

# Evaluation de la pureté d'un composé liquide par étude de sa tension de surface



## I) Déterminer une tension de surface

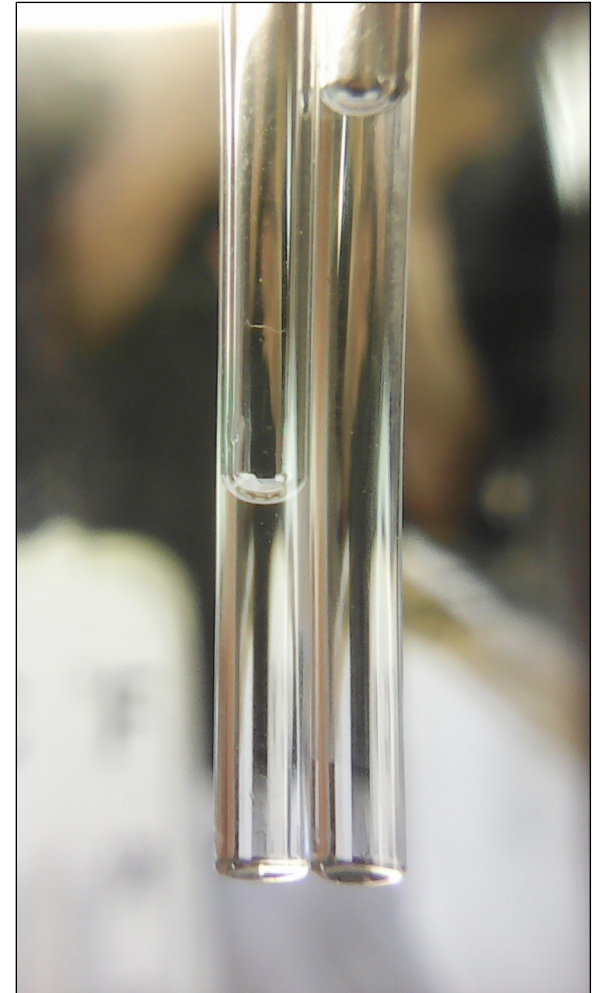
- Tensiomètre de Lecomte du Noüy
- Quand on s'intéresse au profil d'une goutte
- Etude de la capillarité
- Peser la masse d'une goutte
- Comparaison des méthodes

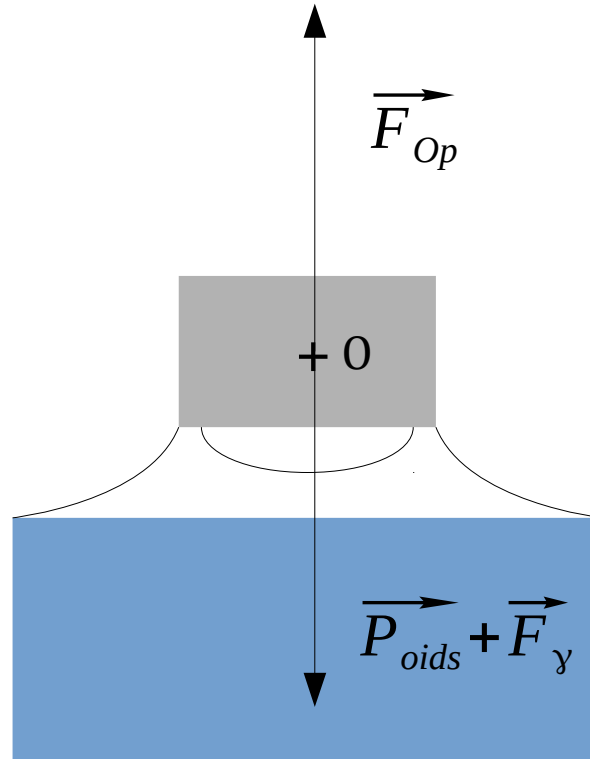
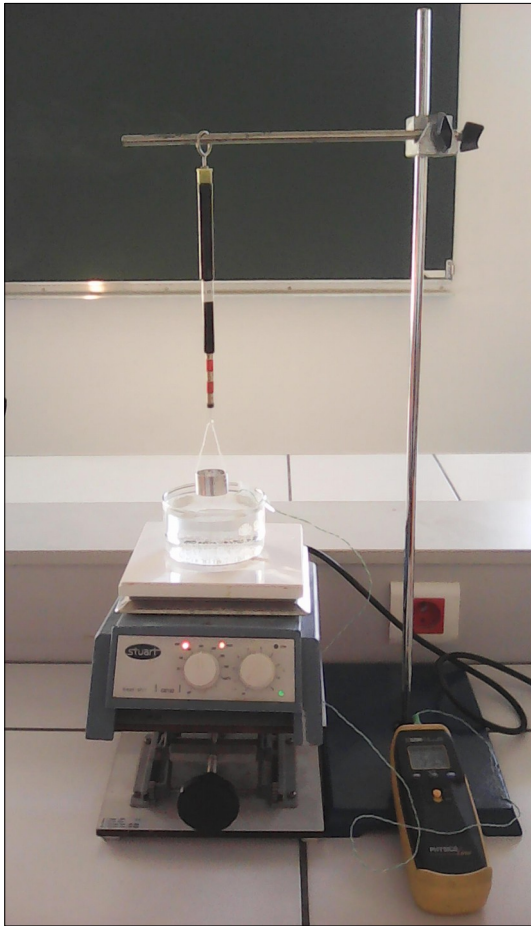
## II) Thermodynamique de la tension superficielle

- Modélisation de la surface et excès de surface
- Modéliser le comportement d'une impureté
- Excès de surface positif
- Excès de surface négatif
- Excès de surface proche de 0

