
Université des Sciences et de technologie Oran

Introduction à la chimie des surfaces

Cours et applications



Abdelmounaïm Safer

2016

Sommaire

I.	GENERALITES ET NOTIONS SUR LES SURFACES :	3
I.1-	Tension superficielle et Energie de surface :	5
I.1.1.	Mise en évidence:	5
I.1.2.	Origine des forces de tension superficielle.	6
I.1.3.	Conséquences de la distribution anisotrope des forces d'attraction	7
I.1.4.	Calcul de la tension superficielle et interfaciale	8
I.2-	Aspect thermodynamique des phénomènes de surface	11
I.3.	Grandeurs de surface	14
I.3.1.	Concentration superficielle-Isotherme de Gibbs	15
I.3.2.	L'aire moléculaire	18
I.4.	Effets de la température sur la tension superficielle	20
I.5.	Applications des phénomènes de surface	21
I.5.1.	Expérience de LAPLACE :	21
I.6.	Méthodes de mesures de la tension superficielle	24
I.6.1.	Méthode du tube capillaire	24
I.6.2.	Méthode du poids de la goutte	28
I.6.3.	Méthode de l'anneau de du Noüy	31
I.6.4.	Méthode de traction d'une lame verticale	32
I.6.5.	La méthode de la goutte tournante	32
I.7.	Exercices d'application	34
II.	INTERFACES ET PHENOMENE DE MOUILLAGE	37
II.1.	Mouillage, travail d'Adhésion, travail de Cohésion et angle de contact	37
II.2.	Détermination de l'état du mouillage	38
II.2.1.	Par le travail de cohésion et de travail d'adhésion	38
II.2.2.	Par le coefficient d'étalement à l'équilibre	39
II.2.3.	Par l'angle de contact	40
II.3.	MESURE D'ANGLE DE CONTACT	42
II.4.	Calcul de l'énergie de surface	43
II.4.1.	Modèle de Neumann :	43
II.4.2.	Modèle de Owens et Wendt	44
II.4.3.	Modèle de Good Van Oss	44
II.5.	Exercices d'application.	46
III.	TENSIOACTIVITE	50
III.1.	La détertion	50
III.2.	Structure d'un détergent	50
III.2.1.	Agents tensioactif	50

III.2.2.	Mise en évidence des propriétés physicochimiques des tensioactifs	50
III.2.3.	Classification des tensioactifs	54
III.2.4.	Paramètres affectants les propriétés des tensioactifs	57
III.3.	Mécanismes d'élimination des salissures	58
III.3.1.	Enlèvement des salissures grasses : mécanisme du Rolling-up	58
III.3.2.	Oxydation des taches colorées	58
III.3.3.	Dégradation enzymatique des salissures naturelles	59
III.3.4.	Azurants optiques	60
III.4.	De nouveaux ingrédients écologiques	61
III.4.1.	Les tensioactifs	61
III.4.2.	Les agents de blanchiment	61
III.4.3.	Les parfums	62
III.5.	Exemple simplifié de formules de poudre à laver le linge	62
	Exercice d'Application	64
IV.	PHENOMENES D'ADSORPTION	66
IV.1.	GENERALITES	66
IV.2.	Types d'adsorptions:	67
IV.3.	Nature des forces de physisorption	68
IV.4.	La chaleur d'adsorption	68
IV.4.1.	Définition	68
IV.4.2.	Mesure expérimentale de la chaleur d'adsorption	71
IV.5.	Isothermes d'adsorption	73
IV5.1.	Caractérisations empiriques de l'adsorption	73
IV5.2.	Principe de l'adsorption physique	74
IV5.3.	Interprétation théorique des isothermes	75
IV.6.	Mesure des aires spécifiques	85
IV.7.	Exercices d'application	89
	SOLUTIONS DE QUELQUES EXERCICES	92
	Chapitre I	92
	Chapitre II	94
	Chapitre III	96
	Chapitre IV	97
	REFERENCES:	100

I. Généralités et notions sur les surfaces :

Avant de décrire les divers aspects des phénomènes de surface, on se doit de rappeler quelques notions de base qui seront utilisées tout le long de ce cours.

Tous d'abord qu'est-ce qu'une phase homogène ? Une phase est dite homogène du point de vue littéral lorsqu'un observateur placé en un point quelconque de cette phase ne peut discerner ce point d'un autre. Il a, à chacune des positions qu'il peut occuper dans cette phase le même paysage. Autrement dit, lorsqu'un milieu possède les mêmes propriétés en tout point de sa structure. Cette définition est bien sûr valable à l'échelle moléculaire ou à plus grande échelle. Il est évident qu'à l'échelle subatomique, l'observateur saura discerner les noyaux, les électrons. Les exemples de phases homogènes évidemment sont nombreux : l'air, une solution d'acide chlorhydrique, une tige en fer...etc.

L'autre notion qu'on retrouvera plus souvent dans ce cours est la notion de surface ou interface. Qu'est-ce qu'on entend par surface et interface ?

Si deux phases A et B coexistent, elles sont nécessairement séparées par une zone, qu'on peut définir comme la portion de l'espace qui sépare les deux phases homogènes et dans laquelle les propriétés du milieu sont différentes de celle de la phase homogène A et de celles de la phase homogène B. L'épaisseur de cette zone peut varier de 1 à plusieurs nanomètres, d'une couche monomoléculaire à plusieurs couches. On appelle ainsi cette zone une surface ou bien une interface. Ces deux termes sont souvent confondus, cette ambiguïté sera vite levée en définissant ces deux notions en disant que :

- Une surface : Partie extérieure (d'un corps), qui le limite en tous sens et qui est directement accessible. C'est donc la frontière physique entre une phase liquide ou solide et sa propre vapeur, ou un vide (l'air). A l'échelle microscopique c'est un nombre de couches atomiques dans lesquelles les propriétés sont différentes de celles des couches internes.
- Une interface: C'est la frontière physique entre deux phases condensées (ex. solide-solide, liquide-liquide). Ou entre une phase condensée et une vapeur autre que la sienne.

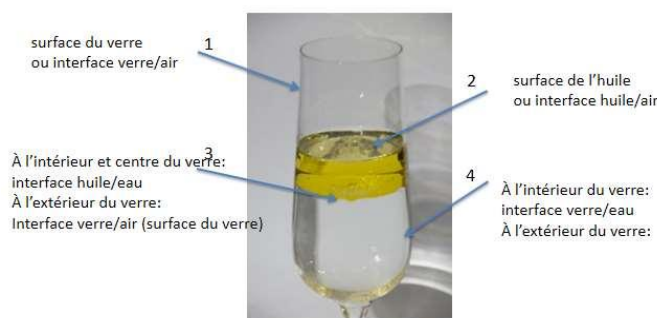


Figure I-1: surfaces vs interfaces

Une fois ces notions éclaircies, l'étude de la nature des surfaces et des interfaces à travers une exploration au cœur d'une surface condensée va nous permettre de répondre à certaines questions pour lesquelles on a du mal à trouver des réponses, comme par exemple :

- Pourquoi une goutte d'un liquide est-elle sphérique ?
- Pourquoi la surface libre de l'eau dans un tube forme un ménisque près des bords ?
- Pourquoi une aiguille fine en acier flotte à la surface de l'eau ?
- Pourquoi l'eau monte dans un capillaire alors que le mercure descend ?
- Pourquoi les poils d'un pinceau sec se rassemblent lorsqu'ils sont mouillés ?
- Pourquoi une plaque de verre adhère très fortement à une surface plane lorsque celle-ci est mouillée ?

Ces phénomènes sont purement et simplement dus aux forces intermoléculaires qui ne sont pas également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du fluide. La figure I.2, illustre bien cette situation

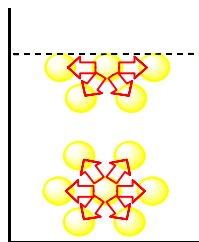


Figure I-2 : Répartition des forces intermoléculaires autour des molécules de surface et au sein du fluide

Ainsi les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) cherchent à minimiser leur énergie de surface elles sont en effet soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. De ce fait, tout système tend à minimiser l'énergie de sa surface. Dans le cas d'une goutte d'eau, l'énergie est minimale lorsque la surface est minimale. Or la forme correspondant à la plus petite surface possible est une sphère. C'est pour cela que les gouttes d'eau ont une forme circulaire.

Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion, cette énergie à payer est l'énergie de surface qui sera l'objet du paragraphe suivant.

I.1- Tension superficielle et Energie de surface :

I.1.1. Mise en évidence:

a. Model de la lame mobile en deux dimensions

Considérons un cadre ABCD doté d'une barrière mobile AB de longueur L, qui peut glisser sur DA et CB. Plongé initialement dans un liquide (par exemple de l'eau de savon), ce cadre se remplit d'une lame mince de ce liquide.

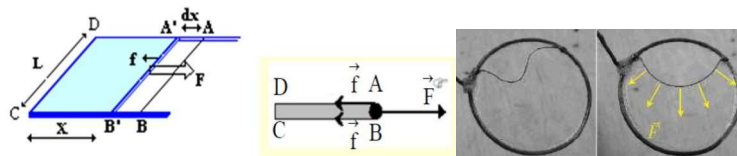


Figure.I-3: Model de la lame mobile en deux dimensions

Initialement, la barrière est en position AB, une fois relâchée la lame se rétracte jusqu'à atteindre un équilibre stable A'B'.

