

Chapitre 3 : Phénomènes de surface

1. Phénomènes de surface

Plusieurs phénomènes de surfaces sont visibles à l'œil humain. Par exemple :

- (1) Certains insectes peuvent marcher facilement à la surface de l'eau ;
- (2) formation de gouttes d'eau et de bulles d'air ;
- (3) mouillabilité des surfaces solides par des liquides ;
- (4) montée de l'eau dans des tubes verticaux (capillarité).

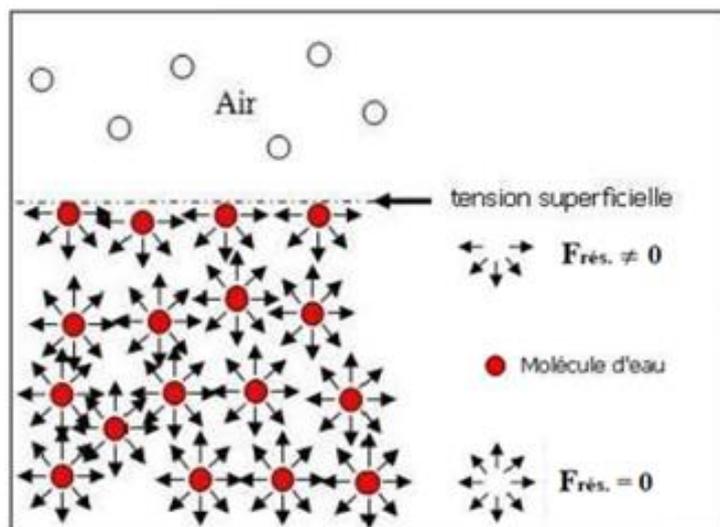
➤ Tous ces phénomènes sont explicables par l'existence de force de surface (ou interface), appelée *force de tension superficielle* dont le rôle de maintenir en équilibre la surface libre du liquide considéré.



2. Définitions

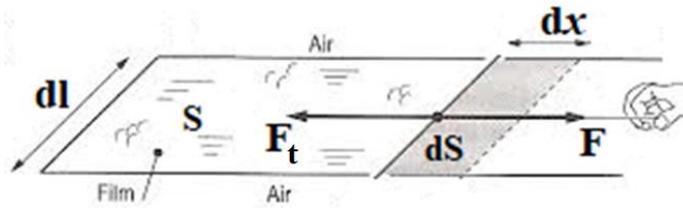
a) La **tension superficielle** σ est la force de traction par unité de longueur agissant sur un élément de surface, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci : $\sigma = F_t/L \Rightarrow F_t = \sigma.L$

L'unité de σ est : $N.m^{-1}$.



Explication :

- Au sein du liquide au repos : $\sum F_{attraction} = 0 \Rightarrow$ la cohésion entre molécules du liquide est parfaite.
- Au niveau de la surface : $\sum F_{attraction} \neq 0 \Rightarrow$ la présence d'une autre force qui empêche les molécules du liquide à la surface de passer dans l'air.
- A l'équilibre : $\sum F_{attraction} + F_t = 0 \Rightarrow$ interprétation : les molécules de surface du liquide se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules de volume. Pour maintenir les molécules en surface, la membrane comprime le liquide au voisinage de la surface (de 1 à 100nm), d'où le terme de *tension superficielle*. Ceci explique par ailleurs que tout liquide tend spontanément à diminuer sa surface. Ainsi se forment les gouttes d'eau et les bulles d'air. A noter que la forme sphérique présente le plus faible rapport surface/volume.
- Si on veut augmenter la surface d'un film liquide de : $dS = dl \cdot dx$, il faudra exercer une force extérieure : $dF = dF_t = \sigma \cdot dl$ sur un des côtés du film de longueur dl .



Le travail dW correspondant à l'augmentation dS du film est : $dW = dF \cdot dx = \sigma \cdot dS \rightarrow \sigma = dW/dS$.

