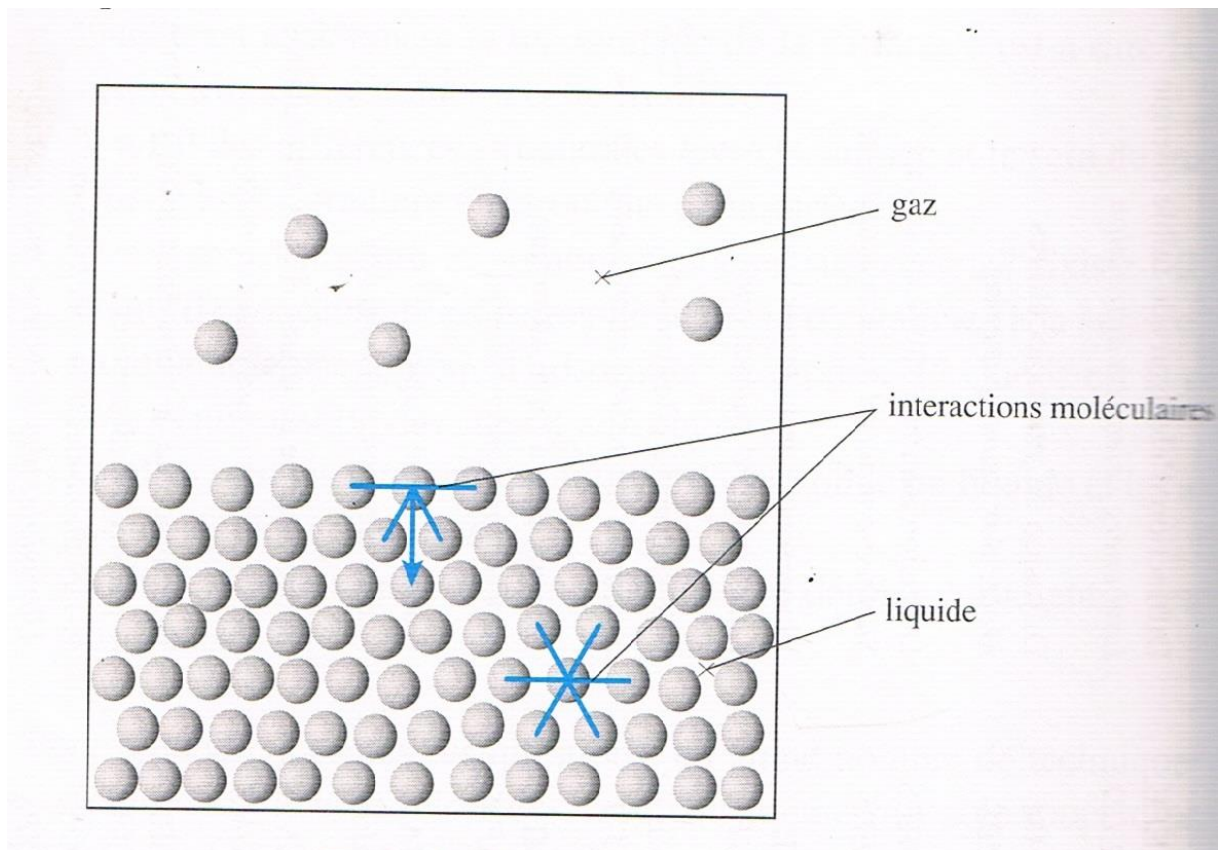


Figure 1 : Schéma d'une interface liquide-gaz.

Un appareillage très simple, représenté à la figure 2, permet d'évaluer ces forces superficielles. Un fil coudé supporte une tringle mobile formant ainsi un cadre sur lequel un film liquide est formé par immersion du tout dans le liquide dont on veut déterminer la *tension superficielle*, γ . En appliquant une force F à la tringle, celle-ci se déplace de AB à $A'B'$ où s'établit un nouvel équilibre.