Si on considère que la force f exercée sur chaque face de la lame afin de minimiser la surface du liquide est proportionnelle à la longueur L , telle que :

$$f = \gamma \cdot L \quad \text{I-1}$$

Compte tenu des deux faces de la lame mince la force qu'on devrait appliquer pour revenir à la situation initiale AB est :

$$F = 2f = 2\gamma \cdot L \quad \text{I-2}$$

La constante de proportionnalité γ est appelée tension superficielle est définie de façon statique par :

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad \text{I-3}$$

Elle a donc les dimensions d'une force par unité de longueur (N/m), parallèle à la surface, qu'il faut exercer perpendiculairement à un élément de la limite de la surface d'un liquide en équilibre, à température et pression constante, pour maintenir la surface constante.

Mais cette notion donne une mauvaise idée de la tension superficielle. Il ne faut pas voir cela comme une couche de surface qui s'étirerait comme une feuille de caoutchouc. En effet, on a considéré que la surface du liquide lors de sa contraction est plane et horizontale. Or, si l'on y regarde de plus près, nous observons une courbure de la surface libre au contact du liquide et des bords du récipient. Cette courbure s'appelle un ménisque et s'observe très bien dans un tube de faible diamètre. C'est donc une troisième dimension qu'on doit en tenir compte afin d'expliquer certains phénomènes physiques telles que l'ascension capillaire.

b. Model en trois dimensions

On préfère donc introduire l'énergie libre de surface. Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique.

Le travail fourni pour dilater la surface A de la lame d'une d'un gradient dS en déplaçant le côté AB d'une longueur dx dans des conditions réversibles à température et volume constants, est :

$$dW_s = F \cdot dx = 2L \cdot \gamma \cdot dx = \gamma dA \quad \text{I-4}$$

Puisque la surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est $A = 2 \cdot x \cdot L$.

Le travail fourni par unité de surface sera donc :

$$\gamma = \frac{dW_s}{dA} \quad \text{I-5}$$

L'unité de tension superficielle est aussi le $J \cdot m^{-2}$, c'est donc l'énergie qu'il faut apporter pour créer un mètre carré de surface.

L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail. Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle. Ce qui répond à nos trois premières questions.

I.1.2. Origine des forces de tension superficielle.

Les molécules d'un corps sont en perpétuelle attraction les unes vers les autres ce qui explique la cohésion de ce corps. Dans ce cas de figure, on distingue deux types de molécules :

Les molécules internes (qui se trouvent au sein de corps) et des molécules superficielles (qui se trouvent à la surface du corps).

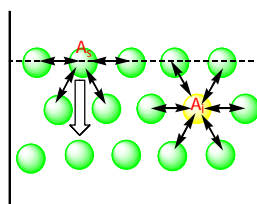


Figure I-4: Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à sa surface et à l'intérieur d'un liquide.

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air.

Au sein du liquide (pur), toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle. En revanche, une molécule à la surface subie une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide (figure I.4). La couche superficielle va donc

avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide. Une couche mince sera formée et aura, entre autre propriété, une densité légèrement supérieure.

I.1.3. Conséquences de la distribution anisotropique des forces d'attraction

- La surface de contact entre l'air et le liquide est donc réduite à son maximum. Cette situation est naturellement la situation énergétique la plus favorable.
- Les molécules à la surface se comportent comme si elles étaient soumises à une pression extérieure.
- Elles tendent à réduire le volume de ce corps en le déformant un peu comme une membrane élastique tendue qui enveloppe le corps.
- À l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer.
- La résultante des forces empêche les molécules de la surface de passer dans l'air.

Pour résumer on dira que : la tension superficielle est une force résultant de la cohésion, qui abaisse au minimum le nombre de molécules à la surface d'un liquide. Cela crée une sorte d'enveloppe invisible qui occupe la plus petite surface possible.

La tension superficielle représente la force de la pellicule de surface du liquide. On peut aussi la définir en terme d'énergie comme étant la différence d'énergie entre une molécule à la surface d'une phase condensée (liquide) est celle qu'elle aura si elle passe à l'intérieur de cette phase

Dans la nature, l'eau est le liquide (à l'exclusion du mercure) qui possède la tension superficielle la plus élevée. Sous température ambiante, la tension superficielle de l'eau est 72,8 mN/m.

Il existe de nombreux exemples permettant de visualiser l'existence de telles forces. Un des plus simples est la formation d'une goutte d'eau au bout d'un capillaire. La tension superficielle empêche la goutte de se détacher et de tomber jusqu'au moment où le poids de la goutte devient plus important que la tension superficielle. Celle-ci est donc responsable de la cohésion du liquide et de la forme sphérique des gouttes. Un autre exemple est la facilité avec laquelle certains insectes ont la faculté de "marcher" sur l'eau en raison des forces de cohésion de celle-ci.



Figure I-5 : la faculté de certains insectes à marcher sur l'eau en raison des forces de cohésion de celle-ci.

I.1.4. Calcul de la tension superficielle et interfaciale

a. Calcul de la tension superficielle

Soit le système suivant constitué d'une seule phase de molécules A d'un liquide pur en équilibre avec sa vapeur. Si on considère que:

- Les distances intermoléculaires entre les molécules au cœur de la phase r_c et celui des molécules à sa surface r_s et le même

$$r_c \approx r_s \approx r \tag{I-6}$$
- L'énergie d'interaction entre deux molécules A-A est W_{AA}
- les nombres de proches voisins de d'une molécule A respectivement et au cœur de la phase à la surface sont Z_{As} et Z_{Ac} où $Z_{Ac} > Z_{As}$
- On suppose que les énergies d'interaction entre les molécules de la solution sont additives.

Dans ce cas de figure l'énergie totale d'interaction de A à la surface est :

$$E_{A,s} = \frac{Z_{A,s}}{2} W_{AA} \tag{I-7}$$

Alors que son énergie au cœur de la phase est:

$$E_{A,c} = \frac{Z_{A,c}}{2} W_{AA} \tag{I-8}$$

Le facteur 2 tient compte du fait que lorsque deux molécules interagissent le potentiel associé à chacun est $W_{AA}/2$.

L'énergie de transfert d'une molécule depuis le cœur de la phase vers sa surface par unité de surface a_0 est donc:

$$E_{cœur \rightarrow surface} = \frac{1}{a_0} (E_{A,s} - E_{A,c}) = \frac{W_{AA}}{2a_0} (Z_{A,s} - Z_{A,c}) = \gamma_{lv} \tag{I-9}$$

a_0 : aire occupée par une molécule A à la surface

$\gamma_{l,v}$: tension ou l'énergie de surface pour une phase liquide ou condensée "l" en présence de sa vapeur.

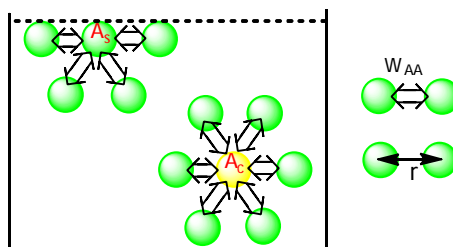


Figure I-6: L'ensemble des interactions entre deux molécules A-A à la surface et au cœur du liquide.

La tension ou l'énergie de surface pour une phase condensée (solide ou liquide) est représentée par " $\gamma_{\alpha,v}$ ".

Comme les phénomènes d'interface sont dus à des forces essentiellement d'origine électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles (forces de Van der Waals). L'énergie d'interaction entre deux molécules A-A (W_{AA}) est donc négative. De ce fait, la valeur de $\gamma_{\alpha,v}$ est positive puisque

$$\left. \begin{array}{l} Z_{A,c} > Z_{A,s} \\ W_{AA} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma_{\alpha,v} > 0 \quad \text{et} \quad E_{A,c} < E_{A,s}$$

La valeur, $E_{A,c}$, correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les molécules à une distance telle que leurs interactions soient nulles. Comme par exemple transformer un liquide en un gaz.

Par conséquent, on peut utiliser la chaleur de vaporisation, ΔH_{vap} comme une très bonne approximation, puisque la vaporisation implique la transformation d'un liquide, dans lequel les molécules sont très près du contact, en un gaz où les molécules sont de très grandes distances.

En conclusion on dira que le déplacement d'une molécule du cœur de la solution à sa surface cause une augmentation de l'énergie interne; un travail doit être fourni pour créer une nouvelle surface et c'est l'énergie de surface.

Exemple de compréhension:

La chaleur de vaporisation ΔH_{vap} du tétrachlorure de carbone (CCl_4) est de 29.7 kJ/mole. Divisant ce nombre par le nombre d'Avogadro pour obtenir l'énergie de cohésion (qui représente le phénomène inverse de la vaporisation) entre deux molécules de CCl_4 isolées soit: $E_{A,c} = -29.10^3 / 6,022.10^{23} = -4,932.10^{-20} \text{ J / molécule}$

Pour estimer la tension de surface, on peut voir les molécules comme de simples cubes. Dans ce cas: $Z_{A,c} = 6$ et $Z_{A,s} = 5$ (parce qu'il y a un côté de libre à la surface)

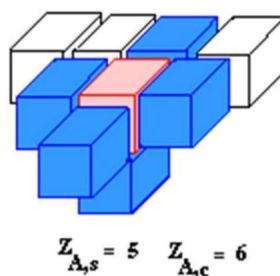


Figure I-7 : représentation d'une molécule à la surface au milieu entourée des proches voisines.