## III) Evaluer la pureté d'un composé liquide

- Caractériser l'impureté
- Déterminer un degré d'impureté
- Critique et limites





$$\gamma = \frac{\Delta F}{4 \pi R_a}$$

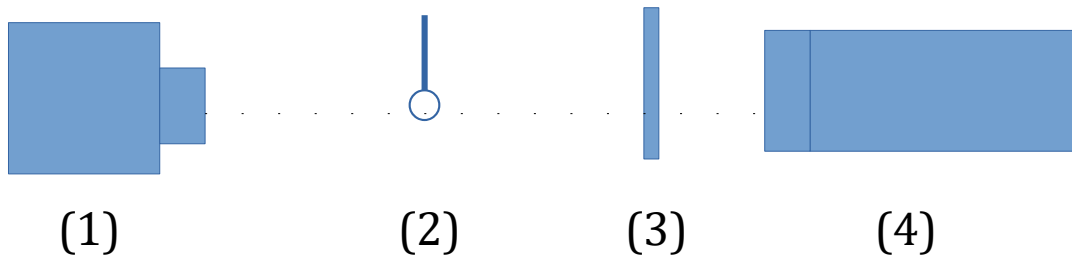
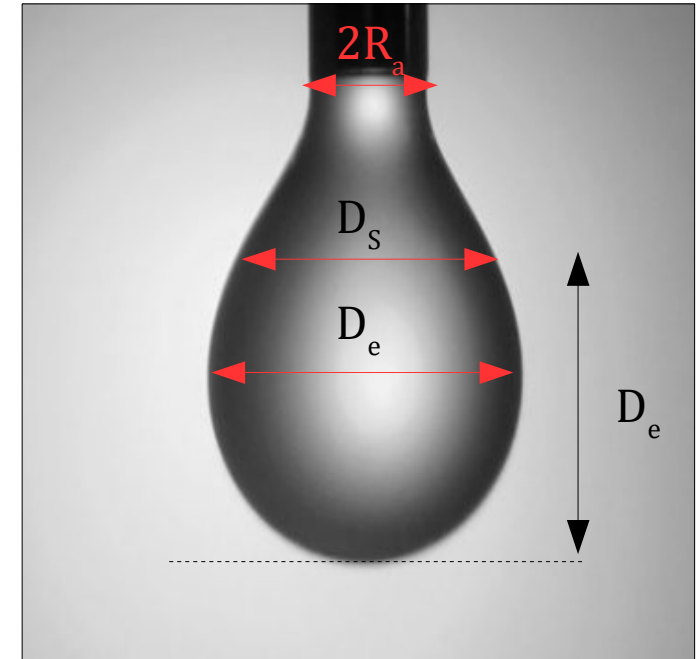
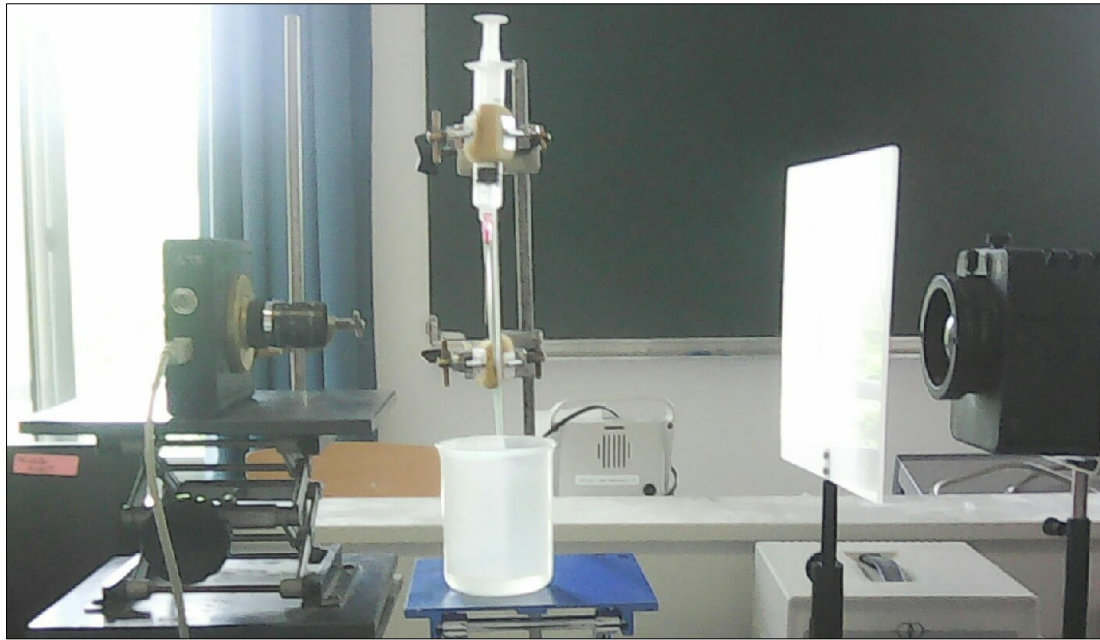
$$R_a = \frac{R_{\text{extérieur}} + R_{\text{Intérieur}}}{2}$$

$$\vec{P}_{oids} + \vec{F}_\gamma = m \vec{g} + \vec{\gamma} 4 \pi R_a$$

- $\gamma$  tension de surface ( en mN/m )
- F force ( en N )
- $R_a$  rayon moyen de l'anneau ( en mm )

