

Première partie

Films de savon, film noir

Les films de savon (ou plus généralement de tensioactif) sont l'objet de recherches actuelles pour différentes raisons. D'un point de vue fondamental, le film plan peut constituer, par exemple, un excellent système modèle pour l'étude de la membrane biologique. D'un point de vue industriel, l'étude des propriétés physiques des mousses de savon, dont le constituant de base est la bulle de savon, a de nombreuses applications (lessives, mousses pétrolières...).

Dans sa réalisation la plus simple, un tel film de savon peut être obtenu en plongeant un cadre dans de l'eau savonneuse et en le sortant lentement : du liquide est entraîné et reste "accroché" sur le cadre. Dans toute la suite, les films de savons étudiés seront formés sur un cadre plan, vertical.

La figure suivante donne une représentation schématique de la structure du film de savon.

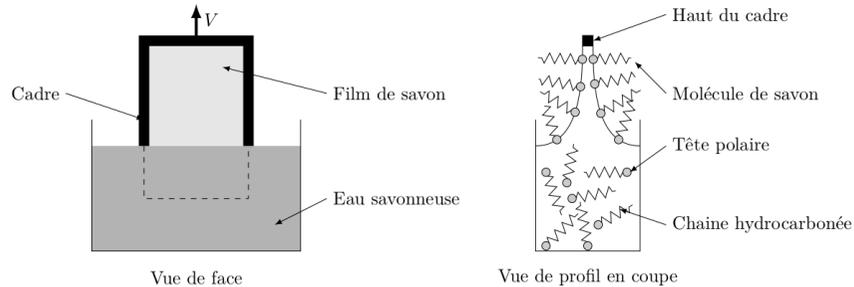


Figure 1 : Film de savon plan formé sur un cadre rectangulaire vertical, tiré du bain d'eau savonneuse à la vitesse V (les représentations ne sont pas à l'échelle)

Au cours du drainage, lorsque l'épaisseur du film devient de l'ordre de 100 nm, d'autres phénomènes que le drainage gravitaire entrent en jeu : le film s'amincit brusquement et va se stabiliser ensuite à une épaisseur bien définie. Il est alors quasi-transparent et est dit "film noir" (si l'on place un écran

noir derrière le film, il apparaît noir). Son état résulte de l'équilibre entre différentes interactions : attraction de van der Waals et répulsion d'origine électrostatique. Nous nous proposons d'étudier ces différentes interactions. Dans toute cette partie, l'épaisseur du film est supposée uniforme sur toute sa surface.

A – Nous nous intéressons d'abord à l'attraction de van der Waals : le demi-espace d'air d'un côté du film est attiré par le demi-espace de l'autre côté, ce qui provoque le brusque amincissement observé.

L'énergie potentielle d'interaction, associée aux forces de van der Waals, entre deux molécules A et B est $V_{AB} = \frac{-K}{r_{AB}^6}$, où K est une constante (que l'on ne cherche pas à connaître) qui dépend de la nature des molécules et du milieu et où r_{AB} est la distance entre les deux molécules.

1. Calculer, par intégration, l'énergie potentielle d'interaction $E(d)$ entre une molécule A et un demi-espace de molécules B (Figure 2), en fonction de K , de d la distance de A au demi-espace et de n_B le nombre de molécules par unité de volume dans le demi-espace.

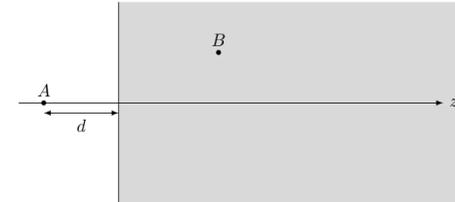


Figure 2 : Molécule A placée à la distance d d'un demi-espace infini de molécules B

De même, on peut calculer par intégration l'énergie potentielle d'interaction entre deux demi-espaces distants de D . Entre une aire unité du premier demi-espace et le deuxième demi-espace, on a l'énergie potentielle d'interaction $U(D) = \frac{-H}{12\pi D^2}$ où H est la constante de Hamaker qui dépend de la nature des molécules et du milieu séparant les deux demi-espaces. L'ordre de grandeur de H est ici $H \approx 1 \times 10^{-20}$ J.

