

Chapitre I

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES

1 - SURFACES ET INTERFACES

Pour un mathématicien, la surface est une entité sans épaisseur mais pour un géologue, la surface de la terre correspond à la partie supérieure de la croûte terrestre (quelques kilomètres d'épaisseur !).

Dans les matériaux on considère la surface comme une région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à, parfois, quelques centaines de micromètres. Dans cette région le matériau réalise la transition entre son volume intérieur et le milieu environnant. Par milieu environnant on entend aussi bien le vide, une atmosphère, un liquide, des solides environnants qui exercent des actions de contacts mécaniques ou électriques ...

Les recherches réalisées au cours des dernières décennies montrent clairement la distinction entre les propriétés volumiques et les propriétés surfaciques des matériaux ainsi que l'existence de relations entre ces propriétés surfaciques et les propriétés d'emploi.

Toutes les grandes propriétés technologiques comme la tenue à la corrosion, le comportement au frottement (tribologie) et à l'usure, l'adhésion ... sont des propriétés de surface des matériaux. Les propriétés mécaniques du volume permettent de calculer la résistance des structures mais si l'on regarde de plus près on s'aperçoit que les ruptures fragiles et les ruptures de fatigue s'amorcent ... en surface et que les autres ruptures « en volume » se développent en fait ... aux interfaces avec des défauts. On a alors pris conscience de la nécessité de concevoir les pièces mécaniques comme des *systèmes* globaux intégrant les propriétés du volume et celles de la surface. C'est le concept de l'*ingénierie des surfaces*³. La notion de système est très large, par exemple, une boîte de vitesses est un système mécanique constitué de pignons, d'axes, de bagues, de roulements et ... d'huile de lubrification : tous ces éléments sont adaptés entre eux. Le remplacement de l'un des éléments peut se répercuter sur les autres (comme, par exemple, le changement de la nuance ou de la nature de l'huile).

D'où viennent ces différences entre surface et volume ? La thermodynamique nous enseigne que tout système cherche spontanément à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. Toute surface correspond à une discontinuité d'une microstructure et, par conséquent, à la présence de liaisons non saturées. Cette surface est donc *réactive* et cherche à abaisser son énergie en faisant appel à tous les moyens disponibles (figure I-1) :

- en interagissant avec son environnement physico-chimique (adsorption de molécules, oxydation, décarburation),
- en interagissant avec son propre volume : modification de sa composition chimique superficielle par ségrégation superficielle d'impuretés ou d'éléments d'alliages provenant du volume.
- en se modifiant elle-même : modification de son aire, de ses contraintes mécaniques, de sa microstructure (relaxation, reconstruction),

- en développant des mécanismes d'adhésion avec des corps voisins (collage, capture de bactéries, formation de biofilms...).

Pour réaliser des traitements de surface, il faut tenir compte de la réactivité des surfaces mais il est inutile d'essayer de la contrer car il est bien préférable de la faire travailler dans le bon sens : c'est le grand principe de l'ingénierie des surfaces. Par exemple, on peut diminuer l'effet de la réactivité des surfaces en conditionnant les surfaces pour les rendre passives (saturation des sites réactifs), en diminuant la taille (donc l'énergie superficielle) des défauts ou, au contraire, renforcer la réactivité des surfaces en créant des défauts afin de permettre la tenue des peintures ou l'accrochage d'encres pour impression. On peut également améliorer les propriétés mécaniques superficielles par modification de la composition (nituration, cémentation...) ou contrer les chargements mécaniques par création de précontraintes superficielles (galetage, grenailage, trempe superficielle...).

Par convention, on réserve le terme *surface* à la séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide) et l'on appelle *interface* la séparation entre deux phases condensées (liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide).

