

En remplaçant l'expression de dU de l'Équation 8 dans l'Équation 11, on obtient la relation liant l'énergie libre de Gibbs à la tension superficielle dans le cas d'un système réversible (Équation 12).

$$dG = \gamma \cdot dA + V \cdot dP - S \cdot dT \quad (12)$$

Ainsi, pour un travail réversible à pression et température constantes, on a :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} = \gamma \quad (13)$$

Il est à noter que la relation 13 traduit le fait que la tension superficielle correspond à la dérivée partielle de l'énergie libre de Gibbs par rapport à l'aire moléculaire.

3.b - Adsorption des molécules amphiphiles à l'interface eau/air

Les molécules amphiphiles dissoutes dans l'eau s'adsorbent aux interfaces afin de minimiser l'énergie totale du système. L'adsorption des molécules amphiphiles à l'interface eau/air entraîne la diminution de la tension superficielle. La partie hydrophobe des molécules est alors orientée vers l'air et la partie hydrophile, dans l'eau. Le processus d'adsorption des molécules amphiphiles à l'interface eau/air peut être suivi par différentes méthodes. La technique couramment utilisée est celle de la lame de Wilhelmy. Ce dernier démontra au début du XIX^e siècle que la force exercée au centre de gravité d'une lame de longueur et d'épaisseur définies, lorsqu'elle est placée à l'interface liquide/air, est directement liée à la tension superficielle comme le montre la relation 14.

$$\vec{F} = \gamma \int_0^x x \cdot dx \quad (14)$$

Dans ce cas, la tension superficielle s'exerçant sur cette lame d'épaisseur e et de longueur L , et donc de périmètre $2(L+e)$, est :

$$\gamma = \frac{\vec{F}}{2 \cdot (L + e)} \quad (15)$$

La composante verticale de γ est alors :

$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot (L + e) \cdot \cos(\theta)} \quad (16)$$

Avec F la résultante horizontale de la force exercée sur la lame de Wilhelmy et θ l'angle de mouillabilité de la lame par l'eau.

Dans nos études, nous avons utilisé une lame de platine qui, en contact avec l'eau, est totalement mouillée ($\theta \sim 0$). Par ailleurs, l'épaisseur de la lame est négligeable par rapport à sa longueur. Ainsi, l'Equation 16 peut être simplifiée de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot L} \quad (17)$$

Dans le cas des films adsorbés à l'interface eau/air, l'évolution de la tension superficielle au cours du temps donne accès aux cinétiques d'adsorption. La tension superficielle diminuant avec la concentration surfacique à l'interface eau/air, un équilibre thermodynamique est atteint lorsque cette interface est saturée en molécules amphiphiles. En faisant varier la concentration des molécules amphiphiles solubilisées, il est possible d'obtenir ainsi différentes cinétiques d'adsorption et donc de pouvoir établir une isotherme d'adsorption, autrement appelée isotherme de Gibbs. Cette isotherme correspond à la représentation graphique de la tension de surface obtenue à l'équilibre thermodynamique en fonction du logarithme de la concentration en SC3 exprimée en mg.mL^{-1} .³⁵

3.c - Pression de surface et films de Langmuir

Les molécules amphiphiles insolubles dans l'eau forment, à l'interface eau/air, des films d'épaisseur donnée et dont l'état (gazeux, liquide, solide par analogie aux diagrammes thermodynamiques Pression-Volume) peut être modifié en fonction de leur compression.³⁶ On définit la pression de surface Π comme étant la différence entre la tension superficielle du liquide pure et celle du liquide recouvert par un film moléculaire (Équation 18).

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (18)$$

À 20°C, γ_0 de l'eau vaut $72,5 \text{ mN.m}^{-1}$ pour une eau pure. La méthode de Wilhelmy associée à une balance de Langmuir permet de suivre l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire occupée par molécule amphiphile à l'interface eau/air. On obtient alors une isotherme de compression (Figure 5).