

PHYSICOCHIMIE DES INTERFACES - MASTER DE CHIMIE PREMIÈRE ANNÉE.

Examen de janvier 2009 - durée 1h30.

Les documents manuscrits relatifs au cours et les calculatrices sont autorisés. Les photocopies ou tout autre document non manuscrit sont en revanche interdits.

On demande de justifier toutes les réponses. Toute réponse non justifiée, même correcte, ne sera pas comptabilisée.

Exercice 1

On considère deux dipôles électrostatiques séparés par une distance r . L'énergie d'interaction de ces deux dipôles est

$$E = -\frac{u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} F(\theta_1, \theta_2, \phi)$$

où u_1 et u_2 sont les valeurs des deux dipôles, et $F(\theta_1, \theta_2, \phi)$ est un facteur dépendant de l'orientation des dipôles l'un par rapport à l'autre.

1. On considère deux situations :

- (a) deux dipôles parallèles à l'axe joignant leurs centres, orientés dans le même sens.
- (b) deux dipôles parallèles à l'axe joignant leurs centres, orientés dans le sens opposé.

L'énergie d'interaction E est-elle minimum dans la situation (a) ou dans la situation (b) ?

- 2. L'énergie d'interaction est proportionnelle à $1/r^3$. Pourtant, on sait que l'énergie d'interaction effective entre deux dipôles est proportionnelle à $1/r^6$. Pouvez-vous expliquer pourquoi ?
- 3. Donner un argument physique qui permette de décider si l'énergie d'interaction dipôle-dipôle est proportionnelle à T ou à $1/T$ (T est la température).
- 4. On considère l'interaction d'un ion positif avec un dipôle électrostatique séparés par une distance r . Comment s'oriente le dipôle vis-à-vis de l'ion (faire un dessin. On prendra comme convention de représentation des dipôles un vecteur allant de la charge $-$ à la charge $+$) ? Une fois cette orientation optimale trouvée, l'interaction est-elle attractive ou répulsive ? Est-elle en $1/r^6$, en $1/r^3$ ou plus forte encore ?
- 5. Quelle est la signification de ϵ dans E ? Pourquoi ϵ est-il toujours plus grand (ou égal) à 1 ?

Exercice 2

1. Les trois schémas ci-dessous (figure 1) représentent les potentiels d'interaction de paire (molécule-molécule) de trois substances différentes. Laquelle (ou lesquelles) ne possède(nt) pas de transition liquide-gaz ? Pourquoi ?
2. Pourquoi est-il a priori étonnant que le méthane CH_4 puisse être liquéfié ?
3. Une substance sans phase liquide (comme celle de la question 1) existe-t-elle dans la nature ? Pourquoi ?
4. Dans le cas d'une substance ayant une phase liquide, qu'est-ce qui permet l'existence d'une phase gaz, plus défavorable énergétiquement ?

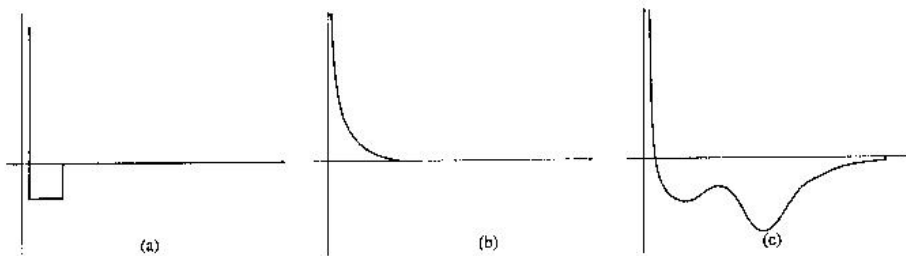


FIG. 1 -

Exercice 3

On place une goutte (ou une bulle) dans un récipient cylindrique rempli d'un autre liquide plus dense et on met l'ensemble en rotation à une vitesse angulaire ω . Le récipient est transparent, ce qui permet d'observer les déformations de la goutte. Comme elle est moins dense que le liquide environnant, elle se positionne au centre et s'allonge le long de l'axe du cylindre (voir fig 2). Elle prend la forme d'un filament cylindrique de rayon r dont on mesure facilement la longueur L . On négligera la gravité et donc la poussée d'Archimède.

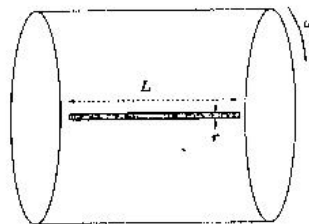


FIG. 2 -

L'énergie (libre) de la goutte comporte deux termes : $E = E_{\text{cen}} + E'$. Le premier terme E_{cen} est dû à la force centrifuge et s'écrit

$$E_{\text{cen}} = \frac{\pi}{4} (\Delta\rho) \omega^2 r^4 L$$

où $\Delta\rho > 0$ est la différence des masses volumiques entre le liquide environnant et la goutte.

1. Quelle est la relation entre L , r et le volume V de la goutte ?
2. Exprimer E_{cen} en fonction de $\Delta\rho$, ω , r et V . Montrer que ce terme favorise l'allongement de la goutte.
3. Physiquement, qu'est-ce qui limite cette tendance à l'allongement ? En déduire le terme E' en fonction de r , V et d'un paramètre que l'on précisera (on négligera les contributions dues aux extrémités du filament cylindrique).
4. Montrer que la tension de surface entre les deux fluides est reliée à l'allongement L de la goutte par

$$\gamma = \frac{(\Delta\rho)\omega^2}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{V}{L}\right)^{3/2}$$

5. Que se passe-t-il si on tourne le cylindre dans l'autre sens ? Si la goutte est faite d'un liquide plus dense ?
6. Quel est l'allongement L de la goutte si $V = 1 \text{ mm}^3$, $\gamma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, $\Delta\rho = 1 \text{ kg.}\ell^{-3}$ et $\omega = 1000 \text{ rad.s}^{-1}$? Que pensez-vous de cette mesure dans ce cas précis ?
7. On chauffe le dispositif. Que se passe-t-il ?
8. On rajoute un surfactant dans le dispositif où une goutte d'huile tourne dans de l'eau. Expliquer qualitativement ce qui se passe.
9. Comment mesurer la tension de surface eau/air avec ce dispositif ?