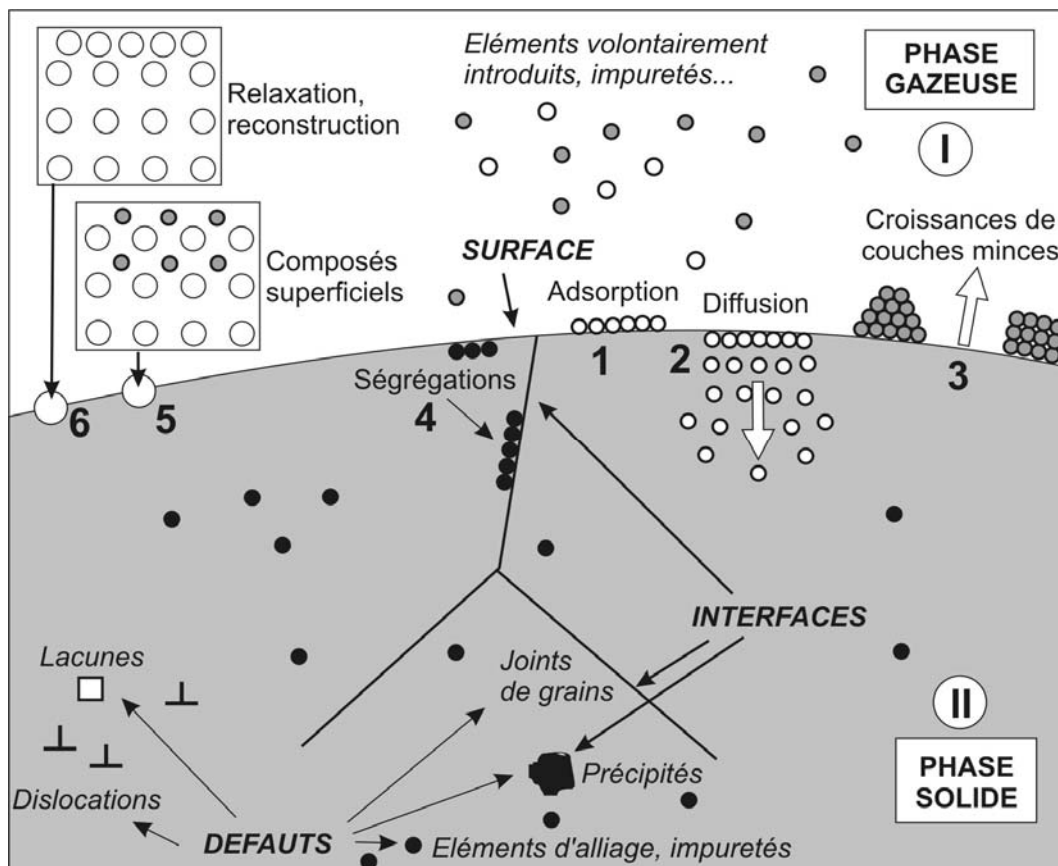


Figure I-1. Effets de la réactivité des surface et des interfaces : -1. adsorption de molécules présentes dans l'atmosphère environnante, -2. diffusion d'atomes étrangers pouvant être précédée d'une adsorption, -3. croissance d'un film mince, -4. ségrégation des atomes étrangers à la surface du solide ou aux interfaces, -5. formation de composés superficiels, -6. relaxation ou reconstruction de la surface.

Dans ce qui suit, on abordera successivement :

- La *thermodynamique des surfaces et des interfaces* afin de mettre en évidence les moteurs de l'évolution des surfaces et, plus particulièrement, d'expliquer le rôle de l'énergie superficielle (tension superficielle).
- La réactivité des surfaces et les notions de relaxation, reconstruction, ségrégation, physisorption, chimisorption.
- Les mécanismes de l'*adhésion*.
- La *mouillabilité des surfaces* qui correspond aux équilibres dans les systèmes solide-liquide-gaz.

2 - THERMODYNAMIQUE DES SURFACES ET DES INTERFACES

2.1. Rappels et compléments de thermodynamique classique

2.1.1 - Systèmes et principes

Un système thermodynamique est un « volume » au sein duquel se développent des transformations. Tout système possède de l'énergie au niveau macroscopique ou microscopique. Cette énergie peut être échangée entre deux systèmes ou entre un système et l'extérieur. Les formes d'échange sont la chaleur, le travail, les rayonnements...

