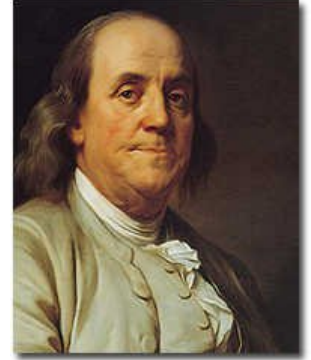


L'expérience historique de Franklin

Benjamin Franklin (1706-1790) est l'une des plus illustres figures de l'histoire américaine, à la fois écrivain, physicien et diplomate.

D'abord imprimeur à Philadelphie, il se fait connaître par le succès de ses almanachs. Attaché à la liberté, homme des lumières complet, précurseur des « encyclopédistes » et inventeur, il démontre la nature électrique de la foudre. Administrateur, philanthrope et élu de Philadelphie, il représente, à Londres, les colons de Pennsylvanie. Nommé Maître des postes des colonies, il est chargé de protester contre les taxes britanniques au nom des colons. Co-rédacteur et signataire de la *Déclaration d'indépendance des États-Unis d'Amérique* de 1776, il est l'un des « pères fondateurs des États-Unis », dont il devient le premier ambassadeur en France.



« L'esprit Benjamin Franklin »

Examinons ce qui se passe lorsqu'on ajoute à l'eau une petite quantité de « surfactant » (on peut considérer qu'une molécule d'huile entre dans cette catégorie). Les molécules de surfactant sont des objets assez extraordinaires ; elles sont plutôt petites (un à deux nanomètres de long) et possèdent deux propriétés violemment antagonistes. Une des extrémités de la molécule est fortement hydrophile, nous l'appellerons « tête polaire » de la molécule. Le reste de la molécule est résolument hydrophobe, c'est une chaîne « aliphatique » formée d'atomes de carbone et d'hydrogène. Si je plonge une telle molécule, seule dans l'eau, elle devient très « malheureuse ». Sa chaîne aliphatique ne songe qu'à fuir l'eau qu'elle exècre. Aidée par l'agitation thermique, elle parvient à la surface. La situation, sans être idéale est déjà meilleure. La tête polaire peut rester immergée avec délice dans l'eau. La chaîne hydrophobe peut se sécher à l'air. En se serrant l'une contre l'autre comme les pingouins d'une rookerie, les molécules de surfactant peuvent alors créer une situation presque parfaite : tête dans l'eau, chaîne à l'air presque perpendiculaire à la surface. Les molécules forment une couche bien régulière dont l'épaisseur est égale à une longueur moléculaire. C'est une monocouche...

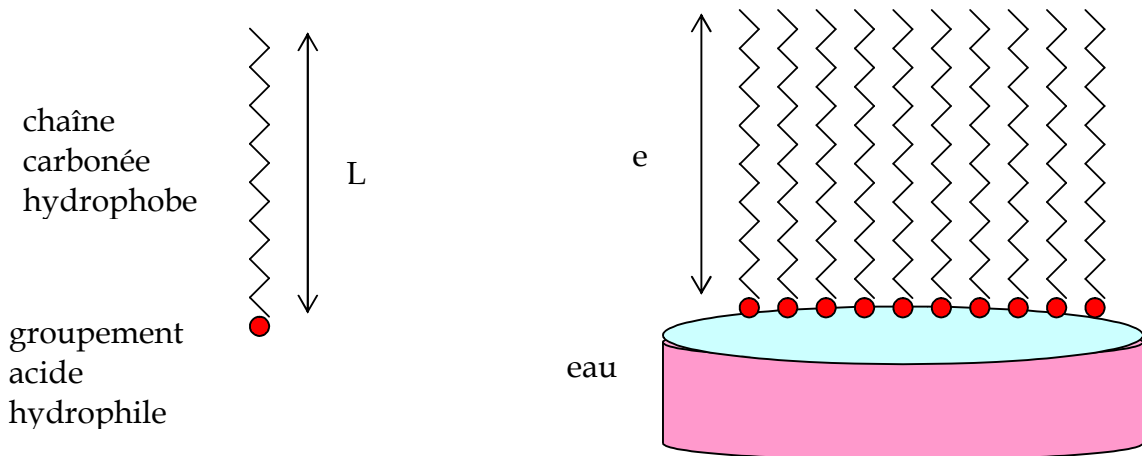
Depuis les Grecs, on sait qu'un film d'huile, répandu sur la mer, tend à calmer les vagues. Franklin, lui, fait l'expérience suivante : il va au bord d'un étang (à Clapham près de Londres, en 1774) et verse, doucement, une goutte d'huile d'olive sur l'étang d'environ 2 cm³). L'huile s'étale, la « peau » de l'eau est devenue comme rigide, c'est ce phénomène qui permet à Franklin d'évaluer assez bien la surface du film d'huile, elle est d'environ 2000 m² !



