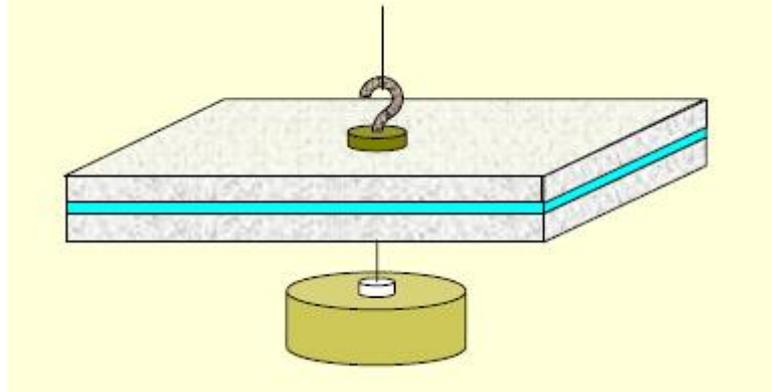


Chapitre 1 : Phénomènes de surface

Quelques observations :

Deux plaques de verre entre lesquelles on a déposé un mince film d'eau semblent collées l'une à l'autre. La plaque inférieure peut supporter une masse de plusieurs centaines de grammes avant de tomber.



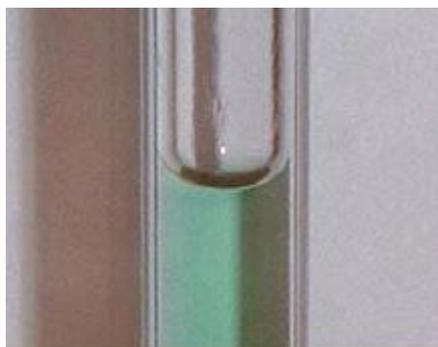
Certains insectes sont capables de se déplacer sur l'eau.



Le lézard a la faculté de se mouvoir, à la surface de l'eau, avec une vitesse de 1.5 m/s.



Dans un tube, la surface libre de l'eau forme un ménisque près des bords.



Les gouttes et les bulles adoptent spontanément une forme sphérique.



Avant d'introduire les notions relatives aux phénomènes de surface, il est jugé judicieux de rappeler brièvement les différents états de la matière. Il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. Bien que d'autres états intermédiaires existent également comme les verres, les cristaux liquides (phase nématique et smectique). Afin d'illustrer les différentes transformations de phase, soit le diagramme de phase suivant :