précision:  $\pm 4,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

# Quand on s'intéresse au profil d'une goutte



(1) : caméra  
(2) : goutte

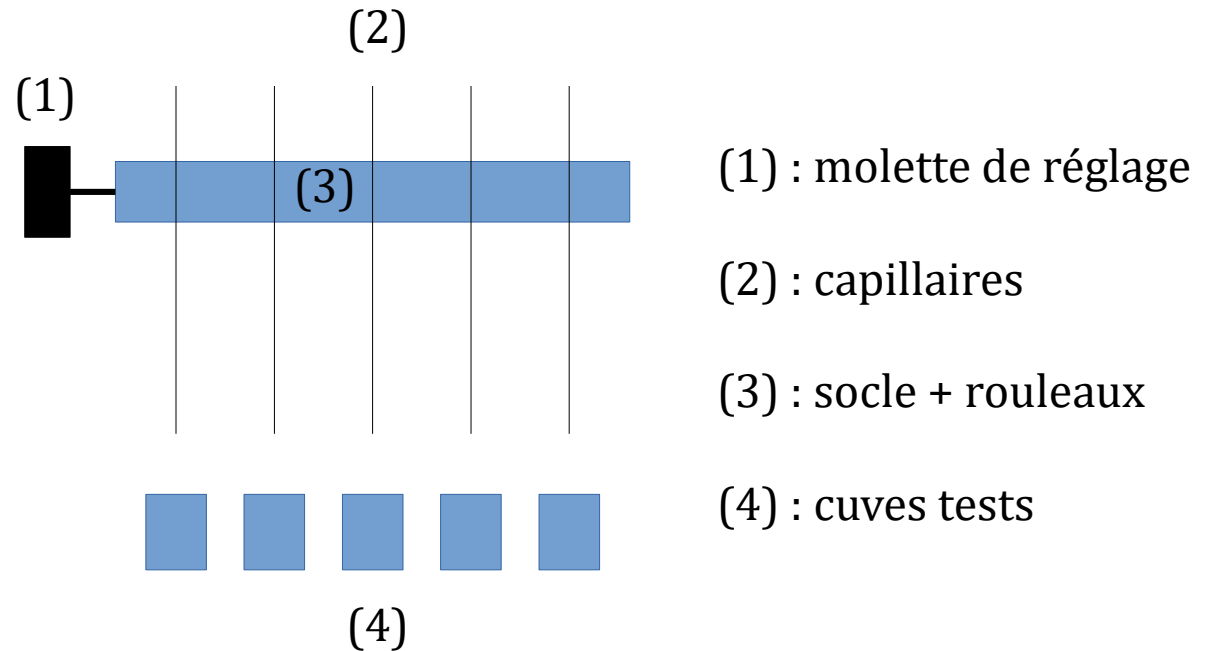
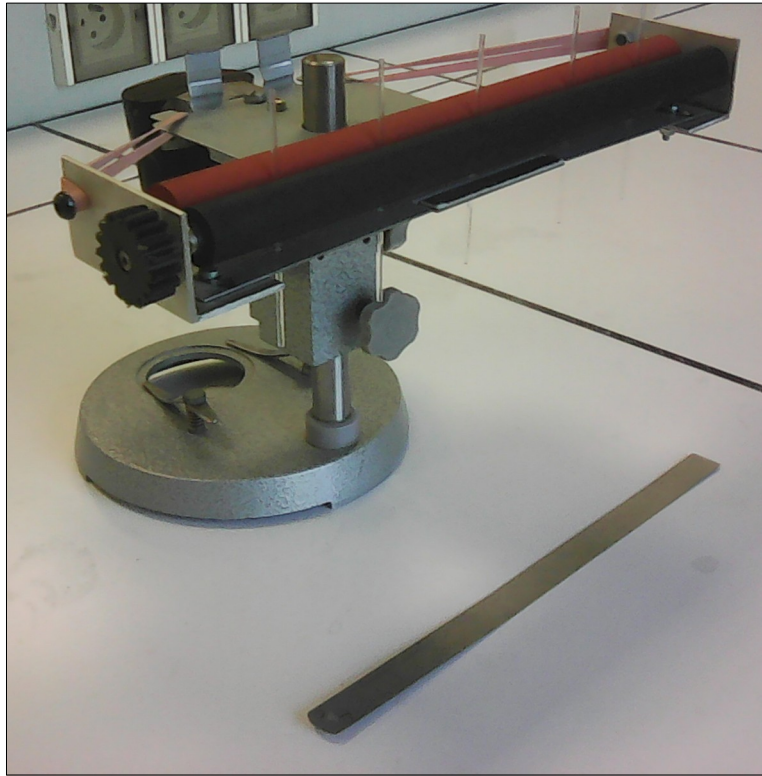
(3) : écran dépoli  
(4) : projecteur

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g R_o^2}{A}$$

- $\rho$  masse volumique ( en  $\text{kg.m}^{-3}$  )
- $D_e, D_s, R_a$ , distances ( en mm )

précision :  $\pm 2,9 \text{ mN.m}^{-1}$





- $\rho$  ( en  $\text{kg.m}^{-3}$  )  
masse volumique du fluide montant dans le capillaire
- $h$  ( en mm )  
hauteur d'ascension du fluide dans la capillaire
- $R_a$  ( en mm )  
rayon moyen du capillaire

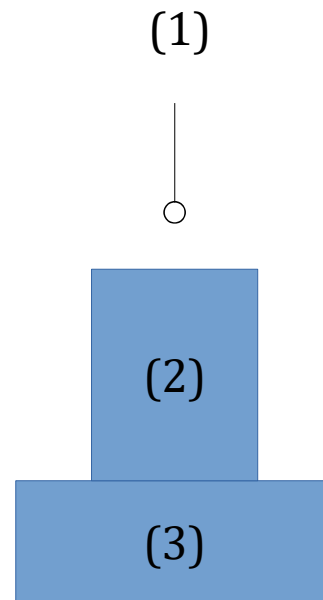
$$\gamma = \frac{\rho g h}{2} R_a$$

précision :  $\pm 4,4 \text{ mN.m}^{-1}$

# Peser la masse d'une goutte



- $m$  ( en  $mg$  )  
masse de la goutte
- $R_a$  ( en  $mm$  )  
rayon moyen de la pipette



