ENREGISTREMENT DIRECT DES VARIATIONS DE LA PRESSION SUPERFICIELLE EN FONCTION DE LA SURFACE ET EN FONCTION DU TEMPS (COUCHES MONOMOLÉCULAIRES)

Par D. G. DERVICHIAN.

(Laboratoire de Chimie-Physique. Faculté des Sciences de Paris.)

Sommaire. — Un dispositif a été réalisé permettant l'enregistrement photographique des variations de la tension superficielle. L'organe essentiel, qui se déplace sous l'action des variations, est constitué par une lamelle mince de verre plongeant partiellement dans l'eau (méthode de Wilhelmy). Cette lame est suspendue sous l'un des plateaux d'une balance. Ses déplacements font tourner un miroir lié à l'axe du fléau.

Pour l'étude des variations de la pression superficielle avec la surface (couches monomoléculaires), le mouvement d'un cylindre enregistreur est rendu solidaire de celui de la bandelette piston qui limite la surface de l'eau contaminée. Le spot donné par le miroir est focalisé sur le tambour recouvert de papier photographique et marque les pressions suivant les génératrices. Les abscisses, portées par les parallèles, représentent les déplacements du piston et donnent les valeurs de la surface. Une tige, placée sous l'autre plateau de la balance et plongeant partiellement dans l'huile, permet de modifier la sensibilité de l'appareil et amortit les oscillations.

Pour l'étude de la variation des tensions superficielles en fonction du temps, le cylindre enregistreur est entraîné par un mouvement d'horlogerie.

On a reproduit quelques enregistrements.

1. Généralités. — L'étude des couches monomoléculaires de substances grasses à la surface de l'eau se ramène principalement à l'établissement d'isothermes pressions-surfaces relatives à chaque variété. Pour chaque concentration superficielle en substance active à la surface de l'eau, on détermine l'abaissement correspondant de la tension superficielle. On trouve tous les détails de technique et de méthode dans les différents mémoires originaux de Devaux, Marcelin, Adam, Rideal, etc.

Je rappelle simplement que la surface de l'eau, sur laquelle on dépose une quantité déterminée de matière grasse, est délimitée par un cadre paraffiné. Celui-ci est considéré comme un corps de pompe à deux dimensions contenant la couche monomoléculaire, « fluide à deux dimensions ». Une bandelette, jetée transversalement sur l'eau, se déplace en s'appuyant sur les bords du cadre et joue le rôle d'un piston plan.

Dans ces conditions, le piston, dans son mouvement, laisse derrière lui une surface libre, alors que, dans le corps de pompe, la concentration superficielle de la substance étrangère enfermée augmente de plus en plus. Ce déplacement nécessite une dépense de travail correspondant à la différence d'énergie superficielle entre les deux portions de la surface. Ce que l'on peut traduire en disant qu'à chaque instant la « pression superficielle » de la couche monomoléculaire croît en raison inverse de l'espace qu'elle occupe et s'oppose au déplacement du piston. Cette « pression superficielle » est égale à l'abaissement de la *tension superficielle* de la surface contaminée.

Afin de mesurer directement la *pression*, le « fond » du corps de pompe peut être constitué par une bande-

lette mobile qui tend à céder sous la « poussée » de la couche plus ou moins « comprimée ». En mesurant la force qu'il faut opposer pour maintenir en place cette bandelette, on détermine la pression superficielle en dynes par centimètre de longueur. Divers dispositifs fort ingénieux ont été utilisés pour mesurer la force d'équilibre : levier relié au fléau d'une balance (Langmuir), équipement à fil de torsion (Marcelin, Adam). Ils permettent d'apprécier des pressions allant du centième à plusieurs dizaines de dynes/cm. Toutes ces méthodes sont des méthodes de zéro, en ce sens que l'on mesure, pour chaque position du piston, ou pour chaque concentration superficielle, la force qu'il faut exercer pour ramener le fond mobile à sa position initiale. Ceci nécessite, pour chaque opération, des temps variant de une à deux minutes. Or, la plupart des couches, pour ne pas dire toutes, bien que formées à partir de substances pratiquement insolubles, tendent, surtout aux fortes compressions, à disparaître, soit par dissolution dans le support, soit par « affaissement » sur elles-mêmes (collapse). Par ailleurs, certaines isothermes subissent des changements notables lorsqu'on fait varier la température ; ce qui nécessite la constance de celle-ci pendant toute la durée des mesures. Enfin, de façon générale, la détermination des différents points de la courbe ne porte jamais sur le même individu : souvent, pour les fortes pressions, pour chaque point, on est obligé de reformer une nouvelle couche.