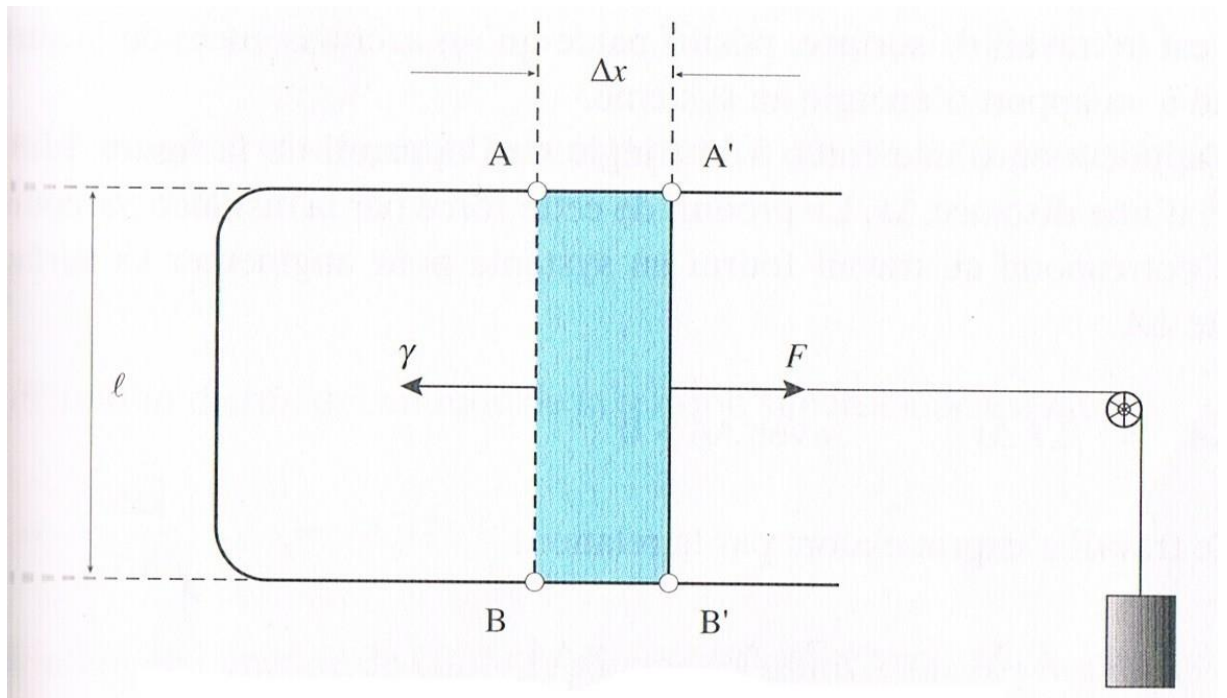


Figure 2 : Mise en évidence de la tension superficielle.

Ce montage à l'avantage d'être simple et d'illustrer comment la tension à la surface est quantifiée par la tension superficielle qui agit dans le sens d'une diminution de l'aire de la surface à moins qu'une force F opposée soit appliquée à la tringle. Dans le cas idéal d'un glissement de la tringle sans frottement, cette force peut être mesurée et dépend de la longueur l de la tringle. Ainsi la propriété intrinsèque de la surface du liquide est donnée par la force par unité de longueur. Dans le cas présent comme le film est composé de deux surfaces, l'expression de la tension superficielle prend la forme :

$$\gamma = F/2l \quad \Rightarrow \quad F = \gamma \cdot 2l \quad (1)$$

La tension superficielle à la surface d'un liquide a la dimension d'une force (masse. accélération) rapporté à une longueur :

$$[\gamma] = (m \cdot l \cdot t^{-2}) / l = m \cdot t^{-2}$$

Et s'exprime en $N \cdot m^{-1}$ ou $dyn \cdot cm^{-1}$ mais l'unité la plus courante est le $g \cdot s^{-2}$.

Le travail dépensé (W) donné par la relation suivante :

$W = F \cdot dx$ (2), et l'accroissement obtenu de l'aire de la surface (ΔA) de film donné par la relation :

$\Delta A = 2 (l \cdot dx)$, et par le remplacement de la valeur de F à partir de l'équation (1) dans l'équation (2), on obtient la relation suivante :

$$W = \gamma \cdot 2l \cdot dx \quad (3)$$

$$W = \gamma \cdot \Delta A \quad (4)$$

$$\gamma = W/\Delta A \quad (5)$$

Unités de tension superficielle :

dyne/cm dans le cas de définition de $\gamma = F/2l$

erg/cm² dans le cas de définition de $\gamma = W/\Delta A$

2.2. Fonctions thermodynamiques de surface

Comparée à la dimension d'une pression ($F \cdot l^{-2}$), la tension superficielle est assimilable à une pression unidimensionnelle ($F \cdot l^{-2}$). La variation d'énergie interne, ΔU , doit alors être corrigée par un terme qui tienne compte des changements de l'aire des surfaces de ce système, négligés jusqu'ici et la relation ($\Delta U = q - P dV$) prend la forme :

$$\Delta U = q - P dV + {}_s w \quad (2)$$

où w_s est le travail de surface, positif parce qu'un accroissement de la surface correspond à un apport d'énergie au système.