(1) : pipette  
(2) : bécher  
(3) : balance de précision



$$\gamma = \frac{mg}{2\pi R_a}$$

précision :  $\pm 2,3 mN \cdot m^{-1}$

## Méthode par arrachement :

Précision : 4,8 mN.m<sup>-1</sup>

**X**

Reproductibilité : difficile

Manipulation : simple

## Méthode de la goutte pendante :

Précision : 0,6 mN.m<sup>-1</sup>

**X**

Reproductibilité : difficile

Manipulation : difficile

## Méthode par ascension capillaire :

Précision : 4,4 mN.m<sup>-1</sup>

**X**

Reproductibilité : difficile

Manipulation : modérée

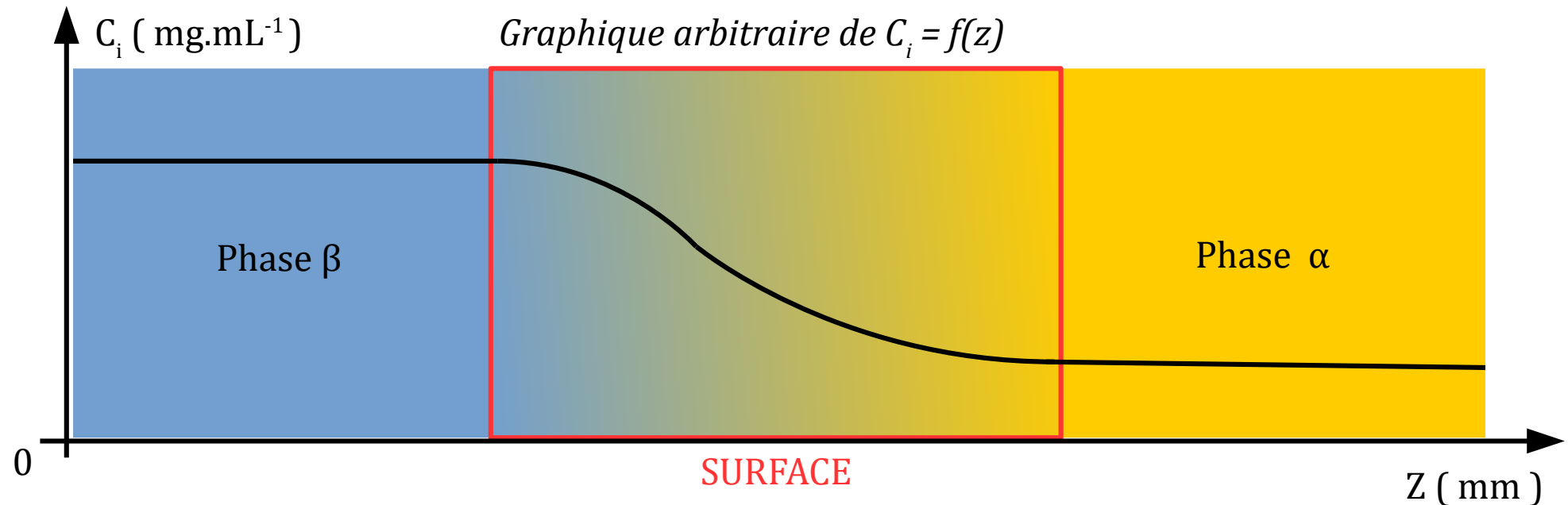
## Méthode de la goutte tombante :

Précision : 2,3 mN.m<sup>-1</sup>

**O**

Reproductibilité : oui

Manipulation : simple



$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

•  $i$  espèces :

$$d\mu_i = RT d \ln(a_i)$$

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i RT d \ln(a_i)$$

• 1 espèce :

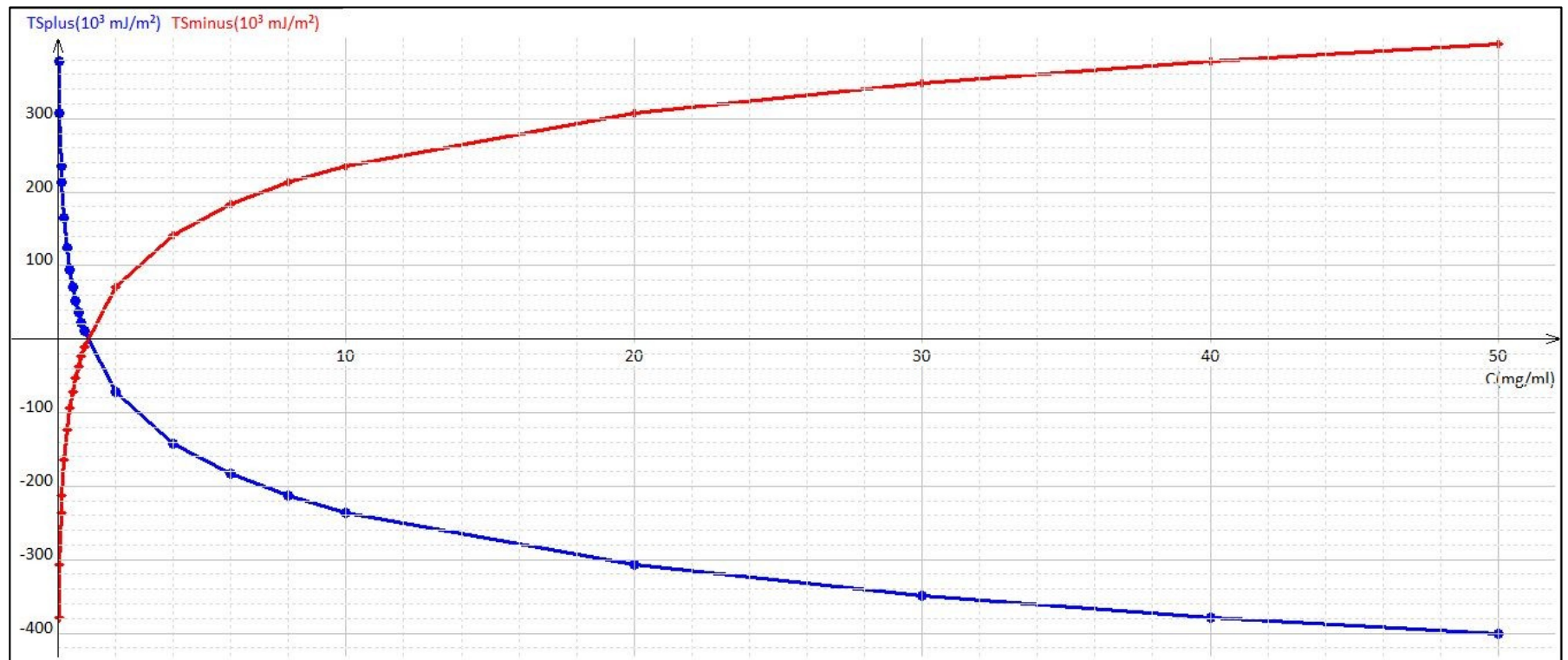
$$-d\gamma = \Gamma RT d \ln(a)$$

$$\gamma = -\Gamma RT \ln(a) + cte$$

- $C_i$  concentration en  $i$
- $\Gamma_i$  excès de surface ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
- $\mu_i$  potentiel chimique de l'espèce  $i$
- $a_i$  activité chimique de  $i$



# Modéliser le comportement d'une impureté



$$\gamma = -\Gamma R T \ln(C) + \gamma_0$$

- Cas 1 :

$$\Gamma < 0$$

- Cas 2 :