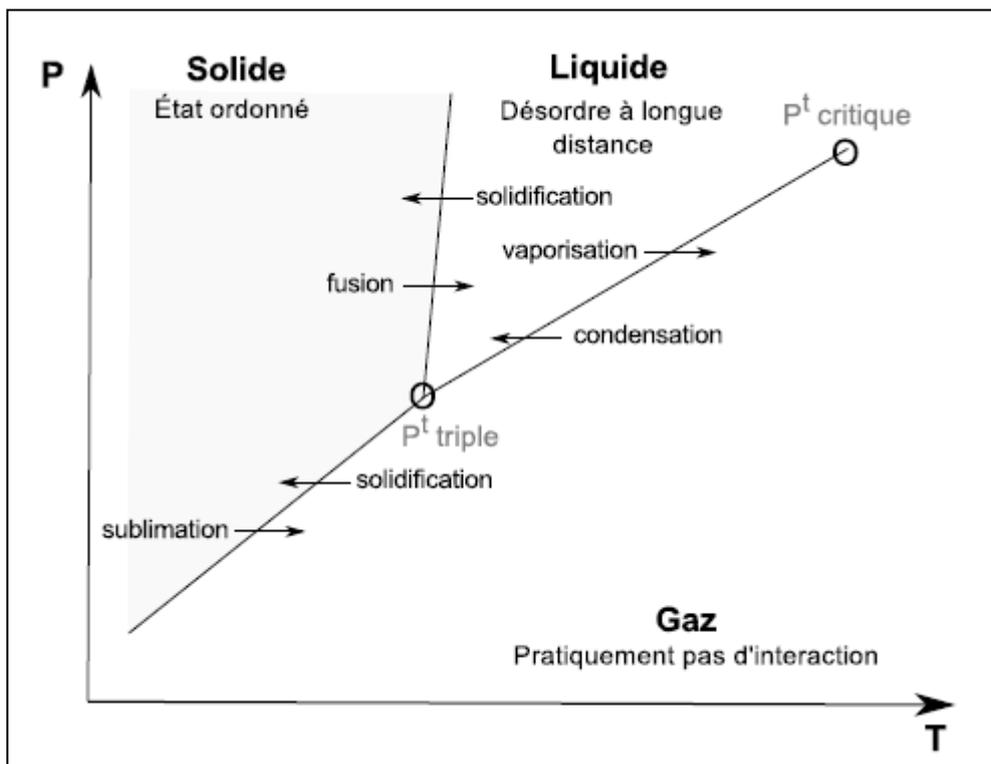


Figure 1-1 : Diagramme de phase d'un corps pur, montrant les domaines de stabilité du solide cristallin, du liquide et de la vapeur

Solide : les molécules du solide sont astreintes à vibrer autour d'une position moyenne statique.

Liquide : pour l'état liquide, le désordre prédomine à longue distance.

Gaz : les molécules sont très éloignées les unes des autres (pratiquement pas d'interaction) par rapport à leurs diamètres intrinsèques. Les molécules de gaz sont dans un état de mouvement perpétuel (mouvement brownien), désordonné, interrompu seulement par les collisions des molécules entre elles et avec les parois du récipient.

La température critique, notée T_c , est définie comme étant la température la plus élevée à laquelle il est encore possible de liquéfier un gaz par élévation de pression. Ceci signifie qu'au-delà de la T_c , la liquéfaction devient impossible. Dans les conditions critiques de

température et de pression, on ne distingue plus la différence du comportement entre la phase liquide et la phase gazeuse.

1.1. Tension de surface et énergie libre de surface

Au sein d'une phase, les molécules sont le siège de nombreuses interactions : liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes, ... etc. Ces interactions assurent la cohésion de la phase. En revanche, pour une molécule située à l'interface, la nature et l'intensité de ces interactions changent. Une molécule superficielle possède en moyenne deux fois moins de voisins qu'une molécule située au sein de la phase. Dès lors, comme montré sur la figure ci-dessous, ces molécules n'auront pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : c'est cette dissymétrie des interactions entre le volume et la surface qui donne naissance à la tension de surface.

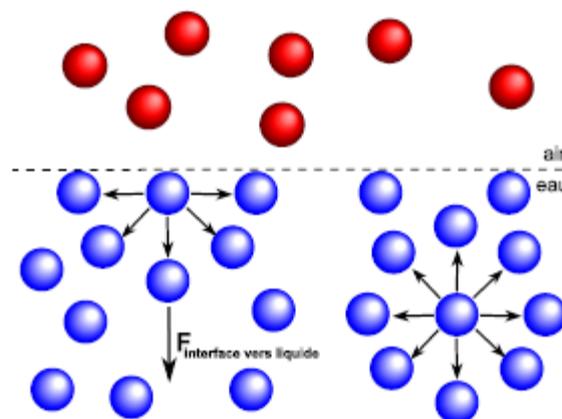


Figure 1-2 : Origine microscopique de la tension superficielle

Cette couche superficielle aura tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Par ailleurs, il y'a lieu de noter que seules quelques couches moléculaires superficielles forment l'interface. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules est comprise entre 1 et 100 *nm*, soit quatre à cinq couches monomoléculaires. Afin de mieux illustrer cette notion de tension de surface, considérons par exemple un film d'eau savonneuse étendu sur un anneau métallique mince. Des fils sont attachés aux extrémités 1, 2 et 3, voir la figure ci-dessous.