L'application d'une force à la tringle de l'appareil de la figure 2 déplace celle-ci d'une distance dx . Le produit de cette force par la distance parcourue par la tringle correspond au travail fourni au système pour augmenter sa surface d'une quantité dA :

$$dA = 2l dx \text{ avec } dx > 0$$

Ce travail s'exprime alors par la relation :

$${}_s w = F \Delta x = \gamma 2l dx = \gamma dA \quad (3)$$

On obtient ainsi une seconde définition de la tension superficielle : elle correspond au travail par unité d'aire. En terme d'unité, γ est donc une énergie de surface :

$$[\gamma] = J/m^2 = (kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} / m^2) = kg \cdot s^{-2} = m \cdot t^{-2}$$

Pour un système réversible, l'échange de chaleur entre le système et son environnement s'écrit : $q = T dS$ (chimie 1)

et, en remplaçant ${}_s w$ et q tirés des relations (3) et (chimie 1) dans l'expression (2), la variation de l'énergie interne du système s'écrit :

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA \quad (4)$$

En tenant compte des définitions de l'enthalpie, ΔH , et de l'énergie de Gibbs, ΔG :

$$H = U + PV \quad (\text{chimie 1})$$

et

$$G = H - TS \quad (\text{chimie 1})$$

il vient :

$$G = U + P V - T S$$

et

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

En remplaçant dU par sa valeur, tirée de l'équation (4) :

$$dG = \gamma dA + V dP - S dT \quad (5)$$

Ainsi, à pression et température constantes ce qui est le plus souvent le cas au laboratoire, il vient :

$$dG = \gamma dA \quad (6)$$

La définition thermodynamique de la tension superficielle est alors :

$$\gamma = (dG / dA)_{P, T} = d_s G \quad (7)$$

soit la variation de l'énergie de Gibbs rapporté à l'unité d'aire, à pression et température constantes, due aux phénomènes de surface.

2.3. Tension superficielle et température

L'énergie de Gibbs de surface $\Delta_s G = \gamma$ est d'autant plus élevée que l'attraction des molécules de l'interface vers l'intérieur du liquide est plus forte. Or l'énergie propre des molécules augmente avec la température et cette attraction diminue ; à la température critique T_c , elle devrait même s'annuler puisque les forces intermoléculaires sont devenues incapables de maintenir la cohésion du liquide.