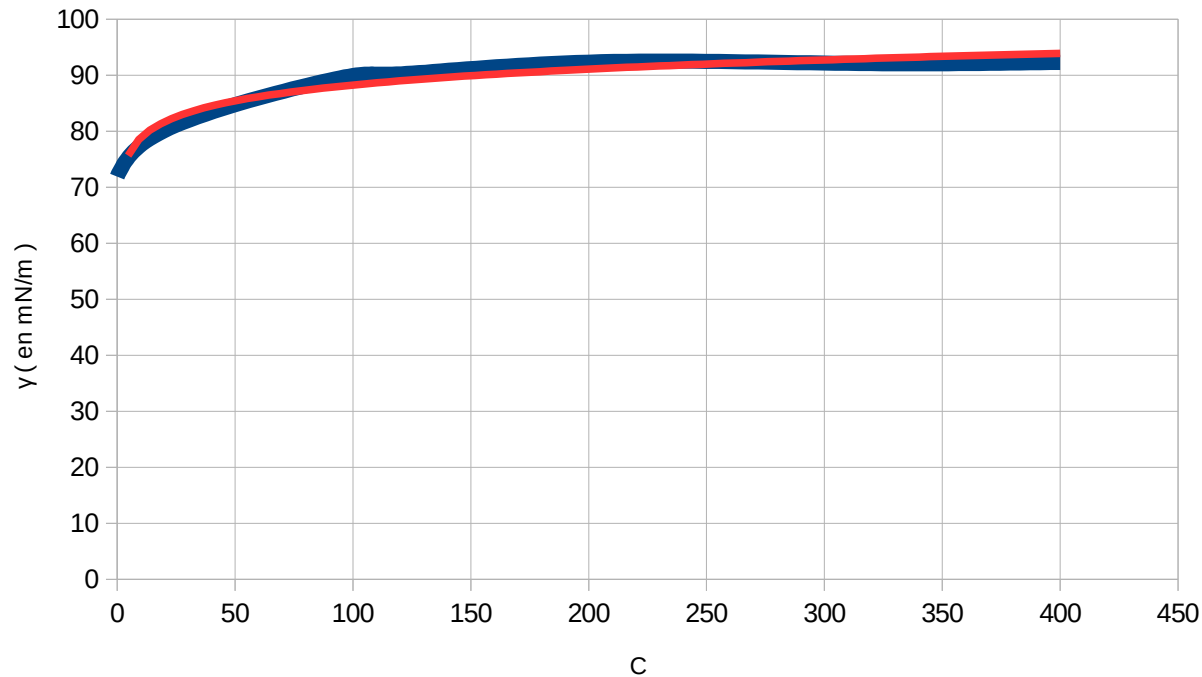
$$\Gamma > 0$$

- Cas 3 :

$$|\Gamma| \ll 1$$

# Excès de surface négatif

Graphe corrigé de  $\gamma = f(C)$



— Courbe expérimentale  
— Modélisation logarithmique

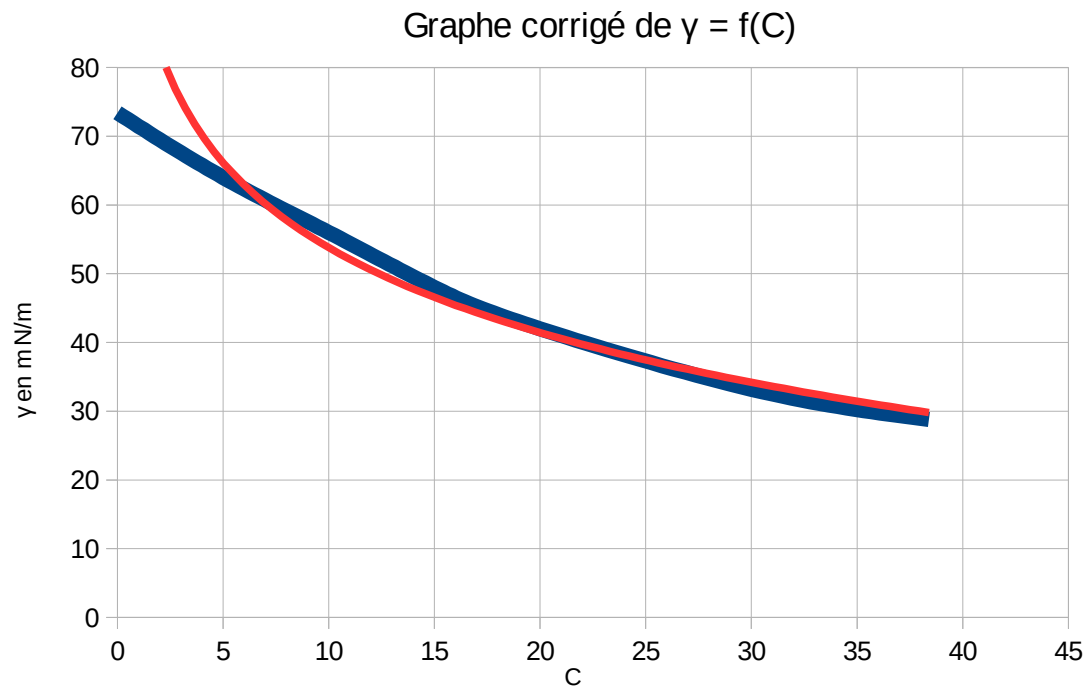
Espèce : solide ionique ( NaCl )

$$f(C) = 4,07 \ln(C) + 69,45$$

$$R^2 = 0,98$$

$$\Rightarrow \Gamma_{NaCl, \text{exp}} < 0$$

$$AN : \Gamma_{NaCl, \text{exp}} = \frac{-4,07}{8,31 \times 293,5} = -1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$