B – Lorsque le film s'amincit sous l'effet des forces de van der Waals, il y a

aussi une répulsion qui apparaît entre les deux interfaces qui limitent le film. En effet, les molécules de savon (molécules tensioactives), sont le plus souvent ioniques : leur dissociation en milieu aqueux laisse à l'interface une tête polaire chargée et un contre-ion (de charge opposée) libéré en solution. Ce sont donc deux parois chargées de même signe qui se rapprochent.

Nous raisonnons dans le cas d'un plan chargé négativement (la tête polaire porte une charge $-e$) et les contre-ions libérés portent la charge $+e$. De plus, dans la majorité des situations expérimentales, des sels dissociés (généralement $[\text{Na}^+ \text{Cl}^-]$) sont également présents en solution. Ils portent respectivement la charge $+e$ (contre-ions) et la charge $-e$ (co-ions). Chacune des parois chargées est ainsi entourée d'un cortège de contre-ions (provenant du sel ou de la molécule de savon dissociée), attirés par la paroi chargée ; l'ensemble forme une double-couche électrostatique (figure 3). Lorsque le film s'amincit, le recouvrement partiel des deux double-couches électrostatiques (correspondant aux deux parois du film) crée une augmentation de pression et donc une force répulsive au sein du film de savon. Ainsi, nous sommes amenés à étudier la répartition des charges en solution au voisinage d'un plan chargé.

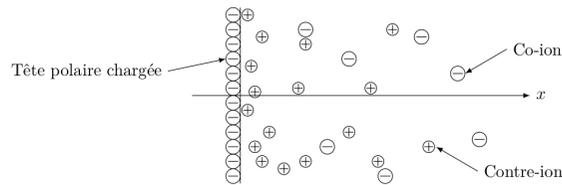


Figure 3 : Représentation schématique d'une "double-couche" électrostatique modélisant une paroi du film de savon

On note c_0 la concentration particulière (nombre d'ions par unité de volume) en ions provenant du sel ajouté à la solution. L'axe (Ox) est toujours normal au plan du film de savon ; le plan de l'interface chargée correspond à $x = 0$ (figure 3). On note $c_+(x)$ et $c_-(x)$ les concentrations particulières, respectivement en ions positifs et négatifs, dans la solution au voisinage du plan chargé. On note $\psi(x)$ le potentiel électrostatique dans la solution.

2. Rappeler la forme de $V(r)$, énergie potentielle d'interaction électrostatique entre deux charges q_1 et q_2 , distantes de r , dans le vide (on choisit une expression telle que quand $r \rightarrow \infty$ on a $V(r) \rightarrow 0$).

En solution, cette expression est identique, à condition de remplacer ϵ_0 par $\epsilon_r \epsilon_0$, avec $\epsilon_r = 80$, la permittivité relative de l'eau.

3. À partir de quelle distance l_B , appelée longueur de Bjerrum, l'énergie potentielle $V(r)$ entre deux charges $+e$ est-elle comparable à l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique $k_B T$?

4. Calculer numériquement l_B dans le cas de l'eau à $T \approx 3 \times 10^2$ K.

Dans la suite, on pourra utiliser tous les résultats d'électrostatique connus dans le vide, en remplaçant simplement ϵ_0 par $\epsilon_r \epsilon_0$.

5. Exprimer l'énergie potentielle $E_{p+}(x)$ d'un cation, de charge $+e$ dans le potentiel électrostatique $\psi(x)$. Même question pour $E_{p-}(x)$, énergie d'un ion de charge $-e$.