La deuxième unité de σ est : $J \cdot m^{-2}$

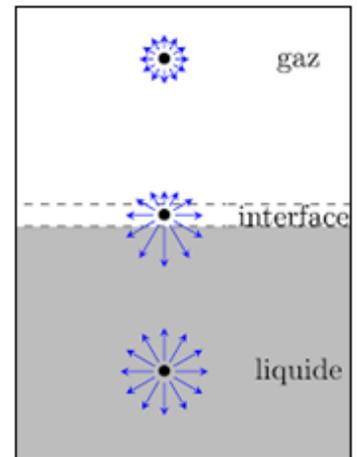
- Il a été observé expérimentalement que σ diminue quand la température augmente.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de σ pour certaines interfaces liquide-air.

Interface	Eau/air	Eau/air	Eau savonneuse-air	Mercure-air
σ (N/m)	0.076	0.073	0.025	0.48
T (°C)	0	20	20	15

b) Interface : une zone de matière entre deux états de matière adjacents.

On distingue plusieurs types d'interfaces telles que : solide-gaz, solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide et liquide-gaz. Au niveau des interfaces les propriétés physico-chimiques sont considérablement modifiées. Dans ce cours nous nous intéresserons uniquement aux quatre types d'interfaces : liquide-liquide, liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz. La tension superficielle s'appelle dans ce cas tension interfaciale



c) Travail de cohésion et travail d'adhésion

Considérons deux liquides non miscibles, notés : (1) \equiv l'huile, et (2) \equiv l'eau.

- Le travail de cohésion (W^c) concerne un des deux liquides (c-à-d : une seule phase). Il représente l'énergie requise pour créer deux surfaces identiques par 1 unité de surface (ou deux interfaces : liquide-air).

$$\text{Le travail de cohésion par unité de surface est : } W_{11}^c = \frac{W}{S} = 2\sigma_1$$

σ_1 : tension superficielle du liquide (1)

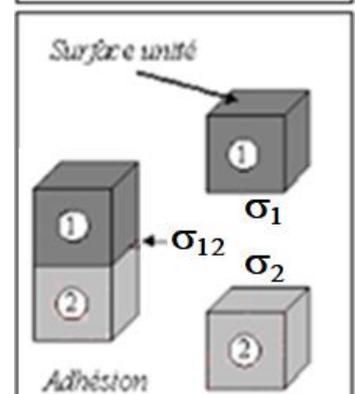
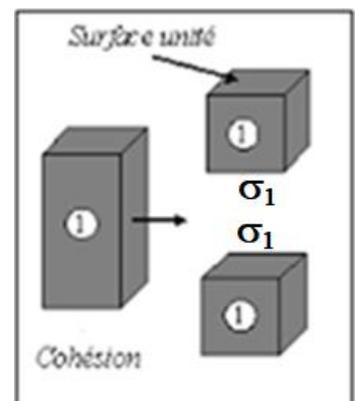
- Le travail d'adhésion (W^a) représente le travail nécessaire pour séparer une unité de surface de l'interface commune entre deux liquides pour former deux interfaces différentes liquide-air.

$$\text{Le travail d'adhésion par unité de surface est : } W_{12}^a = \frac{W}{S} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$$

σ_1 : tension superficielle du liquide (1)

σ_2 : tension superficielle du liquide (2)

σ_{12} : tension interfaciale des deux liquides en contact



3. Étalement : cas de l'interface liquide-liquide

Soit une goutte d'un liquide « A » posée sur un liquide « B » (non miscible) : selon les conditions, « A » reste en goutte ou s'étale à la surface de « B ».

- Une miscibilité parfaite correspond à une tension interfaciale : $\sigma_{AB} = 0$ (A et B forment une seule phase).
- Pour que les deux liquides A et B restent séparés (donc pas d'étalement) il faut que l'énergie d'adhésion (W^a) des deux liquides soit *inférieure* à l'énergie de cohésion (W^c) d'un seul liquide :

$$\text{On a : } \begin{cases} W^c = 2\sigma_A \\ W^a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \end{cases}$$

$$\text{Comme : } W^a < W^c \implies \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} < 2\sigma_A$$

- Le coefficient d'étalement est défini par : $S = W^a - W^c$

Si : $S < 0$: l'étalement de A sur B est impossible.