Les échanges énergétiques s'effectuent à travers la « surface » séparant ce volume et le monde extérieur. Un système peut être :

- *isolé* : aucun échange avec l'extérieur,
- *fermé* : il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sans transfert de masse,
- *ouvert* : il peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

Une énergie reçue par le système est positive, une énergie fournie par le système est négative. On dispose de deux échelles pour décrire un système :

- *Echelle macroscopique* : c'est la *thermodynamique classique* qui définit les propriétés du système à partir d'*équations d'état* constituées à partir de *variables d'état*.
- *Echelle microscopique* : c'est la *thermodynamique statistique* qui étudie les propriétés des particules (atomes, molécules...) constituant le système. A partir de ces propriétés microscopiques on peut établir des propriétés macroscopiques.

Les variables d'état correspondent à des propriétés macroscopiques observables (et mesurables) du système. On les classe en :

- *variables intensives* : grandeurs de « tension » pouvant être définies en tout point et auxquelles on peut affecter un gradient (température T , pression p , fractions molaires x),
- *variables extensives* : grandeurs de « quantité » qui ne peuvent être définies que pour tout le système (volume V , masse M , nombre de moles n). Les variables extensives sont additives. Pour un système homogène, il peut être commode de ramener les variables extensives à l'unité de masse. On parle alors de *grandeurs massiques* (ou *spécifiques*).

La loi des gaz parfaits, $pV = nRT$, est un exemple d'équation d'état établie entre variables d'état. Il existe des relations particulières entre variables d'état qui ne sont fonction que de l'état initial et de l'état final, c'est à dire qui sont indépendantes de la manière d'effectuer les transformations. On les appelle des fonctions d'état.

Deux systèmes sont dans le même état si les variables et les fonctions d'état qui les caractérisent ont mêmes valeurs : toutes leurs propriétés sont alors identiques.

Une fonction d'état est une fonction $F(x, y, z)$ caractérisée par l'existence d'une *différentielle totale exacte*. Ceci signifie que l'on obtient le même résultat en faisant varier simultanément les trois variables x , y et z ou en faisant varier chacune à tour de rôle, les deux autres restant constantes. On écrit⁴ :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (\text{I.1})$$

avec $\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z}$ dérivée partielle de F par rapport à x , les variables y et z étant constantes.

A chaque système on associe une *énergie interne*, U , qui est une fonction d'état ne dépendant que de l'état initial et de l'état final. Si, au cours d'une transformation, un système échange l'énergie mécanique et thermique $W + Q$, on peut écrire :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \quad (\text{I.2})$$

- Dans une transformation à volume constant, le travail mécanique échangé est nul, la variation d'énergie interne est $\Delta U = Q_V$.
- Dans une transformation à pression constante, le travail mécanique échangé est $W = -p\Delta V$, la variation d'énergie interne est $\Delta U = Q_P - p\Delta V$.

On appelle *enthalpie* la fonction : $H = U + pV$, d'où $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Le premier principe de la thermodynamique énonce que « l'énergie interne d'un système isolé est constante, il ne peut y avoir ni création ni destruction d'énergie dans un système isolé ».

L'*entropie*, S , est une fonction d'état associant les échanges de chaleur et les températures à laquelle ont lieu ces échanges. Sa variation au cours d'une transformation entre deux états, 1 et 2 est définie par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{I.3})$$

T est la température à laquelle le système échange avec l'extérieur la quantité infinitésimale de chaleur δQ le long d'un chemin réversible allant de l'état 1 à l'état 2. A température constante, on peut écrire :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{I.4})$$

Le second principe de la thermodynamique énonce qu'*au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système et extérieur) ne peut pas diminuer. L'entropie reste constante si la transformation est effectuée réversiblement, elle augmente si la transformation est effectuée irréversiblement. Les transformations naturelles n'étant pas réversibles, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter.*

Enfin, à 0 K, « l'entropie des corps purs est nulle » : troisième principe de la thermodynamique.

2.1.2 - Energie libre

L'intérêt essentiel de la thermodynamique est de prévoir le comportement d'un système. Celui-ci est-il à l'équilibre ou est-il capable d'évoluer spontanément et ce dans quel sens ? On doit donc disposer de *critères d'évolution*.