— Courbe expérimentale  
— Modélisation logarithmique

Espèce : amphipathique

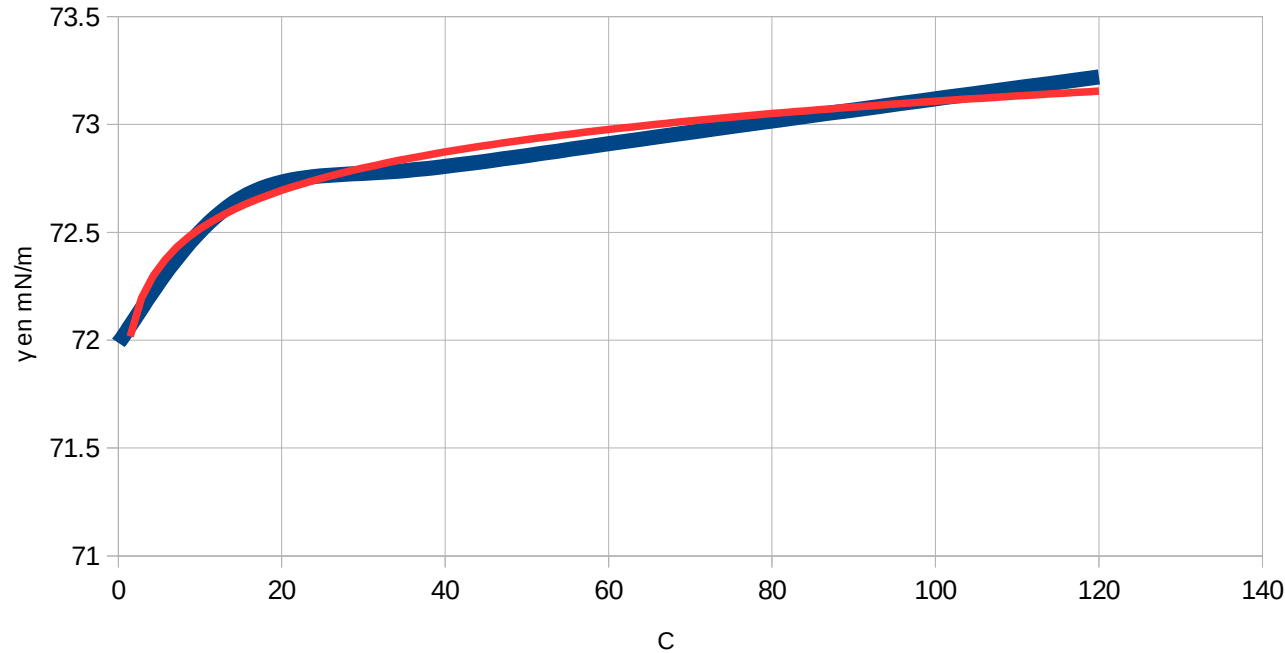
$$f(C) = -17,83 \ln(C) + 94,87$$

$$R^2 = 0,89$$

$$\Rightarrow \Gamma_{am, \exp} > 0$$

$$AN : \Gamma_{am, \exp} = \frac{17,83}{8,31 \times 293,5} = 7,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

Graphe corrigé de  $\gamma = f(C)$



Espèce : fructose

$$f(C) = 0,26 \ln(C) + 71.93$$

$$R^2 = 0.98$$

$$\Rightarrow \Gamma_{fr, \exp} < 0$$

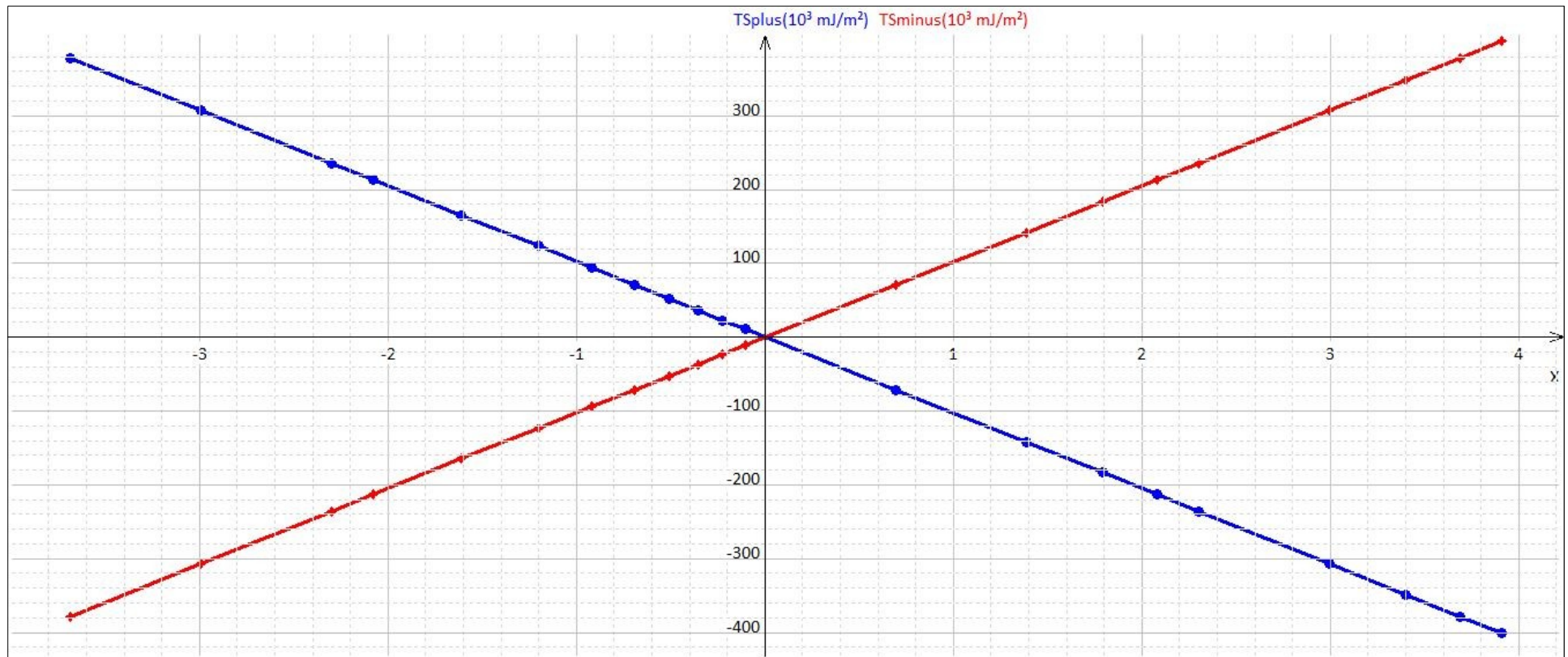
— Courbe expérimentale  
— Modélisation logarithmique

$$AN : \Gamma_{fr, \exp} = \frac{-0,26}{8,31 \times 293,5} = -1,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\gamma = \sigma \ln(C) + \gamma_0$$