Texte adapté du livre de Pierre-Gilles de Gennes, Les Objets fragiles.

Pierre-Gilles de Gennes (1932-2006) est un physicien français. Il reçut le prix Nobel de physique de 1991 pour ses travaux sur les cristaux liquides et les polymères. Ses contributions ont inspiré et généré de très nombreuses études relevant tant de la physique et de la physico-chimie fondamentales que des sciences appliquées. Il passa une grande partie de sa vie à défendre l'interdisciplinarité de la connaissance, et mit tout en œuvre pour réconcilier science et jeunesse.

La molécule d'huile ayant un pôle hydrophobe et un pôle hydrophile, une seule configuration lui permet de satisfaire ces deux propriétés : elle se place verticalement à la surface de l'huile, afin que sa partie hydrophobe s'éloigne le plus possible de la surface de l'eau. Les molécules d'huile ressemblent alors aux pingouins de la rookerie évoquée par Pierre-Gilles de Gennes, configuration dans laquelle ils se tiennent chaud.



Franklin a versé un volume $V = 2 \text{ cm}^3$ d'huile à la surface de l'étang.

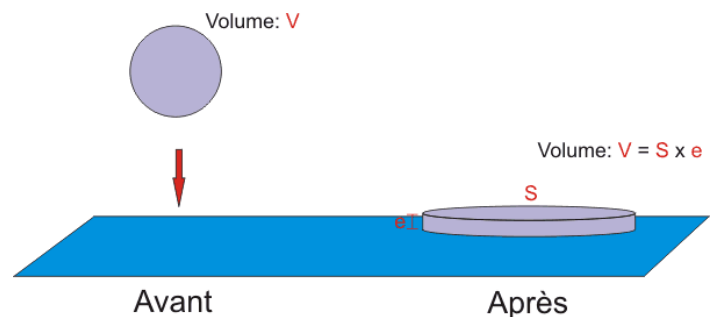
L'huile s'est répandue sur l'étang, sur une surface $S = 2\,000 \text{ m}^2$.

Le schéma fait apparaître clairement que l'épaisseur e de la flaque d'huile s'identifie à la longueur L d'une molécule d'huile. L'huile se répartit sur l'eau en formant une monocouche de molécules qui se disposent verticalement. Connaître l'épaisseur e de la couche d'huile donnerait donc accès à la longueur L d'une molécule d'huile !

Nous parlons des dimensions d'une molécule, totalement invisible à l'œil nu : il semble illusoire de vouloir la mesurer avec des instruments classiques ; par ailleurs, le fait que l'huile soit liquide ne faciliterait pas les choses !

D'après Franklin, une goutte de $V = 2 \text{ cm}^3$ conduit à une tache de $S = 2\,000 \text{ m}^2$. En supposant que la tache d'huile ait une forme cylindrique, nous pouvons simplifier la situation. En effet, le volume d'un cylindre s'obtient en multipliant sa surface de base S par sa hauteur h ,

$$V = S \times e$$



Dans notre problème, nous connaissons le volume V de la tache d'huile, qui correspond au volume d'huile versé, et sa surface S : nous pouvons donc en déduire l'épaisseur e du film d'huile

$$e = \frac{V}{S} = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^3} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$$

qui, comme nous l'avons remarqué plus haut, correspond également à l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'huile !