Il était donc utile de disposer d'un appareil permettant d'enregistrer automatiquement et de façon continue la pression superficielle en même temps que l'on fait varier la surface ; d'autant plus que, d'après

les mesures faites jusqu'à ce jour, les courbes pressions-surfaces présentaient, en plus de certains points de discontinuité bien connus (point de saturation, point de Devaux), des inflexions, des brisures correspondant à des valeurs intéressantes de la surface occupée par molécule.

2. Principe de l'appareil. — Les dispositifs Langmuir, Marcellin ou Adam, et encore moins la méthode d'arrachement de Lecomte du Nouy, ne peuvent s'adapter à l'enregistrement. J'ai eu recours à une très ancienne méthode de Wilhelmy, que Frumkin a utilisée pour la mesure des tensions superficielles de solutions d'acides gras dans l'eau ⁽¹⁾. Une lamelle de verre très mince (lamelle couvre-objet de microscope), soudée par le bord à l'extrémité d'une tige de verre, est suspendue au-dessous de l'un des plateaux d'une balance. Cette lamelle peut plonger verticalement et partiellement dans le liquide dont on veut mesurer la tension superficielle. On réalise d'abord l'équilibre du système avant de plonger la lamelle dans le liquide. L'équilibre est rompu aussitôt que la lame traverse la surface de séparation air-eau, par exemple. En effet, le système se trouve soumis aux nouvelles forces suivantes :

1° Une traction vers l'intérieur de l'eau, due à la tension superficielle. Elle représente le poids de la pellicule d'eau qui a grimpé le long des faces de la lamelle et qui s'y trouve suspendue par capillarité ;

2° Une poussée d'Archimède, égale au poids du volume d'eau déplacé par la lamelle.

Cette dernière dépend de la section de la lamelle, par conséquent de son épaisseur, alors que la première n'est proportionnelle qu'à la longueur du contour de cette section, c'est-à-dire pratiquement à la largeur de la lame. Plus celle-ci est mince, plus l'effet de la traction l'emporte sur celui de la poussée, et la balance penche du côté de la lamelle. On ramène la balance au zéro initial comme s'il s'agissait d'une pesée. L'augmentation de poids p représente l'excès de la force d'origine capillaire sur la poussée d'Archimède. Cette poussée s'évalue aisément en déterminant, par une méthode quelconque (cathétomètre), la hauteur dont plonge la lamelle, la section étant mesurée une fois pour toutes.

l étant la largeur de la lame, e , son épaisseur, h la hauteur dont elle plonge, d la densité du liquide, T la tension superficielle, on a, entre l'augmentation de poids p et ces grandeurs, la relation

$$p = 2lT - lehd \quad (1)$$

d'où l'on peut déduire T .

Il s'agissait d'adapter cette méthode à l'enregistrement. Dans le cas des couches monomoléculaires, c'est plutôt des variations de T qu'il s'agit de mesurer et non la tension superficielle absolue. En différenciant la relation (1), nous obtenons :

$$\Delta T - \frac{ed}{2} \Delta h = 0. \quad (2)$$

⁽¹⁾ A. FRUMKIN. *Z. Phys. Chem.*, 1925, **116**, p. 466.

Nous remarquons que la largeur l de la lame n'intervient pas. D'autre part, p , e , d étant invariables, nous pouvons écrire

$$\Delta T - \frac{1}{K} \Delta h = 0 \quad (2')$$

K sera une constante de sensibilité du dispositif.