Un système non isolé ne peut abaisser son entropie (ΔS_{sys}), afin de se réarranger, qu'en augmentant l'entropie de l'extérieur (ΔS_{ext}) d'une quantité au moins égale, si la transformation est réversible, supérieure si elle est irréversible :

$$\Delta S_{\text{ext}} \geq -\Delta S_{\text{sys}} \quad (\text{I.5})$$

Toutefois, il n'est pas très pratique d'analyser l'évolution de l'entropie d'un système à partir de l'évolution du monde extérieur et l'on a recherché des critères d'évolution basés sur la seule analyse du système étudié. Ces critères sont des fonctions thermodynamiques qui ont la propriété de diminuer et de tendre vers un minimum au cours d'une transformation spontanée conduisant à un état d'équilibre : on les appelle des *potentiels thermodynamiques*. Il existe différentes expressions de ces potentiels comme :

- *L'énergie libre de Helmholtz* : $A = U - TS$, utilisable à température et volume constants. Le critère d'évolution spontanée est $\Delta A < 0$.
- *L'enthalpie libre*, appelée également énergie de Gibbs⁵, définie par :

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (\text{I.6})$$

G a pour dimension L^2MT^{-2} et s'exprime en joules. C'est une fonction d'état qui permet de prédire l'évolution d'un système, à T et p constantes.

Pour une transformation finie d'un système, on peut écrire :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.7})$$

ΔG dépend de ΔH et de ΔS . Il peut exister une température pour laquelle $\Delta G = 0$:

- 1) $\Delta H < 0, \Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0, \forall T$: transformation exothermique
- 2) $\Delta H > 0, \Delta S < 0 \rightarrow \Delta G > 0, \forall T$: transformation endothermique jamais spontanée
- 3) $\Delta H > 0, \Delta S > 0 \rightarrow$ signe de $\Delta G = f(T)$
- 4) $\Delta H < 0, \Delta S < 0 \rightarrow$ signe de $\Delta G = f(T)$

Le cas 1) peut⁶ correspondre à une explosion. Dans le cas 3) la transformation peut être spontanée au dessus de la valeur de T qui annule (I.7) et dans le cas 4) elle peut être spontanée en dessous de la valeur de T qui annule (I.7).

Le terme « libre » des expressions énergie libre ou enthalpie libre signifie simplement que ΔA et ΔG représentent le travail maximal que peut fournir le système si la transformation est réversible.

Pour déterminer ΔG , on utilise la relation (I.7). Les tables donnent des valeurs standard ($p = p_0 = 1$ atmosphère (atm), soit $1,01325 \times 10^5$ Pa et $T = 298$ K) :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.8})$$

L'enthalpie libre standard de formation, ΔG_f^0 d'un composé correspond à la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole de composé, dans les conditions standard, les ΔG_f^0 des corps simples étant nuls.

Pour calculer ΔG_f^0 , il faut appliquer la relation (I.8) en utilisant les valeurs tabulées de ΔH^0 et ΔS^0 des réactions correspondantes.

L'enthalpie libre standard, ΔG_R^0 d'une réaction chimique de la forme générale $\sum \nu_i R_i \rightarrow \sum \nu'_j P_j$, entre réactants R_i (coefficients stoechiométriques ν_i) conduisant aux produits P_j (coefficients stoechiométriques ν'_j) correspond à :

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_i \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum \nu'_j \Delta G_f^0(\text{réactants}) \quad (\text{I.9})$$

L'enthalpie libre totale d'un système quelconque est égale à la somme des enthalpies libres de ses constituants.

Les tables permettent de déterminer des valeurs standard de l'enthalpie libre pour des corps purs à pression atmosphérique, ce qui est rarement le cas. Il faut donc pouvoir examiner l'influence de la pression et le cas des mélanges.

- L'influence de la pression est sans effet sur les solides et sur les liquides, elle est importante sur les gaz :

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (\text{I.10})$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (\text{I.11})$$

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS \quad (\text{I.12})$$

d'où :
$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{I.13})$$

A température constante, $dT = 0 \rightarrow dG = Vdp$. Pour une variation de pression d'une mole de gaz parfait entre p_1 et p_2 ($pV = RT$) :

$$\Delta G = G(T, p_2) - G(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{I.14})$$