Posons  $\ln(C) = X$

$$\Rightarrow \gamma(X) = \sigma X + \gamma_0$$



• Cas 1 :

$$\sigma \geq 1$$

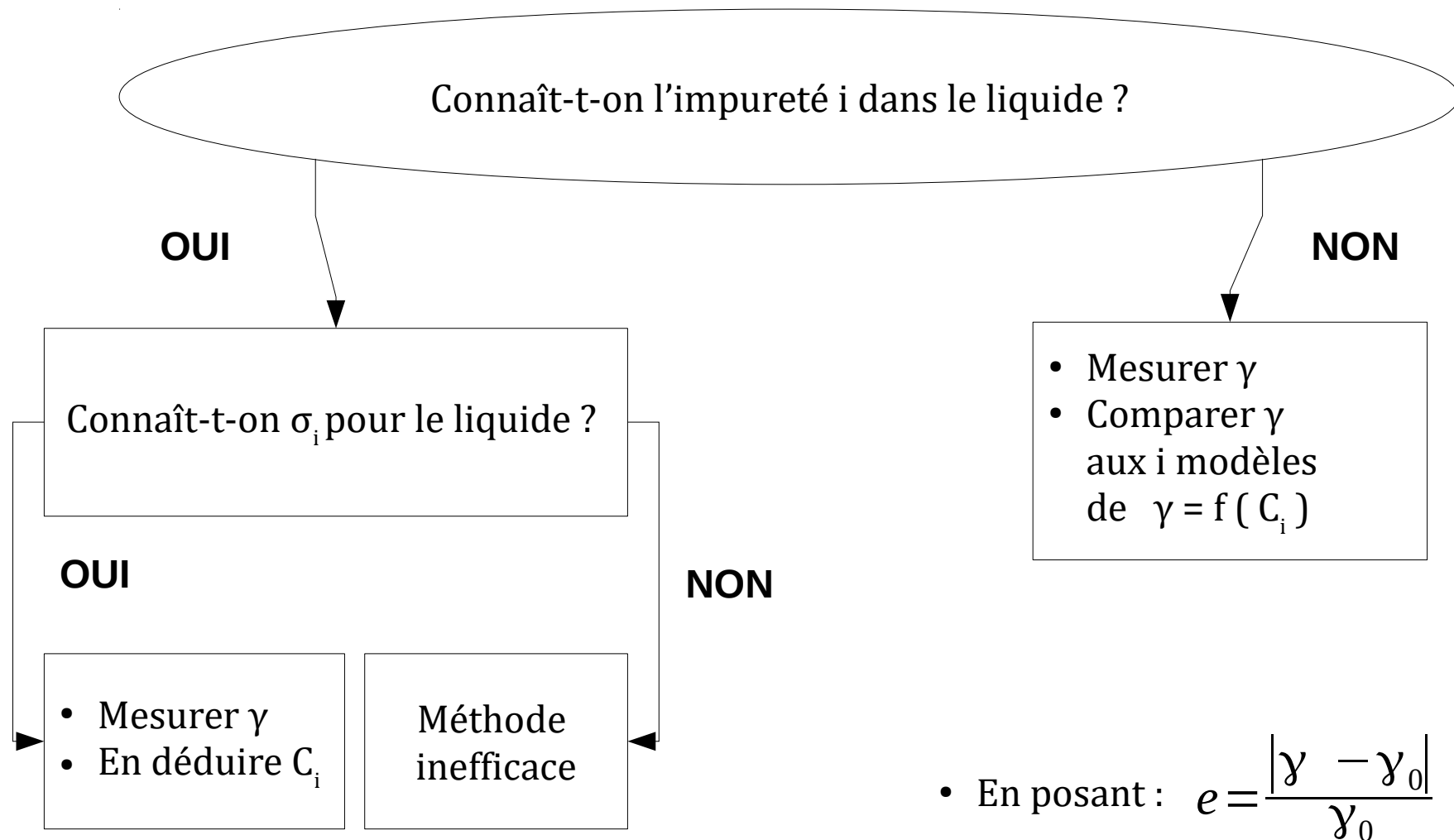
• Cas 2 :

$$\sigma \leq -1$$

• Cas 3 :

$$|\sigma| < 1$$





• En posant : 
$$e = \frac{|\gamma - \gamma_0|}{\gamma_0}$$

### La méthode ...

- nécessite une méthode de mesure de la tension de surface très **précise**, adaptée au liquide étudié
- nécessite une impureté  $i$  en **quantité majoritaire** dans le milieu
- nécessite la **connaissance de  $i$   $\sigma_i$**  pour le fluide étudié  
OU nécessite de connaître au préalable l'impureté présente dans le milieu
- ne prend pas en compte les possibles phénomènes de nature **cinétique**
- ne prend pas en compte la possible création de matière de nature **chimique**

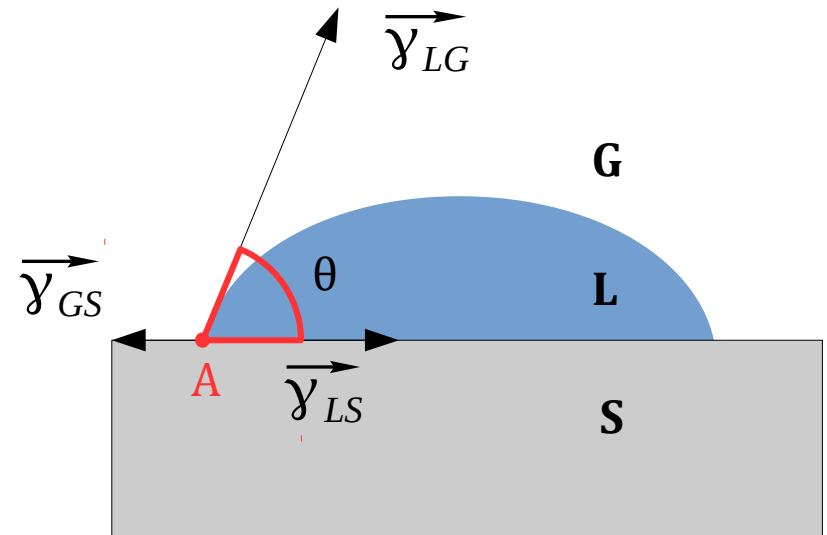
## Annexe :

- Energie d'adhésion, mouillage et loi de Young – Dupré
- Loi de Jurin et capillarité
- Méthode de la goutte pendante
- Démonstration de l'équation de Gibbs

$$W_a = (\gamma_{LG} + \gamma_{GS}) - \gamma_{LS}$$

$$S = \gamma_{GS} - (\gamma_{LS} + \gamma_{LG})$$

$$\cos \theta \gamma_{LG} = \gamma_{GS} - \gamma_{LS} \quad (1)$$



$W_a$  en J.m<sup>-2</sup>

énergie surfacique d'adhésion :

différence d'énergie surfacique entre un système (L|G|S) et un système (L|S).

$S$  en J.m<sup>-2</sup>

paramètre d'étalement :

mesure la différence d'énergie surfacique entre la surface du solide sec et celle mouillée.