La concentration particulière en ions en solution est donnée par une loi de Boltzmann : $c_+(x) = c_0 \exp\left(\frac{-E_{p+}(x)}{k_B T}\right)$ et $c_-(x) = c_0 \exp\left(\frac{-E_{p-}(x)}{k_B T}\right)$, où T est la température en Kelvin.

6. Exprimer la densité volumique de charge $\rho(x)$ en fonction de $c_+(x)$ et $c_-(x)$.

7. Montrer que le potentiel $\psi(x)$ vérifie une équation différentielle de la forme
$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right) = \frac{1}{\lambda_D^2} \sinh \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right)$$
 et donner l'expression de λ_D , longueur de Debye, en fonction de k_B , T , ϵ_r , ϵ_0 , c_0 et e , puis en fonction, entre autres, de l_B .

8. Calculer numériquement λ_D pour une valeur de c_0 correspondant à $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sel ajouté en solution d'une part et pour $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'autre part.

9. Dans le cas des potentiels faibles on peut linéariser l'équation précédente : on utilise le développement $\sinh x \approx x$. Donner alors la forme de $\psi(x)$. On

introduira ψ_0 le potentiel en $x = 0$.

10. En déduire la forme de $c_+(x)$ et $c_-(x)$. Tracer l'allure des courbes représentant ces fonctions. Interpréter physiquement la longueur de Debye.

C – Grâce au calcul précédent, on peut montrer que l'énergie potentielle d'interaction, $W(D)$, entre les deux plans chargés distants de D (interfaces limitant le film de savon) suit une loi du type : $W(D) = W_0 \exp(-D/\lambda_D)$, où W_0 est une grandeur positive, homogène à une énergie par unité de surface, qui dépend du potentiel de surface ψ_0 .

L'énergie potentielle totale d'interaction (par m^2) entre les deux parois du film est alors $E_t(D) = U(D) + W(D)$. La figure 4 présente la forme de cette énergie potentielle totale, pour deux situations expérimentales différentes, correspondant à des concentrations en sel ajoutées notées respectivement c_1 et c_2 . On a $c_1 < c_2$.

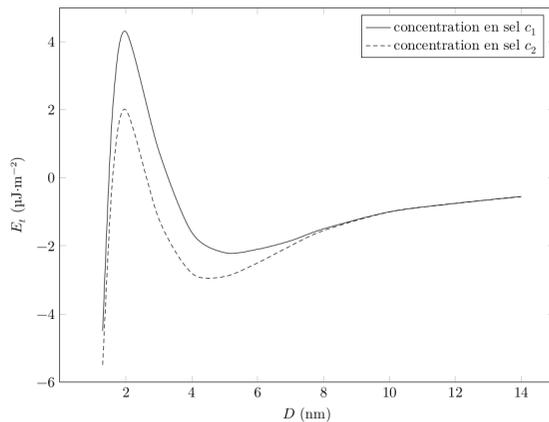


Figure 4 : Allure de l'énergie potentielle totale $E_t(D)$, en fonction de D , pour deux concentrations en sel différentes

11. L'énergie potentielle totale représentée en figure 4 vous semble-t-elle réaliste lorsque D tend vers 0 ? Proposer éventuellement une allure modifiée pour la courbe $E_t(D)$, en justifiant votre démarche.

12. Expliquer pourquoi, à l'issue du drainage du film, on peut à priori observer

deux types de films noirs différents.

Le premier type, d'épaisseur la plus importante est appelé "film noir commun" et le deuxième type, d'épaisseur la plus faible, est appelé "film noir de Newton" ou "second film noir".

13. Une concentration en sel élevée favorise-t-elle la formation d'un film noir commun, ou d'un film de Newton (réponse qualitative attendue) ?

Données

Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Formulaire

$$\cos p + \cos q = 2 \cos \left(\frac{p+q}{2} \right) \cos \left(\frac{p-q}{2} \right)$$

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cos p - \cos q = -2 \sin \left(\frac{p+q}{2} \right) \sin \left(\frac{p-q}{2} \right)$$

$$e^x = 1 + x + o(x)$$