Si p_1 est l'état standard (1 atm) et G_T^0 l'enthalpie libre standard du gaz, à la température T :

$$G(T, p) = G_T^0 + RT \ln p \quad (\text{I.15})$$

- Pour un mélange de i gaz on doit utiliser la *pression partielle*, p_i , de chaque gaz et faire la somme des enthalpies libres individuelles, $G_i(T, p_i)$ calculées à l'aide de (I.15). Cette dernière expression peut se généraliser aux constituants d'un système quelconque, contenant $x_i = \left(\frac{n_i}{n = \sum n_i} \right)$ moles de l'espèce i , en écrivant :

$$G_i(T, x_i) = G_i^0(T, x_i) + RT \ln a_i \quad (\text{I.16})$$

et en posant : $a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{I.17})$

- a_i est l'activité du constituant i dans le système (a_i n'a pas de dimension).
- γ_i est le *facteur d'activité* de l'espèce i , c'est un nombre ≤ 1 qui tient compte des interactions entre les particules constituant le système

(molécules, ions). γ_i vaut 1 dans le cas d'un système idéal (pas d'interactions entre particules) ou d'un système très dilué (peu d'interactions car les particules sont peu nombreuses). Si le système ne remplit pas ces conditions, on donne à γ_i une valeur telle que (I.16) soit vérifiée.

- x_i représente la *fraction molaire* du constituant i . On peut écrire des expressions similaires à (I.16) et (I.17) en utilisant la pression partielle, p_i , ou la *concentration molaire*, $c_i = n_i/V$.

L'enthalpie libre calculée à partir de (I.14), (I.15) ou (I.16) est l'*enthalpie libre molaire*, G_m . Ce terme correspond au quotient de l'enthalpie libre par la quantité de matière (nombre de moles) et s'exprime en $J.mol^{-1}$.

2.1.3 - Potentiel chimique

La réactivité des surfaces est un phénomène thermodynamique qui induit des variations de composition (adsorption, ségrégation ...): les fonctions thermodynamiques doivent prendre en compte la composition des systèmes.

De la manière la plus générale, un système peut être constitué par φ phases⁸ formées à partir de C constituants indépendants. Chaque constituant, C_i , est représenté quantitativement, dans chaque phase, par son nombre de moles, n_i . On peut donc décrire l'énergie libre de Gibbs, G , sous la forme d'une fonction de p , T et des différents n_i .

Comme G est une différentielle totale exacte, on a, dans le cas d'un système monophasé :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.18)$$

En tenant compte de (I.13), on peut identifier les termes suivants :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \equiv V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \equiv -S \quad (I.19)$$

On définit le *potentiel chimique* d'un constituant d'une phase par :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (I.20)$$

Finalement (I.18) s'écrit, en tenant compte de la composition :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.21)$$

A P et T constantes, on a $dP = 0$ et $dT = 0$, d'où :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad G = \sum_i n_i \mu_i \quad (I.22)$$

Pour un corps pur $\mu = G/n = G_m$ et l'expression (I.16) devient :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (I.23)$$

μ_i^0 est le potentiel chimique standard (il dépend de p et de T). Lorsque deux phases, notées 1 et 2, d'un corps pur sont en équilibre, on a :

$$G_m^1(T, p) = G_m^2(T, p) \rightarrow \mu^1(T, p) = \mu^2(T, p) \quad (\text{I.24})$$

Dans le cas d'un mélange diphasé, chaque constituant du mélange, i , est en équilibre sous deux phases, 1 et 2, et l'on montre que :

$$\mu_i^1(T, p) = \mu_i^2(T, p) \quad (\text{I.25})$$

Pour une réaction chimique, le bilan s'écrit :

$$\Delta G = \sum n_i G_{m_i} = \sum n_i \mu_i \quad (\text{I.26})$$

2.1.4 - Relation de Gibbs-Duhem

Dans ce qui précède, on a exprimé une grandeur extensive, comme l'énergie libre de Gibbs, d'un système monophasé sous la forme d'une fonction $F(p, T, n_i)$ des variables intensives p et T et de n_i variables extensives. On a introduit le potentiel chimique μ_i (I.20), qui est une *grandeur molaire partielle*.