(1) : Loi de Young – Dupré

# Loi de Jurin (1718) et capillarité

- $$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = 2\gamma \frac{\cos \theta}{r} \Rightarrow h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$
$$\Delta P = \rho g h$$

- Limite de validité :  $\delta \ll h$

$$\delta = r \frac{(1 - \sin \theta)}{\cos \theta} \Rightarrow r \ll \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin \theta}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

- si  $\theta \simeq 0$  (mouillage total):

$$\Rightarrow h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \Rightarrow r \ll \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = l_c$$

- Légende :

$\delta$  hauteur des bords du ménisque

$\theta$  angle de contact

$h$  hauteur d'ascension

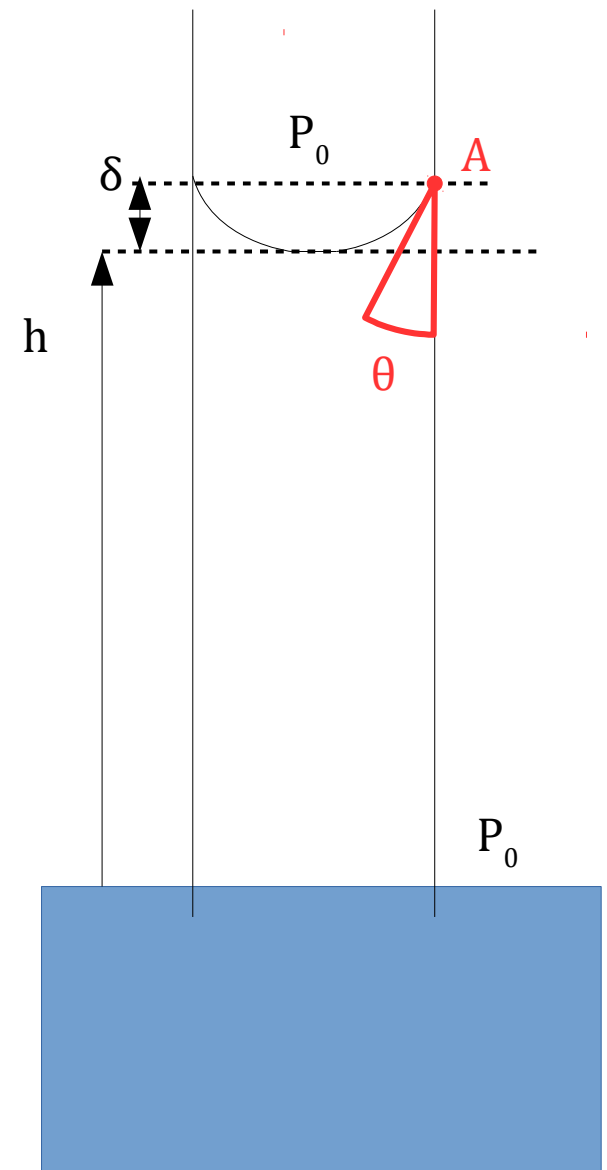
$P_0$  pression atmosphérique

$\rho$  masse volumique du liquide

$r$  rayon du capillaire

$R$  principal rayon de courbure

$l_c$  longueur capillaire





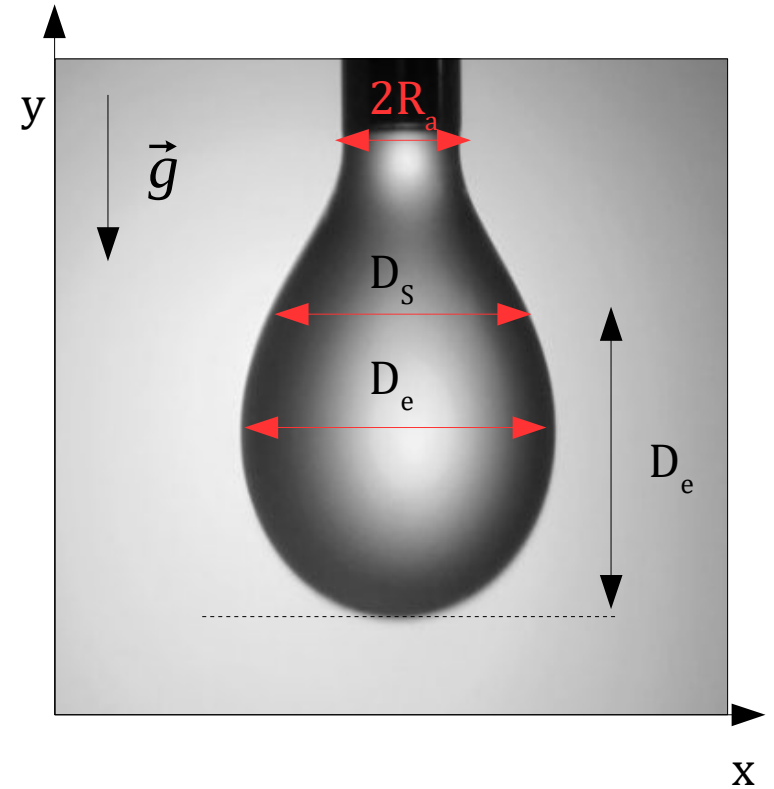
$$\gamma = \frac{\Delta \rho g R_o^2}{A}$$

Avec :

$$B = \frac{D_e}{D_s}$$

$$A = 0,1284 - 0,7577 B + 1,7713 B^2 - 0,5426 B^3$$

$$\frac{De}{2 R_0} = 0,9987 + 0,1987 A - 0,0734 B^2 + 0,3471 B^3$$



- $D_e$  plus grand diamètre de la goutte ( en mm )

# Démonstration de l'équation de Gibbs

Soient  $S$  surface libre du liquide,  $\gamma$  tension de surface du liquide,  $n_i$  et  $\mu_i$  quantité de matière et potentiel chimique de l' $i^{\text{ème}}$  espèce dans  $S$ ,  $G$  l'enthalpie libre de  $S$ ,  $A$  surface d'échange du liquide.

**Montrons que :**  $-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$

Dans  $S$  :  $G = U + PV - TS + \sum_i n_i \mu_i + A \gamma$

or  $dU = TdS - PdV - \gamma dA$

d'où 
$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i + A d\gamma + \gamma dA \\ &= VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i + A d\gamma \end{aligned}$$

or  $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$  pour un système à  $i$  espèces

donc  $\sum_i n_i d\mu_i + A d\gamma = 0$

ainsi 
$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

avec 
$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} = \frac{n_i^{\alpha+\beta+S} - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}}{A}$$