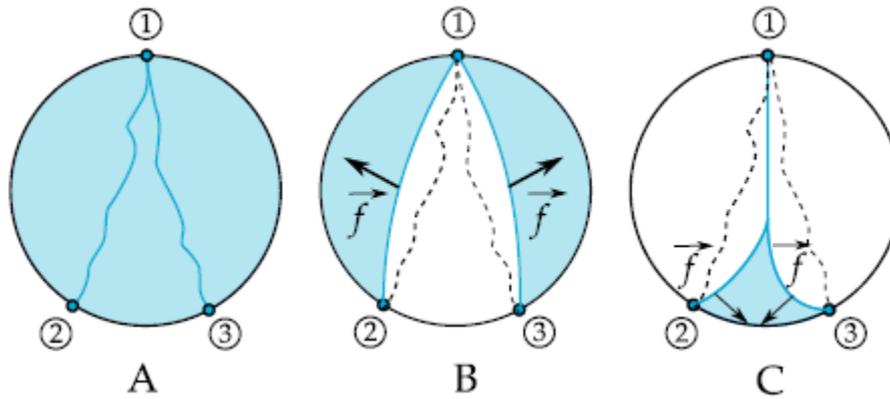
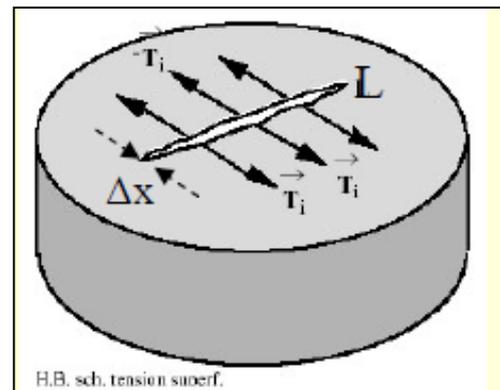


Figure 1-3 : Mise en évidence de la tension superficielle

Selon la figure A, le fil est soumis à des forces exercées par les différents films d'eau savonneuse. Toutes les forces s'exerçant sur le fil sont en équilibre. Cette situation change quand l'un des films d'eau savonneuse est percé. En effet, quand par exemple le film situé au centre de la figure B est percé, on observe immédiatement la diminution des surfaces des films situés à gauche et à droite. La position initiale du fil est représentée en pointillé. Le même phénomène se produit pour la figure C. À partir de ces constatations, on en déduit que le film d'eau savonneuse exerce des forces de nature attractive (dirigées du fil vers le film). Ces dernières s'identifient à celles de la tension superficielle qui s'opèrent sur la surface d'un liquide.

Imaginons qu'on veuille créer à la surface libre d'un liquide une ouverture en forme de fente, de longueur L et de largeur Δx très petite : il faut pour cela exercer en plusieurs points de l'ouverture des forces T_i , qui doivent être des **forces de traction** : En effet, le liquide tend à s'opposer à cette opération en développant une force \vec{F} de norme F qui s'oppose aux forces T_i .



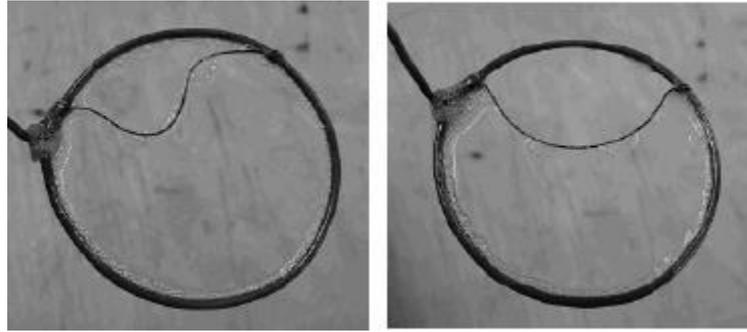
La norme F de la force \vec{F} est proportionnelle à la longueur L de la fente. On peut donc écrire :

$$F = \gamma L$$

Le coefficient γ s'appelle **tension superficielle** et se mesure en **N/m**.

Exemple :

Un fil de coton est placé sur un anneau que l'on plonge dans de l'eau savonneuse. Si le film de savon remplit tout l'anneau, le fil reste détendu. Si on perce l'un des deux côtés, le fil se tend.



La tension superficielle est la même en tout point de la surface du film ; la force F est normale en tout point du fil de coton : c'est elle qui tend le fil.

La tension superficielle dépend du liquide, du milieu qui surmonte sa surface libre et de la température.