Ce qui nous amène d'après l'équation (I-8) à une valeur de $W_{AA} = -1,64.10^{-20} \text{ J / interaction entre paire de molécules A-A}$.

Sachant que la densité du CCl_4 est: $\rho = 1,6.10^3 \text{ kg/m}^3$, le nombre de molécules dans 1m^3 est:

$$n_A = \frac{\rho \cdot N_{Av}}{M_{CCl_4}} = \frac{1,6 \cdot 10^3 \cdot 6,023^{23}}{152} = 6,34 \cdot 10^{24} \text{ molécule/m}^3$$

Le volume qu'occupe une molécule de CCl₄ sera par conséquent;

$$V_{n_A} = \frac{1}{n_A} = \frac{1}{6,34 \cdot 10^{24}} = 1,58 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 / \text{molécule}$$

Pour chaque côté du cube :

$$V_{\text{cube}} = a^3 \Rightarrow a = 5,4 \cdot 10^9 \text{ m}$$

Cette densité correspond donc à une aire $a_0 = a^2 = 2,92 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ par molécule on peut ainsi calculer l'énergie requise par unité d'aire de surface à partir de l'équation (9)

$$\gamma_{1,v} = \frac{W_{AA}}{2a_0} (Z_{A,s} - Z_{A,c}) = \frac{-1,64 \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 2,92 \cdot 10^{-17}} = 28,1 \text{ mJ/m}^2$$

Cette valeur est très près de la valeur déterminée expérimentalement (26.4 mJ/m²).

b. Calcul de l'énergie interfaciale

Si on considère une interface entre deux phases condensées α et β contenant respectivement des molécules de type A et B (figure. I.6).

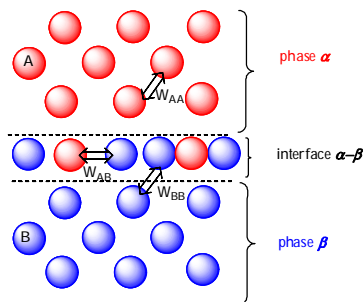


Figure I-8: Interactions entre molécules A et B à l'interface entre deux phases condensées.

Si une molécule A se déplace à l'interface elle perd des interactions avec les autres molécules A mais en gagne de nouvelles avec les molécules B. De façon similaire, lorsqu'une molécule B se déplace vers l'interface, elle perd des interactions avec les molécules B mais en gagne avec les molécules A.

Si de plus les molécules A et B sont de taille similaire, on supposera alors que le nombre de proches voisins est le même pour A et B ($Z_{A,\alpha} = Z_{B,\beta}$). Dans ce cas le changement net d'énergie pour un nombre $N_{\alpha\beta}$ de molécules à l'interface pour chaque type de molécule à l'interface ($\alpha-\beta$) est :

$$E_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} (Z_{A,\beta} - Z_{A,\alpha\beta}) \left(W_{AB} - \frac{W_{AA}}{2} - \frac{W_{BB}}{2} \right) \quad \text{I-10}$$

En posant:

$$W = Z_{A,\beta} \left(W_{AB} - \frac{W_{AA}}{2} - \frac{W_{BB}}{2} \right) \quad \text{I-11}$$

Où W est le paramètre d'interactions moléculaire effectif, l'équation (I-11) s'écrit:

$$E_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} \left(\frac{Z_{A,\alpha} - Z_{A,\alpha\beta}}{Z_{A,\alpha}} \right) W \quad \text{I-12}$$

On définit aussi le paramètre d'interactions molaire effectif w :

$$w = W \cdot N_{Av} \quad \text{I-13}$$

La tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ par unité d'aire interfaciale est :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{E_{\alpha,\beta}}{a_0} = \left(\frac{Z_{A,\alpha} - Z_{A,\alpha\beta}}{Z_{A,\alpha}} \right) \frac{W}{a_0} \quad \text{I-14}$$

Lorsque les deux liquides possèdent une affinité l'un vers l'autre ($W_{AB} \approx W_{BB} \approx W_{AA}$) le paramètre d'interactions moléculaire effectif (W) et la tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ s'annulent. $W = 0$; $\gamma_{\alpha\beta} = 0$

On parle dans ce cas de disparition de l'interface et la miscibilité totale entre A et B.

I.2- Aspect thermodynamique des phénomènes de surface

Lorsqu'on fait intervenir les phénomènes de surfaces dans l'étude thermodynamique d'un système on doit tenir compte des forces de tension superficielles dans le travail échangé avec l'extérieur par ce système. En fait ces forces existent toujours puisque tout système est constitué de phases limitées par d'autres surfaces ou interfaces.

Mais en général la contribution de ces forces aux propriétés thermodynamiques de l'ensemble du système est négligeable par rapport à celle des forces de pression. Il en est autrement lorsque la surface d'une phase devient importante par rapport à son volume c.à.d. quand on considère une phase très dispersée dans une autre (émulsion, brouillard, mousse, etc.) ou étalée en couche très mince. Dans ce cas de figure on étudie les propriétés d'une phase au voisinage immédiat de la surface qui la limite. Les systèmes correspondant à de tels cas sont appelés systèmes capillaires.

Si le système est en équilibre thermodynamique avec l'extérieur le travail qui lui est fourni dans une transformation élémentaire est vaut :

$$dW = -PdV + \gamma dA \quad \text{I-15}$$

Lorsque le système est constitué de plusieurs interfaces qui sépare des phases différentes chacune possédant une tension interfaciale propre γ_i , on aura plus généralement :

$$dW = -PdV + \sum_i \gamma_i A_i \quad \text{I-16}$$

On en déduit l'énergie interne du système qui est ici définie par:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{I-17}$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n} = \gamma \quad \text{I-18}$$

Expérimentalement, il est plus pratique de travailler à température et pression extérieure constantes qu'à une entropie constante. C'est pourquoi on introduit d'autres fonctions d'état classique telles que l'énergie libre F et l'enthalpie libre G dans ce dernier cas : Equation de Gibbs pour une phase surfacique:

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{I-19}$$

On remplaçant dU par sa valeur de l'équation (I.17)

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{I-20}$$

À T et P et n_i constants on a alors :

$$dG = \gamma dA \quad \text{I-21}$$

D'où
$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma \quad \text{I-22}$$

➤ Lecture de l'équation (I.22)

A partir de l'équation (I.22) on peut conclure que:

- L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail. Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle.
- À température et pression constants, la tension superficielle est une constante.

La tension de surface a donc été définie de deux façons traduisant exactement le même phénomène:

- Variation de l'énergie libre par unité de surface
- Variation de la force par unité de longueur

Tensions superficielles et interfaciales de quelques liquides et matériaux

Tableau I-1 : Tensions superficielles de quelques liquides

Liquide	γ à 20°C (mN/m)	Téb (°C)
Méthanol	22.6	64.5
Ethanol	22.8	78.2
CCl ₄	27.0	76.8
Benzène	28.9	80.0
Hexane	18.4	69.0
Octane	21.7	125.6
Dodécane	25.4	216.2
Eau	72.8	100.0
Alcools gras	22 à 25	-
Glycol	46	-
Glycérine	63	-
Sulfure de carbone	33	-
Diéthylenglycol	49	
Xylol	32	
Butylglycoether	30	
Alkylbenzol	28 – 30	
Butylglycol	27	
Butylacetate	25	
Butanol	23	
Organosiloxane	~ 22	
Isopropanol	22	
n-Octane	21	
Dimethylsiloxane pure	21	
Hexamethyldisiloxane	16	

Tableau I-2: Tensions interfaciales de quelques mélanges liquides

Interface liquide-liquide	$\gamma_{\alpha\beta}$ (mN/m)
Eau-benzène	35
Eau- tétrachlorure de carbone	45
Eau-heptane	50

Tableau I-3: Tensions superficielles de quelques supports solides

Supports	Tension superficielle [mN/m]
Verre	73
Acier phosphatisé	43 – 46
PVC	39 – 42
Aluminium	~ 40
Polystyrene	36 – 42
Acier zingué	35
Polyester	43

Polyéthylène	32 – 39
Polypropylène	28
Aluminium non traité	33 – 35
Acier non traité	29
Polytétrafluorethylène	18

Tableau I-4 : Tensions superficielles de éléments chimiques

Matériau	Température	Tension superficielle (mN/m)
Hydrogène	(- 253°C)	2,13
Azote	(- 196°C)	8,5
Chlore	(- 72°C)	34
Étain	(230°C)	523
Plomb	(335°C)	450
Mercure	(15°C)	480

I.3. Grandeurs de surface

L'interface entre deux milieux pourrait être assimilée à la surface de séparation au sens géométrique. Cette interface a une épaisseur de l'ordre du nanomètre, soit quelques diamètres moléculaires., la zone hachurée sur la figure (I.9), représente une interface. Elle a des propriétés physiques qui diffèrent de celles des deux milieux qu'elle sépare.