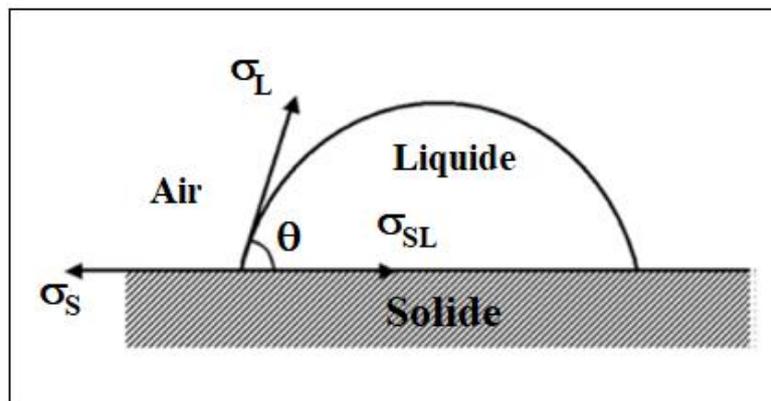
Si : $S > 0$: l'étalement de A sur B est possible.

4. Mouillabilité : cas de l'interface liquide-solide

- La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide.
- Soit une goutte d'un **liquide** déposée sur un **solide** comme schématisé sur la figure ci-contre.

Au point d'intersection de l'interface Solide-Liquide-Air (S-L-A) sont représentées les trois forces de tension σ_{SL} , σ_S et σ_L .

Remarque : $\sigma_S \Leftrightarrow \sigma_{S/A}$; $\sigma_L \Leftrightarrow \sigma_{L/A}$



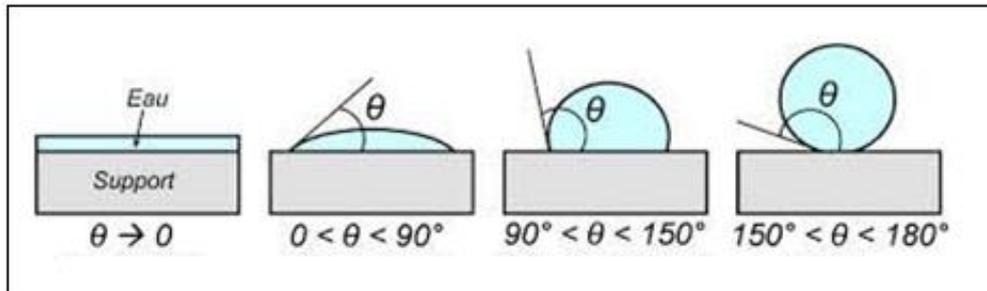
θ : est **l'angle de contact** (angle entre la ligne de raccordement et la surface libre du liquide).

L'équilibre de la goutte est possible si la somme des forces de tension est nulle le long de la ligne de raccordement (l'axe ox).

On démontre que :

$$\sigma_{SL} + \sigma_L \cos(\theta) - \sigma_S = 0 \quad \rightarrow \quad \cos(\theta) = \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (\text{c'est la relation de Young})$$

▪ Conséquences :



$\theta = 0$: mouillage parfait

$0 < \theta < \pi/2$: liquide mouillant (mais partiel) => Exemple : eau/verre : $\theta \approx 0^\circ$

$\pi/2 < \theta < \pi$: liquide *non* mouillant => Exemple : Mercure/verre : $\theta \approx 140^\circ$

$\theta = \pi$: mouillage nul

▪ Le travail d'adhésion « solide – liquide » par unité de surface est : $W_{SL}^a = \sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL}$

On a: $\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos\theta \rightarrow W_{SL}^a = \sigma_L + \sigma_L \cos\theta$

$$\rightarrow W_{SL}^a = \sigma_L(1 + \cos\theta)$$

▪ Le coefficient d'étalement est donc : $S = W^a - W^c = \sigma_L(1 + \cos\theta) - 2\sigma_L = \sigma_L(1 + \cos\theta - 2)$

$$\rightarrow S = \sigma_L(\cos\theta - 1)$$

Exercice

Pour le chloroforme, l'énergie interfaciale liquide-air est de $26,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. L'énergie interfaciale liquide-eau est de $32,3 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. La tension superficielle (à la même