Si l'on souhaite accroître la surface du film d'eau savonneuse d'un incrément $\delta A = l \delta x$. On doit appliquer une force F répartie sur la longueur l du fil et s'opposant à la force de tension superficielle (f) qui tend à contracter la surface du liquide. Ces deux forces ont la même norme et même direction mais de sens opposés. Cette force de tension superficielle ne dépend pas de l'importance de la surface considérée, elle dépend uniquement de la longueur l sur laquelle elle s'exerce. D'un point de vue énergétique, augmenter la surface du film d'une quantité δA , coûtera une énergie $\gamma \delta A$: (Equ 1.1)

$$\frac{\delta w}{\delta A} = \frac{F \delta x}{2l \delta x} = \frac{2 \gamma l}{2l} = \gamma$$

γ est donc une mesure de la résistance à l'accroissement de la surface. Le facteur 2 qui apparait dans la formule provient du fait que nous avons deux faces. Les termes tension superficielle (entre un gaz et un liquide), tension de surface (entre un solide et un fluide) et tension interfaciale (entre deux fluides), désignent la même entité : une force par unité de longueur. Ses unités s'expriment comme :

Système d'unité	C.G.S	M.K.S.A
$\gamma = F/l$	<i>dyne/cm</i>	<i>N/m</i>
$\gamma = \delta w/\delta A$	<i>erg/cm²</i>	<i>J/m²</i>

Dans le tableau ci-dessous, sont portées quelques valeurs de la tension superficielle de certains liquides dans le cas d'une interface liquide-air :

Liquide	Température (C°)	$\gamma(N/m) \times 10^{-2}$
alcool éthylique	20	2.23
huile d'olive	20	3.20
glycérine	20	6.31
eau	0	7.56
eau	20	7.28
eau	100	5.89
eau savonneuse	20	2.50
mercure	20	46.50

Il convient de remarquer que la tension superficielle des différents liquides n'est pas la même. En effet, elle dépend de la nature des phases en présence (dans une interface liquide-gaz, la nature du gaz n'a que peu d'influence à des pressions relativement faibles), de la présence ou non des impuretés dans l'une des phases (elles abaissent généralement la tension de surface) et de la température (diminue généralement quand la température augmente).

Dans cette section, il a été démontré que la tension superficielle est une force par unité de longueur du périmètre s'opposant à toute augmentation de la surface (ou interface). Cette force a tendance à ramener des molécules situées à la surface vers le cœur de la phase.

1.1.1. Tension superficielle et fonctions thermodynamiques

Pour un accroissement infinitésimal δA de la surface, on peut écrire :

$$\delta w = \underbrace{-P\delta v}_{\text{force de pression}} + \underbrace{\gamma\delta A}_{\text{force de TS}} \quad \text{Equ 1-1}$$

Les variations totales de l'enthalpie (ΔH) et de l'énergie interne (ΔU) sont définies par :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \quad \text{Equ 1-2}$$

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S + \gamma\Delta A \quad \text{Equ 1-3}$$

À partir des Eqs. (1-2) et (1-3), la variation totale de l'enthalpie devient :

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \gamma\Delta A \quad \text{Equ 1-4}$$

Où $\delta U = \delta w + \delta Q$ (relation régissant le premier principe de la thermodynamique) et $\delta Q = T \delta S$ (second principe de la thermodynamique). La variation totale de l'enthalpie libre s'exprime par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad \text{Equ 1-5}$$

Après substitution de l'expression de la variation de l'enthalpie,

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \gamma\Delta A \quad \text{Equ 1-6}$$

À partir de cette équation, on constate que l'énergie libre est une fonction dépendant à la fois de la pression (P), de la température (T) et de la surface (A), soit :

$$G = f(P, T, A) \quad \text{Equ 1-7}$$

Cherchons désormais les définitions, d'un point de vue thermodynamique, des grandeurs : V , S et γ . Pour cela, exprimons la forme différentielle de G , il vient :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} dP + \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} dA \quad \text{Equ 1-8}$$

Par identification des Eqs. (1.6) et (1.8), il en découle que :

$$V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{A,T} ; \quad -S = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} ; \quad \gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} \quad \text{Equ 1-9}$$

Compte tenu de cette dernière relation, on comprend que la tension superficielle se définit comme une variation, pour une pression et température données, de l'énergie libre de surface causée par l'accroissement de surface δA . L'évolution d'un système thermodynamique vers un état d'équilibre est conditionnée par l'inégalité $dG < 0$. La tension superficielle γ est une quantité positive, il vient alors $dA < 0$: traduit une tendance naturelle des surfaces à se contracter. En d'autres mots, l'interface doit nécessairement diminuer sa surface libre pour être à l'équilibre thermodynamique (pour exister).