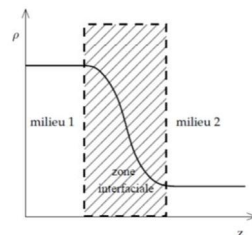


Figure I-9 : Variation de la densité au passage d'un milieu 1 à un milieu 2. La variation à lieu sur une épaisseur finie dans la zone interfaciale.

Gibbs a proposé un modèle thermodynamique, permettant de définir l'interface. Il s'agit de considérer que le système est formé de trois parties : les deux milieux et l'interface. Toutes les variables thermodynamiques extensives caractérisant le système peuvent alors s'écrire en faisant apparaître un terme lié à l'interface. Ces propriétés sont appelées quantités de surface ou quantités d'excès. Désormais, on emploiera le terme "surface" en tant que synonyme d'interface. Par exemple, la quantité d'une substance n^s , en moles, à l'interface s'écrit :

$$n^s = n - n_1 - n_2 \tag{I-23}$$

Où n est la quantité totale de la substance considérée, n_1 et n_2 les quantités dans les milieu 1 et 2. La concentration surfacique ou excès de surface ou encore concentration superficielle : Γ représente un nombre de moles par unité de surface, Γ s'écrit alors :

$$\Gamma = \frac{n^s}{A} \tag{I-24}$$

Avec A l'aire de la surface. La figure (I.9) met en évidence, en présentant l'exemple de la densité, la variation des grandeurs thermodynamiques avec la position z . Nous verrons plus loin que l'approche de Gibbs permet de fixer la position de l'interface. Il devient alors possible de caractériser la surface par des grandeurs physiques quantifiables et mesurables.

I.3.1. Concentration superficielle-Isotherme de Gibbs

La tension de surface peut être reliée au potentiel chimique par l'équation dite de Gibbs. Pour cela, nous allons commencer par fixer la position de l'interface dans la zone interfaciale grâce à un critère proposé par Gibbs.

L'indice « s », se rapporte aux grandeurs de surface, et les indices 1 et 2 aux deux phases séparées par cette surface. On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre G du système total.

Avec :

$$\begin{cases} G = G^1 + G^2 + G^s \\ V = V^1 + V^2 \\ n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^s \end{cases}$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad \text{I-25}$$

V désigne le volume, P la pression, S l'entropie, T la température, A l'aire de la surface, μ le potentiel chimique, n le nombre de molécules et l'indice i se rapporte au constituant i . On en déduit :

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad \text{I-26}$$

A température et potentiels chimiques constants, l'intégration de cette expression conduit à :

$$G^s = \sum_i \mu_i n_i^s \quad \text{I-27}$$

En différentiant (I.27) et en soustrayant (I.26), on aboutit à la relation de Gibbs-Duhem,

$$0 = -S^s dT + A d\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad \text{I-28}$$

qui permet d'écrire, à température constante :

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^s}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{I-29}$$

Cas d'un tensioactif non-ionique pur en solution Prenons le cas d'un mélange binaire : une solution de tensioactifs non-ioniques (espèce 2) dans l'eau pure (espèce 1). L'isotherme d'adsorption (équation I.29) se réécrit simplement sous la forme :

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{I-30}$$

Si on choisit de localiser l'interface à la hauteur z_{int} (figure I.10) telle que Γ_1 de l'eau = 0 (c'est le cas où il y aura beaucoup plus de molécules de soluté (n_2) que celles de solvant (n_1), soit $n_2 \gg n_1$). Autrement dit, on suppose que l'adsorption fait que seul le soluté se concentre en surface, à l'exclusion du solvant, il vient que $n_1 = 0$,

Donc :

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{I-31}$$

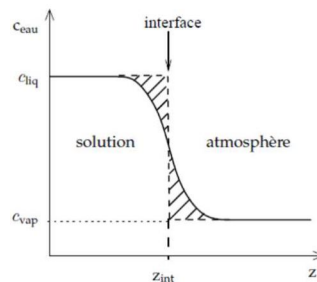


Figure I-10 : Localisation de l'interface selon Gibbs.

Enfin, en utilisant l'expression du potentiel chimique :

$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad \text{I-32}$$

pour des solutions diluées :
$$\mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln c_2 \quad \text{I-33}$$

En substituant, on obtient l'équation de Gibbs sous la forme :

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2} \quad \text{I-34}$$

Cette Expression est celle de l'isotherme de Gibbs-Duhem. Elle s'écrit encore de la façon suivante et qui est la forme la plus utilisée :

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad \text{I-35}$$

La mesure expérimentale de la tension de surface d'un liquide en fonction de la concentration en soluté à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface Γ présent à la surface liquide.

Exemple :

0.5 mM de SDS (le sodium dodecylsulfate, $\text{NaSO}_4 (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) sont ajoutés à l'eau pure à 25°C. Ceci mène à une diminution dans la tension superficielle de 71.99 mJ/m² à 69.09 mJ/m². Quel est l'excès superficiel de SDS ?

Pour de si faibles activités on utilisera comme approximation, l'activité a = la concentration

C. on obtient :

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta C} = \frac{(0.06909 - 0.07199)}{(0.0005 - 0)\text{mol. m}^{-3}} \text{N. m}^{-1} = -5.80 \text{ N. m}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

A partir de l'équation II.35.

$$\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} = \frac{0.00058 \text{ mol. m}^{-3}}{8.32 \cdot 298 \text{ J. mole}^{-1}} \cdot (-5.80) \text{ N. m}^2 \cdot \text{mole}^{-1} = 1.17 \cdot 10^{-6} \text{ mole/m}^2$$

Une molécule de SDS occupe donc, une surface de : $\frac{1}{1.17 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 1.42 \text{ nm}^2$

L'équation II-34, permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure II.11).

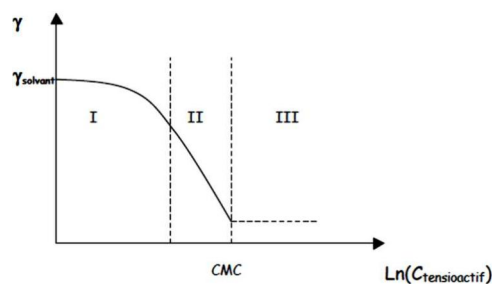


Figure I-11 : Courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique

Dans la zone I : $d\gamma/d\ln C_{\text{TA}}$ diminue donc l'excès de surface du tensioactif (TA), Γ_{TA} , augmente avec la concentration en tensioactifs.

Dans la zone II : $d\gamma/d\ln C_{\text{TA}}$, est constant. La quantité de tensioactif adsorbée ne varie donc plus et la surface est saturée de tensioactifs. L'abaissement de la tension de surface traduit uniquement la variation du potentiel chimique $\mu_{\text{TA}} = kT \ln C_{\text{TA}}$.

Dans la zone III, la tension de surface est constante, donc $d\gamma/d\ln C_{\text{TA}} = 0$. L'équation de Gibbs perd son sens, Γ_{TA} n'est pas nul et l'interface est toujours saturée de tensioactifs. Dans cette région, toutes les molécules de tensioactifs ajoutées sont utilisées pour former des micelles en volume. Au-delà de cette concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC que nous verrons dans le chapitre III), la tension de surface reste constante.

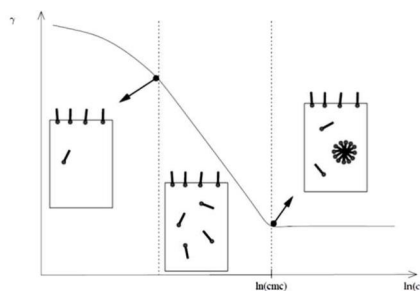


Figure I-12 : évolution de $d\gamma/d\ln C_{TA}$ et formation de micelle.

Pour conclure, La concentration d'excès de surface Γ représente une quantité algébrique qui peut être positive ou négative. Par exemple, Γ est négative pour les électrolytes communs comme le NaCl à l'interface air-eau ce qui signifie que la concentration en ions à la surface est inférieure à celle dans le massique. Pour d'autres solutés, comme les tensioactifs, Γ est positive donc, la concentration en soluté à la surface est supérieure à celle du massique.

En supposant le cas d'un tensioactif dans l'eau. On retrouve quantitativement la variation de la densité surfacique de tensioactif. A faible concentration, la tension de surface décroît à cause de l'adsorption des tensioactifs à la surface ($dy/d \ln C_{tensioactif} < 0$ diminue car $\Gamma_{tensioactif} > 0$ augmente). Quand la surface est saturée, ($\Gamma_{tensioactif} = \text{constante}$), la dérivée $dy/d \ln C_{tensioactif}$ est constante et la diminution de tension de surface est due à l'augmentation de la concentration en volume. Cette équation ne s'applique pas aux substances dont l'adsorption est irréversible, comme les polymères.

Exemple : Dans le cas d'une solution de 10% d'éthanol dans l'eau, la valeur de Γ trouvé est $\Gamma = 5.45 \cdot 10^{10} \text{ mole/ cm}^2$ ou encore $\Gamma = 2.5 \cdot 10^8 \text{ g/cm}^2$.