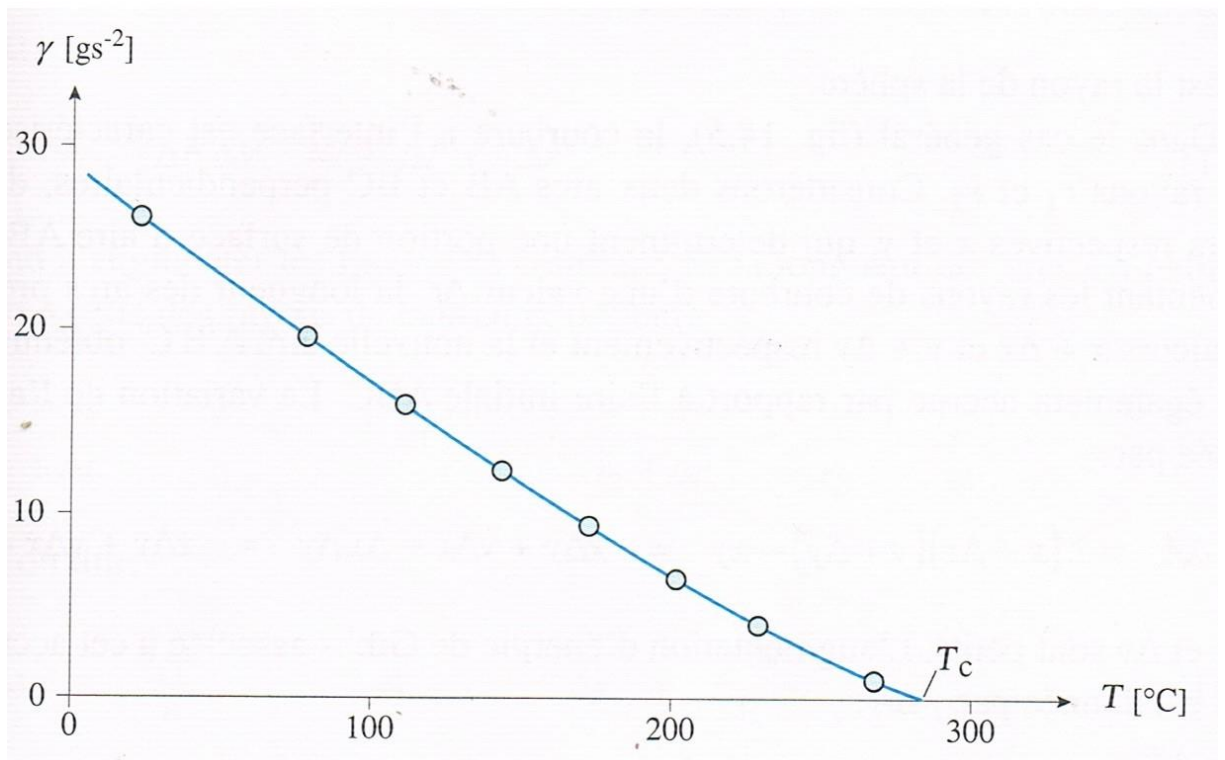


Figure 3 : Variation de la tension superficielle de CCl_4 en fonction de la température

La figure 3 présente le cas du tétrachlorométhane dont la tension superficielle diminue pratiquement linéairement avec l'augmentation de la température.

Ce comportement, caractéristique de la plupart des liquides, a conduit à l'établissement d'une série de relations empiriques qui décrivent le phénomène. La plus récente a été développée en 1945 par E.A. Guggenheim :

$\gamma = \gamma_0 [1 - (T/T_c)]^n$ est une constante caractéristique du liquide et dans laquelle T est exprimée en $^{\circ}\text{C}$; n est égal à $11/9$ pour la plupart des composés organiques mais sa valeur s'approche de l'unité pour les métaux.

Tableau 2 : valeurs de tension superficielle de certains liquides à différentes températures

| Tension superficielle | $\gamma \cdot 10^{-3}$ (dynes/cm) | | | |
|-----------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | 0°C | 25°C | 50°C | 75°C |
| Liquide | | | | |
| Benzène | 31,60 | 28,20 | 25,00 | 21,00 |
| Chloroforme | 29,00 | 26,10 | 23,10 | 20,20 |
| Alcool éthylique | 24,00 | 21,80 | 19,80 | - |
| Nitrofurane | 46,40 | 43,20 | 40,20 | 37,30 |
| Eau | 75,46 | 71,19 | 67,91 | 63,50 |

- **Équation d'Eötvös**

La tension superficielle diminue lorsque la température augmente : cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique, la force qui attire les molécules vers l'intérieur et par conséquent la tension superficielle devrait donc décroître si la température augmente; à la température critique la tension superficielle s'annule ; plus le liquide étudié à une température très éloignée de sa température critique plus sa tension superficielle sera élevée.

Eötvös propose une équation de la forme :

$$\gamma (M/d)^{2/3} = K (T_c - T)$$

M : la masse molaire

D : densité de liquide

K : constante de température ou constante d'Eötvös

- **Relation empirique de Ramsay-Shields**

Ramsay-Shields ont proposé la relation suivante :

$$K = [\gamma_1 (M/d_1)^{2/3} - \gamma_2 (M/d_2)^{2/3}] / (T_2 - T_1)$$

Cette formule permet de retrouver une tension superficielle à une température t_2 connaissant la tension superficielle à t_1 .

McLeod a donné une autre relation à la tension superficielle :

$$\gamma = C (d - d_0)^4$$

où d_0 représente la masse spécifique d'une vapeur liquide et est une constante liée au liquide. Sur la base de cette Sugden le concept d'un Parachor (P), qui exprime le volume moléculaire d'un liquide à une température à laquelle la tension superficielle est égale à un :

$$P = M C^{1/2} = [M / (d - d_0)] \gamma^{1/4}$$

Puisque d_0 est très petit devant d , donc :

$$P = V \gamma^{1/4}$$