Température) de l'eau est $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

1. Quelle est le travail d'adhésion chloroforme-eau ?

2. Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

Réponse

1. $W_{CE} = \sigma_E + \sigma_C - \sigma_{CE} = 72,8 \cdot 10^{-3} + 26,9 \cdot 10^{-3} - 32,3 \cdot 10^{-3} = 67,4 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$

2. $W_C = 2 \times \sigma_C = 2 \times 26,9 \cdot 10^{-3} = 53,8 \cdot 10^{-3} \text{ J}$

$S = W_{CE} - W_C > 0 \rightarrow$ le chloroforme s'étale

5. Pression à travers les surfaces courbes

a) Cas de la goutte liquide

Soit une goutte pleine de forme sphérique de rayon R , de surface $S = 4\pi R^2$, et de volume $V = \frac{4}{3}\pi R^3$.

La pression à l'intérieur de la goutte (P_i) est supérieure à celle du milieu extérieur (P_e) à cause de la forme convexe de la goutte ($P_i > P_e$).

Si R augmente de dR :

S augmente de $dS = 8\pi R dR$

V augmente de $dV = S \cdot dR = 4\pi R^2 dR$

- Forces : F_i sens + : de l'intérieur vers l'extérieur ;
 F_e en sens opposé (sens -).

- Travail des forces de pression au cours de cette opération :

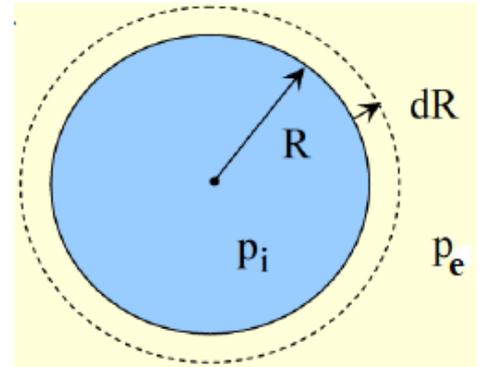
$$dW_i = +P_i \cdot dV = p_i 4\pi R^2 dR \quad \text{et} \quad dW_e = -P_e \cdot dV = -p_e 4\pi R^2 dR$$

$$\Delta P \Rightarrow \text{le travail total est donc : } dW = dW_i + dW_e = (p_i - p_e) 4\pi R^2 dR.$$

Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface : $dW = \sigma dS = \sigma \cdot 8\pi R dR$

$$\text{Il s'ensuit : } \Delta P = P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R}$$

Cette relation représente la loi de Laplace.



- La loi de Laplace peut être généralisée aux autres formes géométriques comme suit :

$$\Delta P = \frac{dF}{dS} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

R_1 et R_2 sont les deux dimensions principales de la forme géométrique considérée :

a) cas de la surface plane ($R_1 = R_2 \rightarrow \infty$) : $\Delta P = 0$

b) cas de la surface de forme sphérique ($R_1 = R_2 = R$) : $\Delta P = \frac{2\sigma}{R}$

c) cas de la surface de forme cylindrique ($R_1 = R ; R_2 \rightarrow \infty$) : $\Delta P = \frac{\sigma}{R}$

b) Cas d'une bulle de savon

C'est un film sphérique mince d'épaisseur : $t \ll R$, et il possède deux surfaces de séparation, une intérieure (P_i) et l'autre extérieure (P_e).

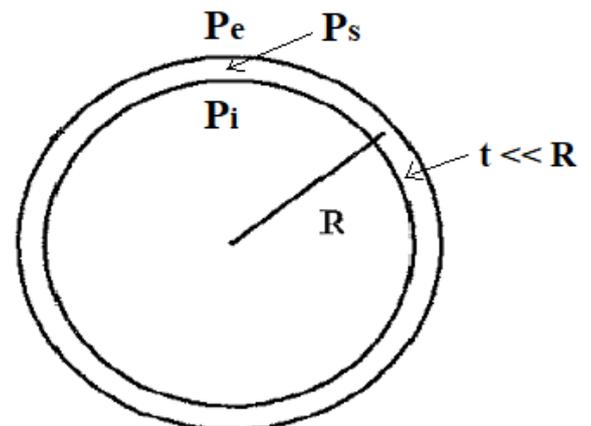
La pression entre les deux surfaces est notée P_s .