I.3.2. L'aire moléculaire

L'aire moléculaire est la surface occupée par une mole de soluté. TRAUBE en remarquant que l'évolution de γ à de faibles concentrations en soluté, en fonction de sa concentration restait constante. Il a par conséquent, proposé la formule empirique suivante :

$$\gamma_0 - \gamma = BC \tag{I-36}$$

Avec : γ : Tension superficielle du solvant (eau)

B : pente de la droite, Constante caractéristique du soluté

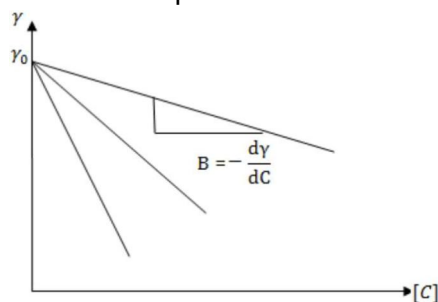


Figure I-13 : Abaissement de la tension superficielle pour des solutions diluées

La combinaison de l'équation de TRAUBE et GIBBS – DUHEM conduit après différentiation de l'équation (I.35) à :

$$\frac{d\gamma}{dC} = -B$$

En l'injectant dans l'équation I-34, on obtient :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = \frac{C_2 B}{RT} \quad \text{I-37}$$

Or, d'après I.34 : $B = \frac{\gamma_0 - \gamma}{C}$

Ce qui donne ;
$$\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad \text{I-38}$$

Puisque, $\Gamma = n/A$, la concentration superficielle peut être écrite, $\Gamma = \frac{1}{A}$ où A est l'aire (surface) occupée par une mole de soluté d'où :

$$A(\gamma_0 - \gamma) = RT \quad \text{I-39}$$

Cette relation est du même type que celle des gaz parfaits, par analogie le terme $(\gamma_0 - \gamma)$ est appelé : pression superficielle π en erg/cm², pour n moles l'équation s'écrit :

$$A(\gamma_0 - \gamma) = \pi A = nRT \quad \text{I-40}$$

Donc les molécules de soluté absorbées à la surface se suggèrent comme un gaz à deux dimensions.

On voit à partir de $\Gamma = f(C)$ (Figure I-14) que lorsque la concentration de la solution augmente, la valeur de Γ augmente pour atteindre un palier : Γ_{\max} .

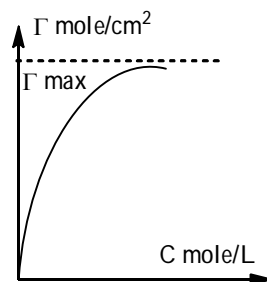


Figure I-14 : concentration superficielle en fonction de la concentration du soluté

Par exemple : pour les acides gras on trouve à la température ambiante $\Gamma_{\max} = 5.3 \cdot 10^{-10}$ mole/cm². Si on admet qu'à Γ_{\max} , correspond un état où la surface est complètement saturée de molécules de soluté, il est possible de calculer l'aire d'une molécule. La surface d'une mole est : $A = 1/\Gamma_{\max}$ en cm², et par molécule :

$$a_m = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\max}} \quad \text{I-41}$$

N étant le nombre d'AVOGADRO, a_m est exprimée en Å²

En appliquant cette équation pour les acides gras, on trouve $a_m \sim 31 \text{ Å}^2$

I.4. Effets de la température sur la tension superficielle

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la tension superficielle lorsque la température augmente. La tension de surface d'un liquide diminue avec l'augmentation de la température. En effet, Lorsque la température s'élève le corps se dilate et les forces d'interactions mutuelles entre les molécules internes et celle de la surface diminuent. La surface ou l'interface devient moins cohérente et plus fragile d'où une diminution de la tension superficielle.

On peut même prévoir, compte tenu des propriétés du point critique que la tension de surface doit être nulle à la température critique du liquide. Le tableau I-4 donne quelques valeurs de cette tension de surface en fonction de la température. Une loi approchée peut être donnée sous la forme :

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - \beta \cdot T) \tag{I-42}$$

Où T est exprimée en °C et dont on pourra vérifier la validité en calculant le coefficient β à partir du tableau I.4.

Liquide \ T°C	0	20	40	60	80	100
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Benzène	31,6	28,9	26,3	23,7	21,3	
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Tétrachlorure de carbone		26,8	24,3	21,9		
Méthanol	24,5	22,65	20,9			15,7
Éthanol	24,05	22,27	20,6	19,01		
Acétone	26,21	23,7	21,16	18,6	16,2	

Tableau I-5 : tensions superficielles de quelques liquides purs à différentes températures

D'autres relations empiriques qui indiquent la variation de la tension de surface γ en fonction de la température ont été établies:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T_R)^{11/9} \tag{I-43}$$

Avec $T_R = T/T_c$

γ_0 : est une caractéristique du liquide considéré. Le tableau I-6 donne quelques valeurs de γ et de γ_0 pour certains liquides.

Liquide	γ mN/m (293 K)	γ_0
Isopentane	137,2	478
(C ₂ H ₅) ₂₀	171	562
n-Hexane	184,3	525
C ₂ H ₅ SH	218,2	661

C ₂ H ₅ Br	241,6	692
Benzene	288,6	708
CCl ₄	266,6	676
CS ₂	323,3	813
Eau	727,5	1480

Tableau I-6 : valeurs de γ et de γ_0 pour quelques liquides

Une autre formule est celle RAMSAY-SHIELDS : elle est valide tant et aussi longtemps que la température du liquide est inférieure de 30 ° à la température critique.

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad \text{I-44}$$

M est la masse molaire et d_l la densité du liquide. Le premier membre de l'équation 4.4 est appelé l'énergie molaire de surface. Notons que la tension de surface devient nulle lorsque $T = T_c - 6$.

I.5. Applications des phénomènes de surface

I.5.1. Expérience de LAPLACE :

Dans le cas de deux milieux non miscibles séparés par une interface. Dès que cette interface est courbée, il y a une différence de pression entre les deux milieux. Ainsi, la pression est plus grande à l'intérieur d'une goutte de pluie ou d'une bulle de savon que dans l'atmosphère qui l'entoure.

Cette différence de pression dépend essentiellement de la tension de surface, qui mesure l'énergie nécessaire à la création d'une interface.

Grâce à un générateur de bulles on forme à chaque extrémité des bulles de tailles différentes. En mettant en communication les deux bulles. On remarque que la grosse "mange" la petite.

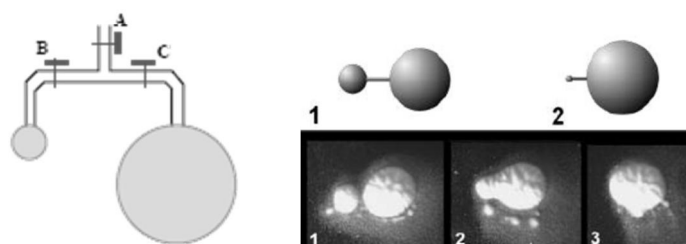


Figure I-15 : L'expérience de la détente de LAPLACE la petite bulle se vide dans une grande bulle

L'expérience de LAPLACE permet de montrer qu'une petite bulle se vide dans une grande bulle. Ceci montre que la pression dans la petite bulle est supérieure à celle de la grande bulle. On en déduit donc que plus une bulle est grosse et moins la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur est grande.

La bulle peut exister grâce aux forces de tensions superficielles qui s'exercent à sa surface. La résultante de ces forces "qu'on a déjà définie comme étant des forces d'attraction entre les molécules qui composent le film de la bulle" crée une différence de pression.

Lorsque la bulle grossit, la distance entre les particules augmente donc l'intensité de la force diminue, ce qui fait diminuer la différence de pression.

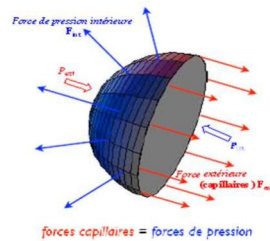


Figure I-16 : la différence de pression qui existe à travers les interfaces courbes

Or lorsque l'intensité de ces forces devient trop faible pour assurer la cohésion entre les particules la bulle éclate. Ce moment correspond à celui où la différence de pression est très proche de zéro.

Ce résultat est contraire à celui auquel on se serait attendu : en effet un ballon éclate lorsque sa pression interne devient trop grande par rapport à celle de l'extérieur.

a. Equation de YOUNG-LAPLACE : Relation entre la différence de pression et la courbure d'une surface

La tension de surface étant définie comme une force appliquée sur une surface pour ramener les molécules d'un liquide à l'intérieur, ce qui minimisera sa surface. Par ailleurs, si on veut augmenter la surface de ce liquide on doit appliquer une force supérieure mais opposée à celle de la tension superficielle. Ainsi pour gonfler une bulle de savon on doit appliquer un excès de pression à l'intérieur. Une différence de pression se crée de part et d'autre de l'interface. De ce fait, une des conséquences de la tension interfaciale est un saut de pression lorsque l'on traverse une interface courbée. Pour le montrer, on peut calculer la pression qu'il faut appliquer sur le piston d'une seringue pour augmenter ou maintenir une goutte de liquide au bout de son aiguille. YOUNG et LAPLACE ont pu établir une relation entre la différence de pression et la tension superficielle pour une surface courbée.