Si l'on multiplie les variables extensives par un coefficient λ , il est évident que :

$$G(p, T, \lambda \Sigma n_i) = \lambda G(p, T, \Sigma n_i) \quad (\text{I.27})$$

On dérive les deux membres de (I.27) par rapport à λ et l'on fait tendre λ vers 1 :

$$\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \times \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} = G(p, T, \Sigma n_i) = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \times n_i \quad (\text{I.28})$$

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{I.29})$$

Cette relation entre G et sa dérivée est une propriété générale des fonctions homogènes (*règle d'Euler*).

$$dG = d\left(\sum_i n_i \mu_i\right) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I.30})$$

$$(I.21) \rightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I.31})$$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad (\text{I.32})$$

C'est la *relation de Gibbs-Duhem* qui montre qu'à pression et température constantes, $d\mu_i$ doit être nul : il n'y a pas d'évolution chimique. En conclusion, pour qu'un système puisse évoluer chimiquement il lui faut un moteur thermique et/ou mécanique (échanges de chaleur et/ou de travail).

2.2. Modèle de Gibbs des surfaces

2.2.1 - Tension superficielle

La conclusion du paragraphe précédent montre qu'il faut bien évaluer les échanges de travail pour connaître l'évolution d'un système. Ces échanges peuvent être importants lorsqu'on crée ou qu'on déforme une surface ou une interface. On peut intuitivement s'en convaincre en remarquant que toute création de surface nécessite d'aller chercher des atomes en volume et de les ramener en

surface après avoir fourni l'énergie nécessaire à la rupture d'un certain nombre de liaisons. Il est également évident que le travail à fournir est proportionnel à l'aire, créée, soit $2A = 2Lx$ puisqu'il y a deux faces, ainsi la lame de la figure I-2 doit fournir un travail résistant égal à :

$$2W_s = 2FLx = 2FA = 2\gamma A \rightarrow W_s = \gamma A \quad (\text{I.33})$$

A est l'aire créée, γ est l'énergie superficielle (ou interfaciale), exprimée en J.m^{-2} , on peut aussi l'exprimer en N.m^{-1} (mêmes dimensions), on parle alors de *tension superficielle*.

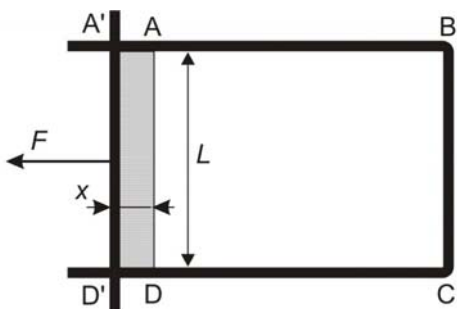


Figure I-2. Par exemple, on peut placer une lame de savon sur un support en fil de fer constitué d'un U de largeur L et d'un segment pouvant glisser sur le U. En appliquant, par l'intermédiaire du fil glissant, une force F qui le déplace de AD à $A'D'$, on allonge la lame de x . F est une force linéique par unité de longueur.

2.2.2 - Quantités d'excès

On doit maintenant mettre en œuvre la thermodynamique pour prévoir l'évolution des surfaces et établir le rôle de γ . On considère un système formé par deux phases, I et II, séparées par un milieu interfacial dont on connaît mal l'étendue, l'état de contrainte et la composition (figure I.3a). On choisit une variable thermodynamique, par exemple la concentration molaire, c_i^I ou c_i^{II} , d'une espèce i en fonction de la profondeur dans le matériau. Constante dans le volume, la concentration varie dans l'espace interfacial perturbé, d'épaisseur approximative ε (la perturbation concerne tous les phénomènes possibles indiqués sur la figure I.1). On considère que, dans la zone perturbée, il y a un excès (positif ou négatif) de moles de l'espèce i .