L'équilibre étant réalisé pour une position *quelconque* de la lamelle plongée dans l'eau, on conçoit que tout abaissement de la tension superficielle est compensé, dans une nouvelle position d'équilibre, par une augmentation du poids, c'est-à-dire par une diminution de la poussée d'Archimède, pratiquement par une expulsion de la lamelle hors de l'eau. La diminution de h étant directement proportionnelle à celle de T , les deux variations pourront se faire d'une façon continue.

Le coefficient de sensibilité propre à la balance ne peut intervenir que pour diminuer la constante K , sans altérer la proportionnalité entre ΔT et Δh . Du reste, pour opérer avec la plus grande sensibilité, on déplacera le centre de gravité du fléau de manière à l'amener dans la position de l'équilibre indifférent. Les constantes de la balance n'interviennent plus.

Pour fixer les idées, j'indique que dans le cas d'une lame de 0,1 mm d'épaisseur plongeant dans l'eau, une diminution de la tension superficielle de 1 dyne/cm produit un soulèvement de $\Delta h = 2$ mm, déplacement que nous pouvons amplifier au moyen d'un levier optique. Si nous fixons un miroir sur l'axe du fléau, celui-ci ayant des bras de 15 cm, nous obtenons un déplacement correspondant du spot de 24 mm sur une échelle placée à 90 cm.

Les déplacements correspondants aux fortes pressions superficielles seraient hors d'échelle. Il faut diminuer la sensibilité et, par conséquent, ajouter une force antagoniste qui reste toujours proportionnelle à Δh . A étant le coefficient de proportionnalité de cette nouvelle force, la relation (2) prendrait la forme

$$2l \Delta T - (led + A) \Delta h = 0 \quad (3)$$

soit

$$\Delta T - \left(\frac{1}{K} + \frac{A}{2l} \right) \Delta h = 0. \quad (3')$$

(Ici, par contre, la largeur l de la lamelle intervient; nous pourrions par conséquent diminuer encore la sensibilité en prenant une lamelle moins large.)

Pour créer une force antagoniste, on pourrait penser à utiliser un fil de torsion horizontal autour duquel pourrait osciller un fléau très léger. Mais cela est susceptible de donner naissance à des oscillations propres du fil, à un fléchissement variable suivant les poids agissant aux extrémités du fléau. D'autre part, on ne pourrait au cours des mesures modifier facilement le coefficient de torsion (c'est-à-dire la constante A), ni surtout passer au cas limite $A = 0$ de la très grande sensibilité. J'ai eu donc recours à un dispositif faisant encore intervenir la poussée d'Archimède. Sous l'autre

plateau de la balance se trouve suspendue une tige cylindrique plongeant *partiellement* dans de l'huile de vaseline contenue dans un récipient. Lorsque la lamelle, poussée hors de l'eau par la pression superficielle, soulèvera l'un des plateaux, la tige cylindrique, placée sous l'autre, plongera d'une quantité égale (ou en tout cas proportionnelle, si les bras du fléau sont inégaux) et sera allégée, pour chaque unité de longueur dont elle s'enfonce, d'une quantité constante $A = sd'$ (s , section du cylindre, d' , densité de l'huile). On pourra jouer sur la sensibilité en utilisant des tiges de différentes sections. L'essentiel est que la partie du cylindre, qui, dans sa course, traverse la surface de l'huile, soit de section constante.

A titre d'exemple, avec la même lamelle de 22 mm de largeur et un cylindre de 6 mm de diamètre, on trouve $\left(\frac{1}{K} + \frac{A}{2.7}\right) = 0,46$, c'est-à-dire que, pour 1 dyne, le spot ne se déplace plus que de 2 mm environ au lieu de 24. D'ailleurs, l'étalonnage se fait directement en repérant les différentes positions du spot lorsqu'on ajoute, ou qu'on retranche, un poids connu du côté même de la balance où se trouve la lame. Un calcul simple permet de ramener ce poids à son équivalent en dyne/cm de pression superficielle s'exerçant le long des faces de la lamelle.