Manipulation

Nettoyer le cristalliseur avec un détergent. Bien le sécher. Remplir complètement le cristalliseur d'eau (l'eau doit affleurer). Saupoudrer uniformément la surface de talc de Venise.

Tremper le fil de métal, sur 5 cm environ, dans l'acide palmitique (huile).

Laisser tomber une goutte (la plus petite possible) dans l'eau en approchant le plus près possible le fil de la surface

Précautions importantes



- Le cristalliseur doit être lavé avec un détergent à chaque manipulation.
- La surface de l'eau doit être parfaitement propre.
- Le talc doit être éparpillé à la surface de l'eau et ne doit pas être trop abondant (saupoudrer le talc en se tenant à plus de 50 cm de la bassine, avec un tamis, un filtre plastique à café ou un morceau de coton).

Dans notre expérience, le cristalliseur joue le rôle de l'étang de Clapham.

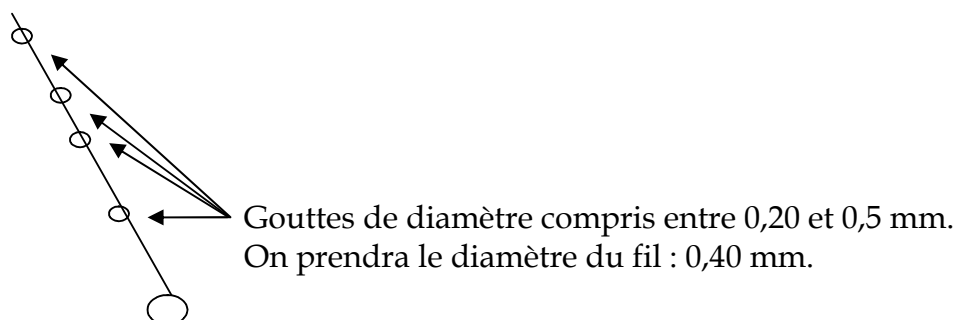
La surface de notre « étang » étant bien plus petite que celle de l'étang de Franklin, où les 2 cm³ d'huile se sont répartis sur 2 000 m² (surface envisageable pour un terrain de maison), il va falloir déposer une goutte d'huile très, très petite, pour qu'elle forme une tache la plus petite possible (plus petite que la surface de notre cristalliseur). Pour cela, nous utilisons un petit fil de cuivre.

Technique avec dilution.

Afin d'obtenir une tache de dimension suffisamment petite pour pouvoir être observée dans une cuvette, il faut limiter la quantité d'huile déposée : on peut la diluer dans un solvant comme l'hexane, qui s'évapore lorsque le mélange est déposé à la surface de l'eau tiède (environ 40 °C). On préparera un flacon de solution d'huile d'olive diluée au 1/500^{ème} en volume dans le solvant et un autre flacon de solution diluée au 1/1000^{ème}. On détermine d'abord le volume d'une goutte : pour cela, on remplit la pipette d'un volume connu d'une solution, on laisse couler en comptant le nombre de gouttes obtenues. Ensuite, très près de l'eau et au centre de la cuvette on dépose **une** goutte d'une solution et on mesure la surface de la tache d'huile. De là on détermine l'épaisseur de la tache. Après nettoyage soigneux de la cuvette au détergent, on recommence avec la seconde solution. L'épaisseur obtenue ne doit pas dépendre de la dilution initiale de l'huile.

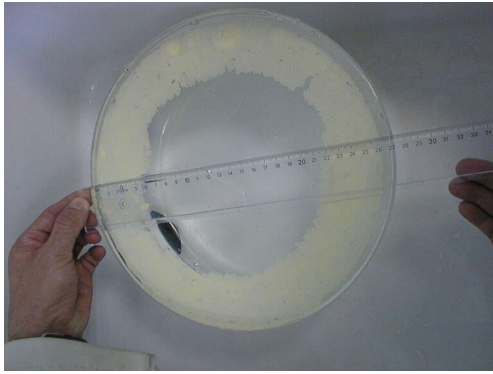
Technique sans dilution.