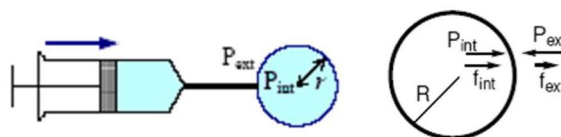


Figure I-17: la différence de pression à travers l'interface de la bulle

Soit une bulle de rayon R (figure.I.12), il y a des forces de pression extérieure qui ont tendance à contracter la bulle et des forces de pression intérieure qui vont plutôt la détendre. Ces forces sont rattachées aux pressions P_{int} et P_{ext} .

Si on augmente le rayon d'une bulle de dR l'augmentation de surface dA serait alors:

$$A_1 = 4\pi R^2 \quad \text{I-45}$$

$$A_2 = 4\pi(R + d)^2 \quad \text{I-46}$$

$$dA = A_2 - A_1 = 8\pi R dR \quad \text{I-47}$$

En remplaçant dA par sa valeur dans l'équation (I-21) la variation de l'énergie libre serait alors :

$$dG = 8\pi\gamma R dR \quad \text{I-48}$$

D'autre part, le travail dû à la différence de pression de part et d'autre de la bulle dW vaut:

$$dW = \Delta P \Delta V = (P_{int} - P_{ext}) dV \quad \text{I-49}$$

Sachant que la variation de volume dV qui suit ce changement de pression est:

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{I-50}$$

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi(R + dR)^3 \quad \text{I-51}$$

$$\Delta V = 4\pi R^2 dR \quad \text{I-52}$$

En remplaçant dans l'équation (I-30) on obtient :

$$dW = \Delta P \Delta V = 4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR \quad \text{I-53}$$

A l'équilibre ce travail est égal à la variation de l'énergie libre provoquée justement par l'augmentation de la surface de ce liquide; on peut alors écrire, $dW = dG$, soit:

$$4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR = 8\pi\gamma R dR \quad \text{I-54}$$

D'où l'équation de YOUNG et LAPLACE :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{I-55}$$

Le terme $P_{int} - P_{ext} > 0$ puisque à la fois R et γ sont positifs, ce qui fait que la pression à l'intérieur de la bulle est toujours supérieure à celle de l'extérieure $P_{int} > P_{ext}$.

Avec : P_{int} : pression à l'intérieur de la bulle

P_{ext} : pression à l'extérieur de la bulle

γ : tension superficielle

R : rayon intérieur de la bulle

Remarque 1 : Dans le cas d'une bulle de savon, il faut bien sûr tenir compte de la face intérieure et extérieure de la bulle (deux interfaces). Cela double la surface, donc d'autant l'énergie de surface et la surpression qui devient :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R} \quad \text{I-56}$$

Remarque 2 : Quand l'interface n'est pas sphérique, pour un élément de surface courbe quelconque caractérisé par deux rayons de courbures R_1 et R_2 :

$$\Delta P = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{I-57}$$

b. Conséquences de l'équation de Laplace

La différence de pression au travers une surface courbée a de nombreuses conséquences. Une d'elles est le gradient de pression capillaire.

- ✚ Capillarité : L'équation de Young-Laplace peut être utilisée pour relier la montée d'un liquide dans un tube capillaire et la tension de surface du liquide. Une simple relation existe entre la montée du liquide h , le rayon du capillaire r , la tension de surface γ et l'angle de contact θ , chose qui sera traité dans le paragraphe consacré aux différentes méthodes de mesures de la tension superficielle.
- ✚ Respiration chez les êtres vivants : La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles qui jouent un rôle essentiel dans la dilatation des poumons. Ce phénomène 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. Ainsi la présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons : Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège les alvéoles contre l'éclatement.

I.6. Méthodes de mesures de la tension superficielle

I.6.1. Méthode du tube capillaire

a. Phénomène de l'ascension capillaire (Montée capillaire) - Loi de Jurin:

Si on regarde un liquide mouillant dans un tube de verre étroit (type tube à essai), nous verrons une interface bombée vers le bas (un ménisque), l'eau remonte le long des parois. Ceci peut aussi se voir de manière moins flagrante sur les bords d'un verre.

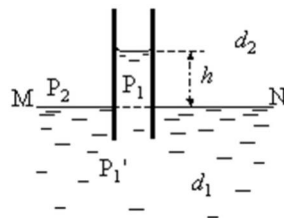


Figure I-18: ascension capillaire d'un liquide dans un tube étroit.

En effet, Lorsqu'un tube capillaire en verre est plongé dans un liquide qui a tendance à adhérer aux parois (forces d'adhésion liquide-verre > forces de cohésion liquide-liquide), deux phénomènes sont observés:

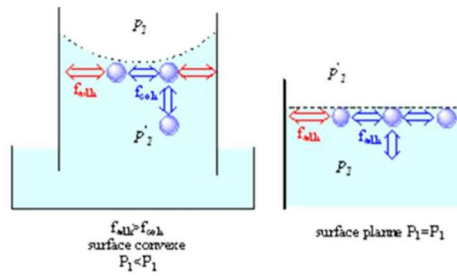


Figure I-19 : Conséquence de la différence de pression de LAPLACE due à la courbure de la surface.

Les molécules du liquide au voisinage des parois internes du tube sont plus attirées par le verre qu'entre elles et celles du cœur du liquide, incurvant (courbant) ainsi la surface du liquide dans le tube. Effectivement, les forces de cohésion entre les molécules du liquide se retrouvent affaiblies et les molécules qui sont moins proches des parois seront plus sous l'influence de leurs poids d'où cette courbure.

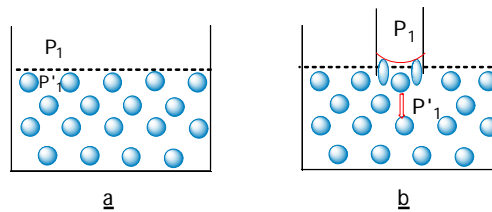


Figure I-20: a) surface plane $\Delta P = P_1 - P_1' = 0$; b) étalement des molécules du liquide et création d'une courbure $\Delta P < 0$.

En se déplaçant vers les parois internes du tube ces molécules créent des espaces entre elles ce qui provoque une baisse de pression à l'intérieur du tube $P_1' > P_1$. cela engendre alors une différence de pression ($\Delta P = 2\gamma/R$). Le liquide monte alors le long des parois intérieures. L'excès de pression extérieure fait monter le liquide dans le tube jusqu'au point où la pression exercée par la colonne de liquide annule la différence de pression due à la courbure (i.e. pressions égales pour une même profondeur).

b. Démonstration de la loi de JURIN

1^{ère} méthode: Examinons la figure ci-dessous et, plus spécialement, l'intérieur du capillaire :

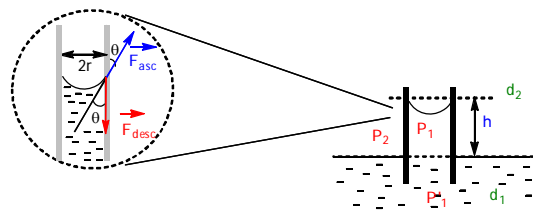


Figure I-21 : représentation des forces agissantes sur l'interface verre-liquide

La dénivellation de la colonne de liquide est le résultat d'un compromis entre d'une part une force ascensionnelle F_{asc} due à la tension de surface qui s'exerce tout le long de la circonférence du tube et formant un angle θ avec ces parois et d'autre part à une force descendante F_{desc} liée à la masse de la colonne d'eau. La force ascensionnelle est donnée par la relation suivante:

$$\gamma = \frac{f_{asc}}{C} \quad I-58$$

Avec $C = 2 \cdot \pi \cdot r$: circonférence du tube

La projection de F_{asc} sur l'axe de la paroi du tube donne:

$$f_{asc} = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad I-59$$

La force liée à la pesanteur F_{desc} qui s'exerce sur tout le volume de la colonne du liquide s'exprime par une relation :

$$F_{desc} = mg = (d_1 - d_2) \cdot V \cdot g = (d_1 - d_2) \cdot \pi r^2 h g \quad I-60$$

Ou encore $F_{desc} = \pi r^2 h g d$ avec $d_1 \gg d_2$ (ou d_1 représente la densité du liquide et d_2 la densité de l'air).

À l'équilibre ces deux forces sont égales et de sens contraire de telle sorte que : $F_{desc} = F_{asc}$

$$F_{desc} 2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h g d$$

$$\gamma = \frac{r \cdot h \cdot g \cdot d}{2 \cos \theta} \quad I-61$$

Cette relation constitue la loi de JURIN qui dans le cas de l'eau, l'angle de contact θ est nul, de telle sorte que $\cos \theta = 1$ et donc,


$$\gamma = (1/2) h d g r \quad I-62$$

h est la hauteur de la montée (de la descente) capillarimétrique, d est la densité du liquide, g est l'accélération de la pesanteur et r est le rayon interne du capillaire.

Cette équation est particulièrement simple à appliquer lorsqu'un liquide s'étale ou mouille une surface solide. Dans ce cas, lorsqu'on connaît la densité du liquide et le rayon du capillaire, on peut mesurer la hauteur du liquide et ainsi déterminer sa tension de surface liquide-vapeur.