1.1.2. Tension superficielle vs température

Afin d'appréhender la variation de la tension superficielle en fonction de la température, réécrivons l'expression de l'entropie interfaciale.

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta A}\right)_{T,ni} = \left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} = -S_A \quad \text{Equ 1-10}$$

Comme la quantité S_A est positive, ceci implique forcément que :

$$\left(\frac{\delta \gamma}{\delta T}\right)_{A,ni} < 0 \quad \text{Equ 1-11}$$

La tension superficielle diminue donc avec la température. Ce résultat est valable uniquement pour les corps purs car dans ce cas le ni (quantité de matière située à l'interface entre deux phases, eau et sa vapeur par exemple) reste constant. En revanche, si on chauffe un mélange, on modifie le ni , cette modification peut être causée par une adsorption par exemple.

1.1.3. Équation de Laplace

Beaucoup d'interfaces rencontrées sont sous forme de courbes (émulsions, bulles d'air, ...). Dans cette section on décrira les forces de pression qui y règnent de part et d'autre de ces surfaces courbes.

Lorsque la frontière physique de séparation entre un liquide et un gaz est une surface courbe, les pressions de part et d'autre de cette surface sont différentes. La loi de Laplace relie cette différence de pression à la constante de tension superficielle du liquide considéré.

$$(P_{int} - P_{ext}) = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equ 1-12}$$

La loi de Laplace stipule que la pression du côté concave (phase I) est plus forte que celle du côté convexe (phase II). C'est cette force de pression qui équilibre la force de tension superficielle. Figure 1-4.

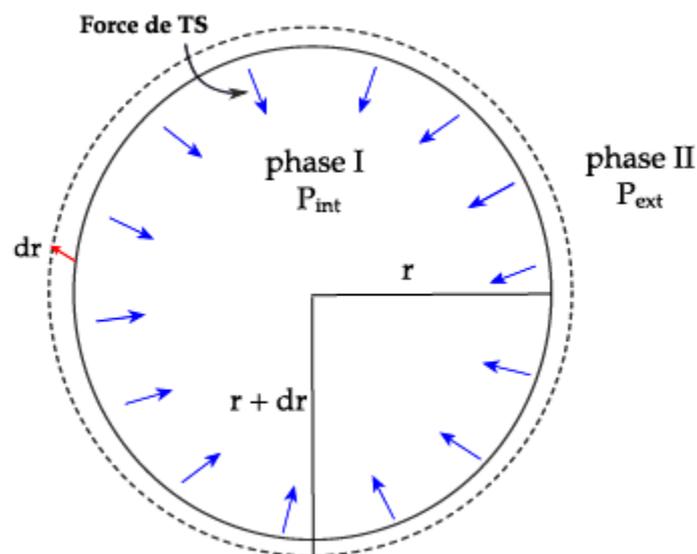


Figure 1-4 : Surpression de la goutte

1.1.4. Équation de Kelvin

Un liquide en équilibre avec sa vapeur possède la même température, le même potentiel chimique et la même pression (pression de vapeur saturante, notée P_0). Ceci est valable dans le cas d'une surface plane $r \rightarrow \infty$. L'équation de Kelvin est obtenue par intégration de cette équation :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_v}{P_v} = -\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \quad \text{Equ 1-13}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P(r)}{P_0}\right) = +\frac{2\gamma M}{RT \rho_l} \times \frac{1}{r} = +\frac{\Delta P(r) M}{RT \rho_l} \quad \text{Equ 1-14}$$

Avec M est la masse molaire du liquide et ρ_l sa masse volumique. R étant la constante des gaz parfaits qui vaut : 8.314 J/K mol .