3. Réalisation pratique. — Balance. — Celle-ci, spécialement construite, présente quelques caractéristiques spéciales. Toute la partie mobile (fléau, étriers, plateaux), afin d'avoir l'inertie la plus faible possible, est en duralumin. Les plateaux sont d'ailleurs de dimensions très réduites et leur mode de suspension permet de les fixer à des hauteurs variables sous les étriers. Cela permet de régler l'enfoncement, soit de la lamelle, soit du cylindre, dans les liquides correspondants. Les couteaux et les plans sont en agate. La longueur effective de chaque bras du fléau est de 15 cm. La longueur relativement grande des étriers et une disposition spéciale de la fourchette permettent au fléau d'avoir une course variable et beaucoup plus grande que dans les balances courantes. Un miroir concave est fixé à l'extrémité d'une tige qui se trouve dans le prolongement de l'axe passant par le couteau central.

Lamelle. — Ainsi que nous l'avons dit, celle-ci est faite d'une lamelle couvre-objet de microscope de 0,09 mm d'épaisseur soudée par le bord à une tige de verre effilée, dont l'autre extrémité est recourbée en crochet permettant la suspension sous le plateau. Dans le tube de verre a été introduite une petite quantité de mercure pour alourdir l'ensemble et le maintenir vertical. Toute cette partie en verre est passée au mélange sulfo-chromique et lavée avant chaque opération.

Cylindre antagoniste. — Suivant la sensibilité voulue, celui-ci a un diamètre de 4 à 7 mm. Il est constitué par une tige creuse de duralumin t fermée à sa partie inférieure. Sur celle-ci est fixé un disque permet-

tant d'amortir les oscillations. Le diamètre du disque est choisi de façon à se placer, pour chaque sensibilité, dans les conditions de l'amortissement critique.

I. Enregistrement de la variation des pressions en fonction du temps. — L'image de la source lumineuse linéaire, renvoyée par le miroir concave m , est focalisée par une lentille cylindrique L sur un papier photographique enroulé sur un cylindre enregistreur c . Celui-ci peut tourner à des vitesses variables, mû par un mouvement d'horlogerie. Les abscisses du graphique obtenu indiquent les temps et les ordonnées donnent les pressions superficielles à partir d'une origine arbitraire.

Fig. 1.

II. Enregistrement de la variation de pression des films de substances insolubles en fonction de la surface occupée. — Ici, le mouvement du cylindre enregistreur est solidaire de celui de la bandelette-piston qui comprime la couche à la surface de l'eau. La lamelle, plongeant à l'intérieur du « corps de pompe », fait mouvoir le spot suivant les génératrices du tambour enregistreur, alors que les déplacements le long d'un parallèle indiquent les diminutions de la surface disponible. Ainsi que le montre la figure 1, un chariot relativement lourd, roulant sur trois roues, se déplace sur deux rails fixés parallèlement à la longueur de la cuve. Il porte une barre fixée perpendiculairement à la direction du déplacement et jetée par-dessus la largeur de la cuve. A ce pont roulant sont fixées de fines tiges verticales plongeant dans l'eau et traversant la bandelette de mica. Celle-ci est en effet percée à une certaine distance de ses deux extrémités et laisse passer, avec un certain jeu, les tiges qui l'entraînent dans leur mouvement de translation, tout en lui permettant de flotter librement à la surface. Le chariot est tiré par une chaîne (Ch), qui, après s'être enroulée sur le tambour du moteur M, va plus loin entraîner, par un système de roues dentées, le cylindre enregistreur. Deux contrepoids placés aux extrémités maintiennent la chaîne bien tendue.