Pour des mesures de précision, il faut apporter deux corrections à la formule (I-40). La première concerne la densité du liquide d_l Il faut tenir compte de la densité de l'air, plus généralement du gaz en équilibre sur le liquide. Ensuite, la hauteur h doit tenir compte du ménisque. Ces deux corrections entraînent que la relation (I-40) devient :

$$\gamma = (1/2) (h + r/3) (d_{liq} - d_{air}) \cdot g \cdot r \quad I-63$$

 2^{eme} méthode:

En première approximation, le phénomène d'ascension capillaire peut être compris en utilisant l'équation de Young et Laplace. Lorsqu'on plonge un tube cylindrique de petit diamètre dans un liquide, on observe une différence de niveau entre la colonne du liquide et le réservoir extérieur. Calculons cette différence de niveau appelée **hauteur d'ascension capillaire** :

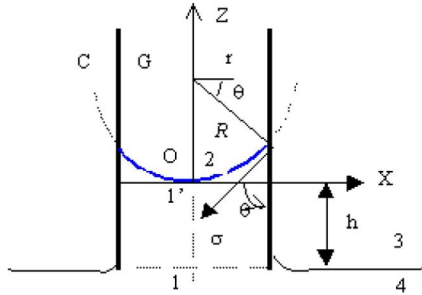


Figure I-22: représentation du ménisque par une calotte sphérique.

Supposons que le **ménisque** soit formé dans un tube de rayon r et qu'il ait la forme d'une calotte sphérique de rayon R . La différence de pression qui existe entre les deux points $1'$ et 2 situés de part et d'autre de l'interface sphérique vaut, d'après la loi de Laplace :

$$P_2 - P_{1'} = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad I-64$$

En effet : $\cos\theta = \frac{r}{R}$

où θ représente l'angle de contact au point de raccordement des trois phases ; c'est cet angle qui a été défini par la relation de Young. D'autre part, la différence de pression hydrostatique entre les points 1 (ou 4) et $1'$ de densité ρ_L vaut :

$$p_{1'} - p_4 = -\rho_L gh \quad I-65$$

La différence de pression qui existe dans la colonne gazeuse entre les points 2 et 3 de densité ρ_G vaut :

$$P_3 - P_2 = \rho_G gh \quad I-66$$

En effectuant la somme membre à membre de ces trois équations, on trouve :

$$P_3 - P_4 = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} + (\rho_G - \rho_L)gh = 0 \quad I-67$$

Car les points 3 et 4 sont de part et d'autre d'une interface plane. Finalement nous obtenons la loi de Jurin. :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{rg\Delta\rho} \quad I-68$$

Avec $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$

La hauteur d'ascension capillaire sera donc maximale pour ($\theta = 0$) : ce qui est le cas d'un liquide parfaitement mouillant. Pour un liquide parfaitement non mouillant ($\theta = 180^\circ$). Cette hauteur sera nulle pour un angle de mouillage de 90° et minimale (valeur négative). On parle alors de dépression capillaire. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants.

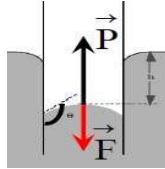


Figure I-23: dépression capillaire lorsque l'angle θ dépasse 90° .

Cette fois les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion, le liquide ne mouille pas les parois du tube. Le niveau du liquide s'abaisse dans le tube au-dessous du niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque est convexe et forme l'angle $\theta > 90^\circ$ avec la paroi du tube. Les forces de tension superficielle tirent le liquide vers le bas. La résultante F de ces tensions équilibre maintenant le poids P du liquide manquant.

Exemple : L'eau à 25°C monte dans un capillaire de 0.2 mm pour atteindre une hauteur de 7.36 cm. On suppose que l'eau mouille parfaitement le verre ($\cos \theta = 1$), et que la densité de l'air est négligeable :

Quelle est la tension de surface de l'eau à cette température?

On donne la densité de l'eau $\rho = 997.1 \text{ Kg/m}^3$

En appliquant la relation de Jurin et dans le cas où l'angle de contact θ est nul, $\gamma = (1/2) h \rho g r$

$$\gamma = (1/2) * (7,36 \cdot 10^{-2} \text{m}) * (997,1 \text{Kg/m}^3) * (9.81 \text{m/s}^2) * (2 \cdot 10^{-4} \text{m})$$

$$\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ Kg/s}^2$$

Sachant que $1 \text{N} = 1 \text{Kg} \cdot \text{m/s}^2$

$$\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$$

I.6.2. Méthode du poids de la goutte

a. La méthode de la goutte pendante

Cette méthode de mesure de tension de surface est très ancienne, elle fut mentionnée par TATE dès 1864. Il s'agit d'une méthode particulièrement simple à mettre en œuvre et tout aussi bien adaptée à la mesure de la tension superficielle (liquide/vapeur) qu'à celle de la tension interfaciale (liquide/liquide).

Elle consiste à former lentement une goutte de liquide à l'extrémité d'un tube vertical jusqu'à ce qu'elle se détache et à mesurer le poids d'une telle goutte. La Figure. I-16 représente le montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte juste avant qu'elle ne se détache du tube. La goutte est formée à l'aide d'une seringue et d'un « pousse-seringue », qui permet

d'imposer au piston une vitesse constante et faible (inférieure à 0,1 mm par minute). La formation d'une goutte dure typiquement quelques minutes.

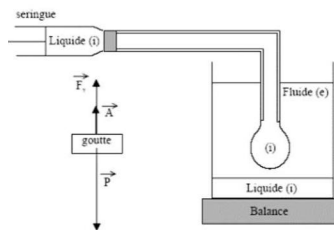


Figure I-24: montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube.

Les trois forces qui s'exercent sur la goutte de volume V d'un liquide (i), immergée dans un fluide (e) sont :

son poids \vec{P} , la poussée d'Archimède \vec{A} , et la force F_r de rappel au niveau de la ligne triple de contact entre le tube et les deux fluides due à la tension de surface γ_{ie} entre les fluides (i) et (e).

(m) est la masse de la goutte, calculée à partir d'une mesure sur au moins dix gouttes, afin d'augmenter la précision, et les masses volumiques des fluides (i) et (e) sont respectivement ρ_i et ρ_e . Si r_{ext} est le rayon externe du tube et si le liquide (i) mouille complètement l'extérieur du tube, ce que nous vérifions systématiquement lors de chaque mesure, alors l'équilibre des forces au moment où la goutte se détache s'écrit, en première approximation :

$$2\pi r_{ext}\gamma_{ie} + mg \frac{\rho_e}{\rho_i} = mg \quad \text{I-69}$$

Où g est l'accélération de la pesanteur.

La tension de surface entre les phases (i) et (e) suit immédiatement :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i} \quad \text{I-70}$$

Où $\Delta\rho = \rho_i - \rho_e$ est la différence de masse volumique entre les deux fluides concernés.

L'équation (I-49) est en fait une approximation très grossière car une instabilité mécanique se développe au niveau de la zone de rupture du liquide (i) et une partie non négligeable du volume (jusqu'à 40 %) de la goutte reste attachée au tube lors de la rupture. Un facteur de correction empirique f , dépendant uniquement du rapport $r_{ext}/V^{1/3}$, est tabulé dans la littérature, et permet d'écrire :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i f} \quad \text{I-71}$$

V/r ³	5.0	4.0	3.0	2.5	2.0	1.5	1.25	1.0
F	0.2530	0.2565	0.2605	0.2628	0.2648	0.2655	0.2645	0.2605

Tableau I-7: facteur de correction empirique f, en fonction du rapport V/ r³

La précision des mesures de tension de surface obtenues avec cette méthode et ce facteur de correction est de l'ordre de 0,1 %.

b. Méthode du Stalagmomètre

C'est une variante de la précédente méthode, mais applicable seulement pour la mesure de la tension superficielle "liquide-vapeur". Lorsqu'on laisse s'écouler lentement un liquide par l'intermédiaire d'un tube effilé "Stalagmomètre", il se forme une goutte qui augmente progressivement en poids et en volume jusqu'au moment où elle se détache et tombe. La tension superficielle (γ_{LV}) est obtenue par la relation :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\rho_e}{2\pi r} \varphi \tag{I-72}$$

- Où:
- φ = facteur de correction
 - m = masse de la goutte
 - g = accélération due à la gravité
 - r = rayon du tube
 - V = volume de la goutte
 - ρ = densité du liquide

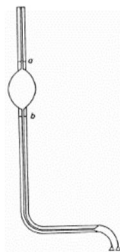


Figure I-25 : Stalagmomètre

R/V ^{1/3}	φ	R/V ^{1/3}	φ	R/V ^{1/3}	φ
0.3	0.7256	0.75	0.6032	1.20	0.6535
0.35	0.7011	0.8	0.6000	1.25	0.6520
0.4	0.6828	0.85	0.5992	1.30	0.6400
0.45	0.6669	0.9	0.5998	1.35	0.6230
0.5	0.6515	0.95	0.6034	1.40	0.6030
0.55	0.6362	1.00	0.6098	1.45	0.5830
0.6	0.6250	1.05	0.6179	1.50	0.5670
0.65	0.6171	1.10	0.6280	1.55	0.5510
0.7	0.6093	1.15	0.6407	1.60	0.5350

Tableau I-8 : facteur de correction φ , en fonction du rapport R_i/V^{1/3}

On peut également déterminer la tension superficielle γ du liquide en la comparaison à celle de l'eau dans les mêmes conditions. Lorsqu'un liquide, de masse volumique ρ , s'écoule par un tube fin, le poids des gouttes obtenues est proportionnel à la tension superficielle γ du liquide et au rayon extérieur R du tube : $m.g = k.R.\gamma$

On compte alors le nombre N de gouttes qui s'écoulent pour un volume V donné délimité par deux traits de jauge gravés sur le tube (a,b sur le stalagmomètre) :

$$N = \frac{Vg\rho}{Kr\gamma} \quad \text{I-73}$$

Le stalagmomètre est étalonné avec de l'eau pure à 20 °C :

$$N = \frac{Vg\rho_0}{Kr\gamma_0} \quad \text{I-74}$$

On obtient:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{N_0}{N} \quad \text{I-75}$$

Avec: γ, γ_0 sont respectivement la tension superficielle du liquide et de l'eau ρ, ρ_0 sont respectivement la densité du liquide et de l'eau. N, N_0 sont respectivement le nombre de gouttes du liquide et de l'eau.