$$P_i - P_s = \frac{2\sigma}{R_i}, \text{ et : } P_s - P_e = \frac{2\sigma}{R_i + t}$$

Comme $t \ll R \Rightarrow R_i = R_e = R_i + t \approx R$

$$\text{Donc : } P_i - P_s = \frac{2\sigma}{R}, \text{ et : } P_s - P_e = \frac{2\sigma}{R}$$

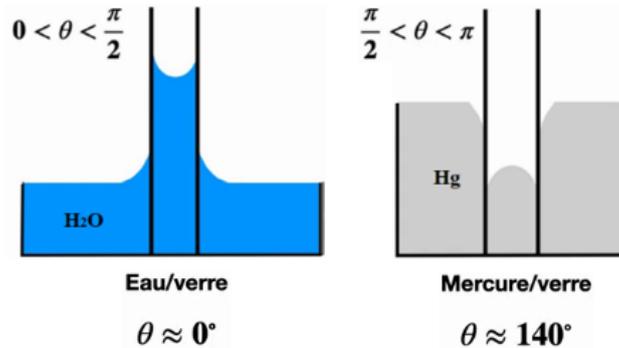
$$\rightarrow P_i - P_e = \frac{4\sigma}{R}$$



6. Capillarité (loi de Jurin)

Si un tube capillaire de section petite (autour 3 mm) est plongé dans un liquide on observe les phénomènes suivants :

- Ascension capillaire pour le liquide mouillant (H₂O/verre) → le liquide s'élève dans le tube.
- Dépression capillaire pour le liquide non mouillant (Hg/verre) → le liquide se descend dans le tube.



Démonstration :

Ascension capillaire : H₂O/verre

θ : angle de contact solide/liquide ; $R = \frac{r}{\cos\theta}$

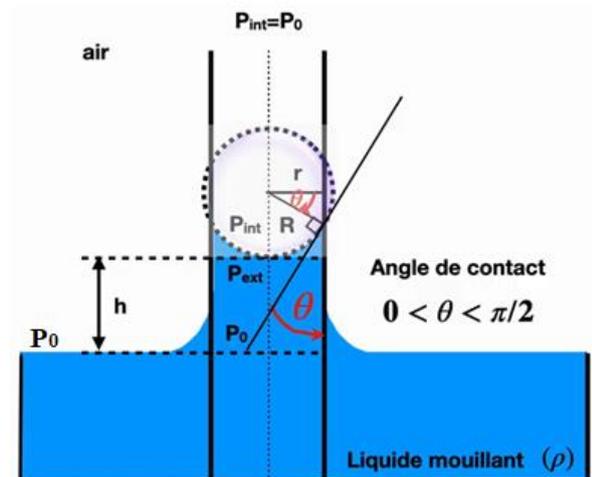
Loi de l'Hydrostatique : $P_0 = P_{ext} + \rho gh \Rightarrow P_{int} = P_{ext} + \rho gh$

Loi de Laplace : $P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R}$

$$\Rightarrow \rho gh = \frac{2\sigma}{R} \rightarrow h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho g}$$

⇒ C'est loi de Jurin pour l'ascension capillaire

$$\Rightarrow h > 0 \Rightarrow 0 < \cos\theta < 1.$$



Dépression capillaire : Hg/verre

$$R = \frac{r}{\cos(\pi - \theta)} = -\frac{r}{\cos(\theta)}$$

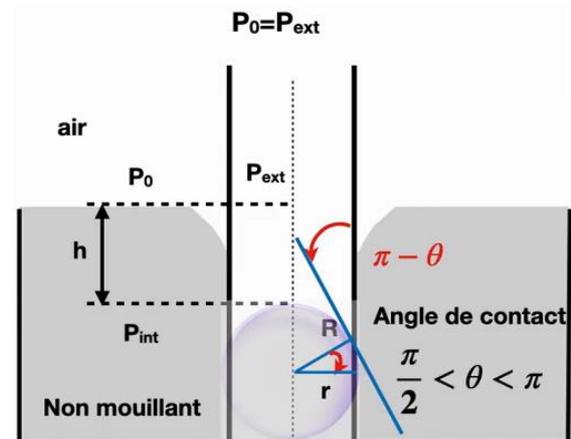
Loi de l'Hydrostatique : $P_{int} = P_0 + \rho gh \Rightarrow P_{int} = P_{ext} + \rho gh$