On peut se passer de diluer l'huile si l'on forme des gouttes suffisamment petites pour qu'en s'étalant elles ne couvrent pas la totalité de la surface du cristalliseur. Pour cela on peut procéder de la manière suivante : on trempe dans l'huile un fil de métal de 0,40 mm de diamètre ; des petites gouttes se forment et glissent le long du fil. On élimine les premières gouttes qui sont en fait l'addition de plusieurs gouttes accumulées au bas du fil et qui de ce fait ont un volume trop grand. Les gouttes suivantes ont un diamètre convenable.



L'utilisation du talc permet surtout de bien visualiser la surface de la goutte d'huile ; dès qu'elle est déposée, la goutte d'huile s'étale en chassant le talc : on peut ainsi assez facilement mesurer le diamètre de la tache obtenue.

L'expérience peut être conduite avec de la poudre de lycopode, plus facile à étaler uniformément, ou encore (à la maison par exemple) en remplaçant le talc par du poivre très fin et l'huile par du liquide vaisselle.



Expérience avec la poudre de lycopode



Expérience avec du liquide vaisselle et du poivre fin

On supposera ici que la goutte est de forme sphérique : son volume est alors donné par

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

si r est le rayon de la goutte. Pour une goutte idéale, sur notre fil de cuivre, le diamètre est de l'ordre de grandeur du diamètre du fil, soit de l'ordre de $r = 0,20 \text{ mm}$.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (0,20 \cdot 10^{-3})^3 = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$$

En supposant que le volume d'huile est proportionnel à la tache formée sur l'eau, on peut donner une estimation de la surface de la tache qu'elle devrait former.

	Franklin	au lycée
Volume d'huile	$2 \text{ cm}^3 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	$3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$
Surface de la tache	$2000 \text{ m}^2 = 2 \cdot 10^3 \text{ m}^2$	S ?

Par proportionnalité, nous obtenons

$$S = \frac{2 \cdot 10^3 \times 3 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

Si la tache est circulaire, sa surface se calcule mathématiquement avec la relation

$$S = \pi R^2$$

où R est le rayon de la tache. Une tache de surface $S = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ correspond à un rayon

$$R = \sqrt{\frac{S}{\pi}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2}}{\pi}} = 10 \text{ cm}$$

Cette dimension n'est pas très éloignée de celle de la tache que nous avons obtenue expérimentalement, $R = 6,0 \text{ cm}$.

La surface de notre tache est

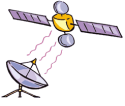
$$S = \pi R^2 = \pi \times (6,0 \cdot 10^{-2})^2 = 11 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Comme nous l'avons fait avec l'expérience historique décrite par Franklin, il vient

$$e = \frac{V}{S} = \frac{3,3 \cdot 10^{-11}}{11 \cdot 10^{-3}} = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,0 \text{ nm}$$

Dans la littérature scientifique, nous trouvons les valeurs suivantes :

- Valeur maximale de la longueur de la molécule (sans tenir compte des angles des liaisons) : $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
- Valeur de la longueur de la molécule (en tenant compte des angles des liaisons) : $2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$



Nous pouvons donc considérer que notre mesure est tout à fait cohérente, et peut-être même plus précise que celle de Franklin. Toutefois, ne perdons pas de vue que nous voulions déterminer l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'huile : en cela, il vaut mieux admettre que nous arrivons à un ordre de grandeur de quelques nanomètres plutôt que de conclure à une mesure précise de 3,0 nm... Soyons modestes ! Ce n'est déjà pas mal du tout pour une expérience aussi simple !

Il n'est pas possible de déterminer exactement la taille de la molécule d'acide palmitique et ce pour plusieurs raisons :

- Il est difficile d'évaluer le diamètre de la goutte d'acide que l'on fait tomber. On peut faire évaluer à l'élève l'ordre de grandeur de ce diamètre au moyen d'une règle ou lui donner l'encadrement.
- Il n'est pas sûr évidemment que la couche d'acide soit monomoléculaire.
- La couche d'acide n'étant pas rigoureusement un disque, il est difficile d'en mesurer précisément la surface. On estime que la surface est un disque en première approximation.

L'intérêt de cette méthode est plutôt de montrer que l'on a la possibilité d'accéder à l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule en utilisant simplement une règle.