La commande du moteur électrique se fait à distance afin d'éviter toute vibration de la table qui porte les appareils. On opère à différentes allures et l'on s'assure que les changements de vitesse n'influent pas sur la

Fig. 2. — Enregistrement obtenu avec un film d'acide oléique formé sur de l'eau contenant HCl à N/100. Le palier de saturation, ainsi qu'on l'avait déjà signalé, n'est pas horizontal. L'isotherme de ce film « liquide » ne présente pas de brisure dans sa partie montante. En abscisses sont indiquées, en $\text{\AA}^2$, les surfaces occupées par molécule. Elles ont été calculées, connaissant la quantité de substance déposée ainsi que la surface totale du corps de pompe. Par ailleurs, on a déterminé, une fois pour toute, à quelle variation de la surface intérieure au cadre correspond la longueur d'un arc de parallèle sur le cylindre enregistreur. La fin de la courbe ne correspondant pas à une surface nulle, mais à la fin de la course du piston, lequel, pour ce cas, s'est arrêté 7 cm avant le fond du cadre.

Fig. 3. — Enregistrement des faibles pressions. — Le dispositif était à sa plus grande sensibilité. L'axe des abscisses a été tracé photographiquement en déplaçant une première fois le piston, la surface de l'eau n'étant pas encore contaminée. On s'assure de son horizontalité en traçant, à la fin de la mesure et la balance étant bloquée, un second axe horizontal (dans le cas de la figure, on l'aperçoit aux environs de 3 dynes). Les axes des ordonnées sont tracées en faisant mouvoir la lamelle verticalement, le piston étant arrêté. Ici, on a déposé deux fois moins d'acide oléique que pour le cas de la figure 2: ceci afin de pouvoir enregistrer le palier inférieur sur une plus grande longueur. Du fait, la courbe se redresse beaucoup plus brusquement et d'autant plus que la sensibilité est environ 7 fois plus grande.

forme des courbes obtenues tant que l'on se maintient au-dessous d'une certaine limite, à partir de laquelle l'inertie de la couche monomoléculaire commence à jouer. Dans le cas des courbes représentées par les figures, la vitesse de déplacement du piston était de

l'ordre de 0,5 cm/sec, le tracé total étant effectué en moins d'une minute. Les clichés originaux ont été réduits de deux fois environ.

J'ai reproduit les courbes obtenues avec des couches dont les propriétés sont bien connues pour avoir été

Acide stéarique C_{18} sur HCl N/100. $T = 21^{\circ}C$.

Fig. 4. — Acide stéarique sur HCl N/100. Film « solide ». Après le palier de sublimation, brusque montée avec deux pentes différentes correspondant à deux formes polymorphiques de l'acide solide. Vers $18,4 \text{ Å}^2$, correspondant à la section droite de la molécule (déterminée aux Rayons X, voir travaux de Müller et d'autres), la couche monomoléculaire surcomprimée se brise, d'où la chute brusque. La nouvelle partie montante correspond à la compression, tout à fait désordonnée, des « glaçons » provenant de la « banquise » disloquée.

Acide myristique C_{14} sur HCl N/100. $T = 20^{\circ},5$.

Fig. 5. — Acide myristique sur HCl N/100. Film à l'état « mésomorphe ». Après le palier inférieur, montée rappelant celle de l'acide oléique. Puis, un second palier correspondant à la solidification, et enfin, montée brusque due à la compression du solide et rappelant la courbe de l'acide stéarique. La pointe est d'autant moins élancée, qu'immédiatement après on semble tomber sur un nouveau palier assez élevé.

étudiées par plusieurs auteurs : acide oléique ⁽¹⁾, acides stéarique et myristique ⁽²⁾. Les résultats sont iden-

tiques, avec l'avantage de la rapidité et de la sûreté du tracé sur lequel il est inutile d'insister.

⁽¹⁾ A. MARCELIN. *Ann. Phys.*, 1925, 4, p. 508.

J. GUASTALLA. *Comptes Rendus*, 1929, 189, p. 241.

⁽²⁾ N. K. ADAM. *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford, Clarendon Press, 1930, p. 47, 62, 68.

Ce dispositif a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de M. le professeur Jean Perrin.

Manuscrit reçu le 23 février 1935.