Loi de Laplace : $P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R}$

$$\Rightarrow \rho gh = \frac{2\sigma}{R} \rightarrow h = -\frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho g}$$

⇒ C'est loi de Jurin pour la dépression capillaire.

$$\Rightarrow h < 0 \Rightarrow -1 < \cos\theta < 0.$$



Exercice : Quelle sera la hauteur h atteinte dans un tube capillaire de diamètre intérieur d , égal à 0,2 mm s'il est plongé dans du mercure propre (parfaitement non mouillant) ? Refaire le calcul dans le cas de l'eau pure (parfaitement mouillant). Données : $\sigma_{\text{eau}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\sigma_{\text{Hg}} = 420 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g/cm}^3$ et $g = 9.81 \text{ m/s}^2$

Réponse

$$\text{La loi de Jurin : } h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r \cdot \rho \cdot g} = \frac{4\sigma \cdot \cos\theta}{d \cdot \rho \cdot g}$$

* **Cas du Hg** : parfaitement non mouillant $\Rightarrow \theta = \pi \Rightarrow \cos\theta = -1$

$$h = \frac{4\sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos\theta}{d \cdot \rho_{\text{Hg}} \cdot g} = \frac{4 \cdot 420 \cdot 10^{-3} \cdot (-1)}{0,2 \cdot 10^{-3} \cdot 13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81} = -6,29 \text{ cm}$$

Le niveau du mercure dans le capillaire est en dessous de celui contenu dans le récipient

* **Cas de l'eau pure** : parfaitement mouillant $\Rightarrow \theta = 0 \Rightarrow \cos\theta = +1$

$$h = \frac{4\sigma_{\text{eau}} \cdot \cos\theta}{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot g} = \frac{4 \cdot 73 \cdot 10^{-3} \cdot (+1)}{0,2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \cdot 9,81} = +1,49 \text{ cm}$$

Le niveau de l'eau dans le capillaire est en dessus de celui contenu dans le récipient

7. Quelques applications des phénomènes superficiels

- La mouillabilité joue un rôle important dans de nombreux domaines comme : l'industrie chimique (peinture...), automobile, cosmétiques, mais aussi dans le domaine de la santé au sens large (gonflement des poumons à la naissance, humidification de l'œil...). A noter que certains agents mouillants sont utilisés en pharmacie pour favoriser la pénétration des médicaments à travers la peau. A l'inverse on peut chercher des anti-mouillants pour réduire la pénétration des produits toxiques.
- Le poumon est un échangeur gazeux, au niveau duquel est capté l'oxygène de l'air inspiré. La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée. Pour faciliter la ventilation, des surfactants réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles. La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons : Lorsque l'alvéole se dilate, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.
- La mousse est une dispersion d'un gaz dans un liquide. En agitant fortement un liquide en présence d'un gaz, on arrive à faire apparaître une mousse, c'est à dire créer de nouvelles interfaces liquide-gaz. Ce phénomène trouve ses applications dans la séparation des corps tensioactifs dissous. En multipliant les interfaces, on favorise la concentration sur celles-ci et il suffit alors de recueillir la mousse pour réaliser une parfaite séparation. Cette méthode est utilisée pour séparer certaines hormones stéroïdes des urines.
- Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre liquide non miscible au premier. Celle-ci est obtenue en secouant violemment les deux liquides. Un des deux liquides est le liquide dispersant, sa phase est continue, l'autre est dispersé c'est-à-dire séparés en gouttelettes discontinues.

8. Mesure de la tension superficielle

- Méthode capillaire : est basée sur la loi de Jurin. C-à-d : en appliquant la loi de Jurin, on déduit une valeur de σ de la mesure de la distance h et la connaissance des autres paramètres.
- Stalagmométrie de Quincke : est basée sur le comptage des gouttes ;
- Méthode de la balance (ou de l'arrachement) : est basée sur la différence de masse.