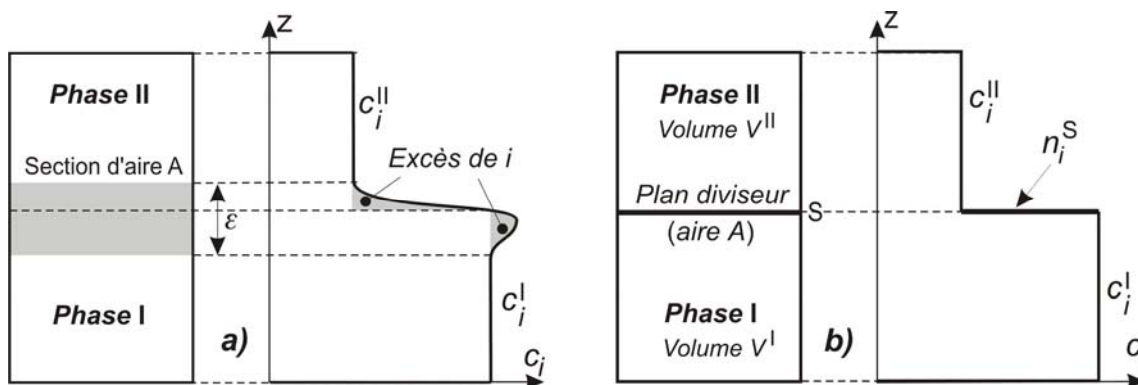


Figure I-3. Interface entre deux phases I et II, représentation de la distribution de la concentration de l'espèce i : **a)** situation réelle, la composition est perturbée par un excès de i autour de l'interface, et la position réelle de l'interface est floue, **b)** modèle de Gibbs, on reporte l'excès sur une surface S , d'aire A , appelée plan diviseur (densité superficielle n_i^S). Le plan diviseur est fixé à la position qui correspond, sur le modèle réel, à $n_i^S = 0$ pour le constituant le plus abondant.

Dans le modèle de Gibbs (figure I-3b), on transforme le système en deux volumes, V^I et V^{II} , correspondant aux phases I et II, tels que les concentrations, c_i^I et c_i^{II} , y soient constantes. L'interface entre les phases I et II est appelé plan diviseur. Sur ce plan, on répartit les atomes en excès, ce qui correspond à une concentration molaire superficielle, n_i^s , de l'espèce i . Le plan diviseur est placé à la position qui correspond à $n_i^s = 0$ pour le constituant le plus abondant, on l'appelle également surface équimolaire de Gibbs. La densité superficielle, n_i^s , est appelée *quantité d'excès* de Gibbs. On définit les quantités d'excès en faisant le bilan espèce par espèce, sauf pour l'espèce majoritaire ($n_i^s = 0$). Si N_i est le nombre total de moles de l'espèce i , on a, en négligeant les atomes de i prélevés dans les phases I et II pour constituer les quantités d'excès :

$$N_i = c_i^I V^I + c_i^{II} V^{II} + n_i^s A \quad (I.34)$$

Gibbs a montré qu'on peut raisonnablement associer à toute surface ou interface des variables thermodynamiques extensives d'excès et les utiliser pour définir des fonctions et des potentiels thermodynamiques superficiels, par exemple une entropie de surface, notée S^s , ou une énergie libre superficielle, notée G^s . Cette dernière s'écrit, en tenant compte du potentiel chimique (I.21), de l'énergie superficielle (I.33) et du fait que $V = 0$ et que A reste constante :

$$dG^s = dU^s - TdS^s - S^s dT - Ad\gamma + A \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (I.35)$$

$$dU^s = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS^s = TdS^s \quad (I.36)$$

$$\text{d'où} \quad dG^s = -Ad\gamma - S^s dT + A \sum_i \mu_i dn_i^s = A \left(\sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \right) \quad (I.37)$$

La tension superficielle, γ , est proportionnelle à un potentiel thermodynamique de surface et l'évolution d'une surface se fait par diminution du produit γA .

$$-Ad\gamma - S^s dT = A \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (I.38)$$

$$d\gamma = -\frac{S^s dT}{A} - \sum_i n_i^s d\mu_i = -s^s dT - \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (I.39)$$

en posant $s^s = S^s/A$. L'expression (I.39) est l'équation d'adsorption de Gibbs, elle correspond à une forme équivalente, bidimensionnelle, de l'équation de Gibbs-Duhem.

$$\boxed{s^s dT - d\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0} \quad (I.40)$$

- Dans le cas d'un corps pur (un seul constituant, $n_i^s = 0$), elle se réduit à :

$$\frac{d\gamma}{dT} = -s^s \quad (I.41)$$

La tension superficielle d'un corps pur diminue lorsque la température augmente (voir figure I-4a) et l'on peut trouver une température critique qui annule γ : le liquide passe alors à l'état de vapeur.