I.6.3. Méthode de l'anneau de du Noüy

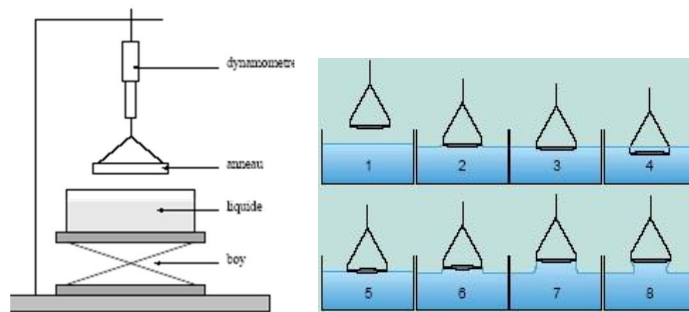


Figure I-26: dispositif de l'anneau de Noüy

Cette méthode de mesure de tension de surface également dite "méthode par détachement", est très proche de la méthode précédente. Généralement attribuée à Noüy, cette méthode consiste à mesurer la force F nécessaire pour détacher un anneau en platine de la surface d'un liquide. Si R est le diamètre intérieur de l'anneau et si le rayon r de la section de l'anneau est très petit devant R , alors, en première approximation, la force F (mesurée à l'aide d'un dynamomètre) est en équilibre avec le poids P de l'anneau (déterminé lorsque l'anneau est sec) est la force de rappel due à la tension superficielle γ du liquide étudié :

$$F = P + 4\pi R\gamma \quad \text{I-76}$$

Là encore, un facteur correctif empirique f^* est nécessaire pour tenir compte de l'instabilité qui se développe au moment du détachement. Cette fois-ci, le facteur f^* dépend de deux paramètres sans dimension du système : $R^3\rho g / (F-P)$ et R/r , où ρ est la masse volumique du liquide. Avec les valeurs de f^* tabulées, on peut écrire :

$$\gamma = \frac{f^*(F-P)}{4\pi R} \quad \text{I-77}$$

Cette méthode peut également s'appliquer à la mesure de tensions interfaciale (liquide/liquide), mais requiert alors un grand nombre de précautions expérimentales supplémentaires.

I.6.4. Méthode de traction d'une lame verticale

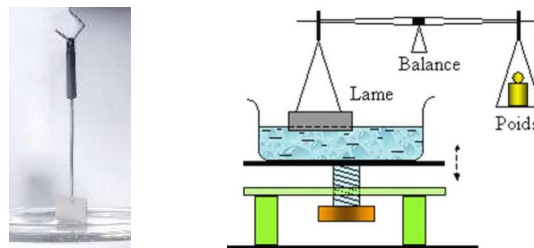


Figure I-27 : dispositif de la traction de la lame verticale

Une lame en platine ou en verre parfaitement propre, de longueur L , et une largeur l plongée dans un liquide de tension superficielle γ , est soutenue soit par le levier d'une balance de torsion qui permet de mesurer la force F exercée sur la lame (le zéro est réglé lorsque la lame est dans l'air) soit par une balance de WILHELMY (figure. I-19).

On soulève doucement la lame jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide (la poussée d'Archimède est alors nulle) et on mesure alors soit la force F sur le dynamomètre:

$$\gamma = \frac{F}{2(L+l) \cos \theta} \beta \quad \text{I-78}$$

Où L = longueur de la lame
 l = largeur de la lame
 β = facteur de correction

Soit l'augmentation de la masse associée au mouillage de la plaque sans le cas de la balance de WILHELMY. Lorsque l'angle de contact est zéro, la force par unité de longueur est directement reliée à la tension de superficielle

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{plaque}} + 2\gamma \cdot (L+l) = mg \quad \text{I-79}$$

I.6.5. La méthode de la goutte tournante

La méthode de la goutte tournante est exclusivement utilisée pour mesurer des tensions interfaciales, et est particulièrement bien adaptée à la mesure de faibles tensions interfaciales : sa sensibilité permet de déterminer des valeurs de tension comprises entre 10 et 10^{-5} mN/m. La figure.

I-21 est une représentation schématique d'une expérience de mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.

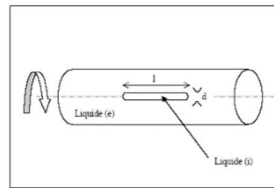


Figure I-28 : représentation de la mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante

La méthode consiste à faire tourner autour de son axe un tube capillaire cylindrique rempli de la phase (e) la plus dense (de masse volumique ρ_e), et à y introduire, à l'aide d'une seringue, une goutte de la phase (i) la moins dense (de masse volumique ρ_i). Au fur et à mesure que la fréquence n de rotation du capillaire augmente, la goutte introduite se déplace vers l'axe de rotation et s'allonge sous l'effet des forces centrifuges. A haute fréquence de rotation (entre 2000 et 6000 tours par minute), la gravité devient négligeable, et le profil de la goutte, déterminé par l'équilibre entre la tension interfaciale et les forces centrifuges, prend une forme de cylindre allongé, d'extrémités grossièrement hémisphériques.

Lorsque la longueur l et le diamètre d de la goutte cylindrique sont tels que $l > 4d$, alors, en très bonne approximation (avec une incertitude inférieure à 1%), la tension interfaciale γ_{ie} entre les phases (i) et (e) est donnée par l'équation de Vonnegut :

$$\gamma_{ie} = \frac{v^2 d^3 (\rho_e - \rho_i)}{32} \quad \text{I-80}$$

Le diamètre d de la goutte cylindrique, observée sous éclairage stroboscopique, est mesuré avec un microscope muni d'un vernier. Le capillaire est plongé dans un bain thermostaté avec une huile d'indice de réfraction n_0 . L'indice de réfraction de la phase (e) étant n_e , le diamètre effectif d_{eff} mesuré au microscope est en fait $(n_e/n_0) \cdot d$, et l'équation (I-59) devient :

$$\gamma_{ie} = \frac{v^2 d_{\text{eff}}^3 (\rho_e - \rho_i)}{32} \left(\frac{n_0}{n_e} \right)^3 \quad \text{I-81}$$

I.7. Exercices d'application

Exercice I.1:

La chaleur de vaporisation du tétrachlorure de carbone est 29.7 kJ/mole. Afin d'estimer la tension de surface, on peut voir les molécules comme de simples cubes. La densité du CCl_4 est $1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

- Calculer la tension superficielle du tétrachlorure de carbone.

Exercice I.2:

On considère deux liquides L_1 (γ_1, ρ_1) et L_2 (γ_2, ρ_2) où γ et ρ représentent la tension superficielle et la densité du liquide 1 et du liquide 2 respectivement. Les deux liquides montent à des hauteurs h_1 et h_2 et forment des angles de contact θ_1 et θ_2 avec la paroi d'un tube capillaire de rayon r .

1. donner la relation entre h_1 , h_2 , γ_1 , γ_2 , ρ_1 , ρ_2 , θ_1 et θ_2
2. en déduire la relation entre γ_1 et γ_2 pour la même ascension des deux liquides dans le tube capillaire. Conclure.

Exercice I.3:

Montrer qu'un liquide L formant un angle θ :

- a. inférieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire monte dans celui-ci.
- b. supérieur à $\pi/2$ avec la paroi d'un tube capillaire descend dans celui-ci.

Exercice I.4:

Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle γ et de masse volumique ρ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par h la dénivellation du liquide dans le tube. Avec l'eau, on trouve $h_0 = 92,3 \text{ mm}$ ($\rho_0 = 0,9973 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $\gamma_0 = 71,93 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$). Pour le benzène, on trouve $h = 42,4 \text{ mm}$.

- En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique ρ a pour valeur $0,8840 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Exercice I.5 :

Sachant que la force d'arrachement d'un anneau ($r = 0.8 \text{ cm}$) de l'eau et d'une solution de tensioactif à 20°C est respectivement de 8.13 et 7.5 mN, calculer la tension superficielle de la solution de tensioactif. La tension superficielle de l'eau à 20°C est théoriquement de 72.75 mN/m. La circonférence d'un cercle est $2 \pi r$.

Exercice I.6 :

Le Tableau 1 illustre la variation de la tension de surface de solutions aqueuses de chlorure de dodecyldimethyl- ammonium en présence ou non de sel.