- Si l'on ajoute d'autres constituants, (I.39) peut s'écrire :

$$\frac{d\gamma}{dT} = -s^s - \sum_i n_i^s \left(\frac{d\mu_i}{dT} \right) \quad (\text{I.42})$$

le signe de $\frac{d\gamma}{dT}$ dépend alors de l'évolution relative des deux termes du membre de droite : pour une concentration élevée d'éléments abaissant fortement l'énergie superficielle (O, N), on peut observer une augmentation de γ avec T .

- A température constante, pour un système constitué d'un corps pur et d'éléments étrangers d'une seule espèce j , (I.39) peut s'écrire :

$$\left(\frac{d\gamma}{d\mu_j} \right)_{T, \mu_i \neq j} = -n_j^s \quad (\text{I.43})$$

cette expression est appelée *isotherme d'adsorption de Gibbs*. Si l'espèce j est diluée, on peut écrire, à partir de (I.23) :

$$d\mu_j = RT d(\ln a_j) = \frac{RT}{a_j} da_j \quad (\text{I.44})$$

$$\left(\frac{d\gamma}{da_j} \right)_T = -n_j^s \frac{RT}{a_j} \quad (\text{I.45})$$

On voit que γ diminue lorsqu'on introduit un élément étranger de type *amphibile*, c'est à dire un élément qui s'accumule à la surface (voir figure I-4b, (I.45) est vérifiée sur le segment AB).

- La tension superficielle des liquides est due au fait que les forces de Van der Waals (voir suite), qui assurent la cohésion des liquides, ne sont pas compensées en surface. Cette surface cherche donc à devenir aussi petite que possible.

- Les métaux ont une tension superficielle de l'ordre du J.m^{-2} , soit environ 100 fois plus importante que celle des liquides ($72 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ pour l'eau à 20°C). Ceci est logique car les forces de liaison des métaux sont considérablement plus élevées que les forces de Van der Waals.

- Les élastomères (caoutchouc) ont une surface formée essentiellement de groupements CH saturés : leur énergie de surface n'excède pas 50 mJ.m^{-2} . Celle des polymères est un peu plus élevée : quelques centaines de mJ.m^{-2} .

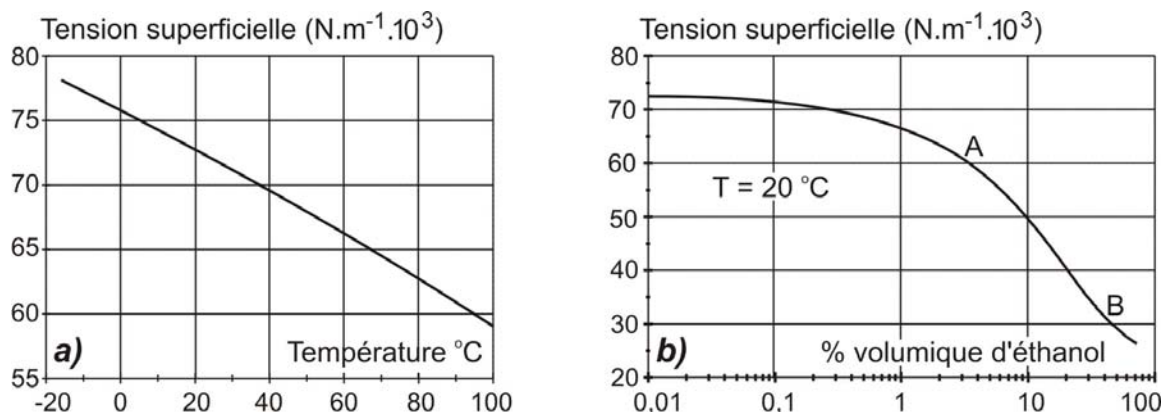


Figure I-4. Tension superficielle de l'eau. **a)** Eau pure, évolution en fonction de la température. **b)** Eau additionnée d'éthanol, à température constante.

La mesure de la tension superficielle nécessite généralement de passer par l'intermédiaire d'un liquide, ce qui amène à s'intéresser préalablement aux