Cette équation nous informe que dans un matériau poreux, caractérisé par une distribution hétérogène des diamètres des pores, le liquide remplira d'abord les pores les plus fins.

1.2. Méthodes de mesure de la tension superficielle

1.2.1. Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires

Lors de l'immersion d'un tube de verre capillaire dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple, on observe une ascension du liquide par rapport au niveau de la surface libre du récipient. Le ménisque concave fait un angle θ avec la paroi du tube. Il semble donc qu'il y a une force qui défie la gravité. Dans ce qui suit, on expliquera les raisons de cette ascension.

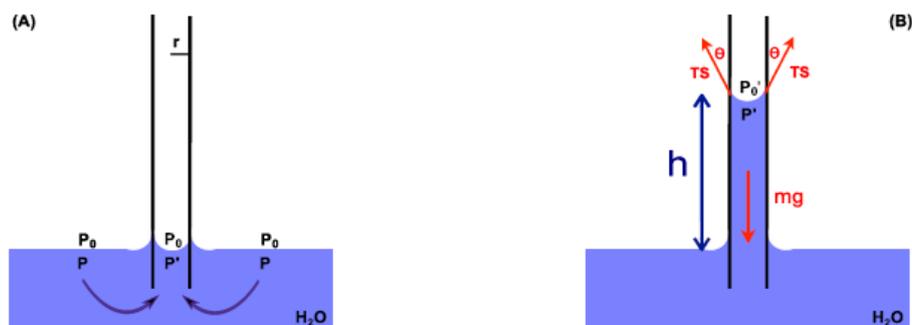


Figure 1-5 : Ascension capillaire pour un liquide mouillant

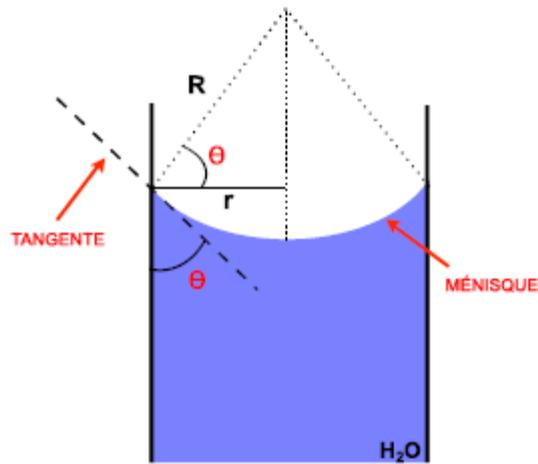


Figure 1-6 : Ascension capillaire et angle de contact

La loi de Jurin :

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

Equ 1-15

1.2.2. Méthode du stalagmomètre

Lorsqu'un liquide ayant une masse volumique ρ s'écoule par un tube capillaire, il a été mis en évidence que le poids des gouttes, issues du tube, est proportionnel à la tension superficielle du liquide et au rayon intérieur r du tube.

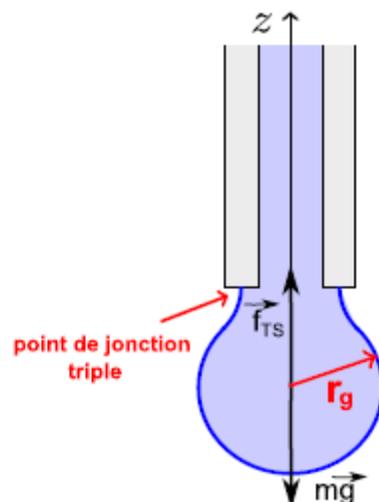


Figure 1-7 : Goutte en équilibre

$$r_g = \left(\frac{3 \gamma r}{2 \rho_l g} \right)^{1/3}$$

Equ 1-16

ρ masse volumique

r rayon intérieur du tube

r_g rayon de goutte

g la pesanteur

1.2.3. Méthode de l'arrachement de l'anneau

Le principe de base de cette méthode consiste à mesurer la force requise pour arracher un anneau plongé dans le liquide à étudier.

$$m g = \gamma 2 l = 2 \pi \gamma \phi \Rightarrow \gamma = \frac{m g}{2 \pi \phi} = \frac{m g}{4 \pi r}$$

Equ 1-17

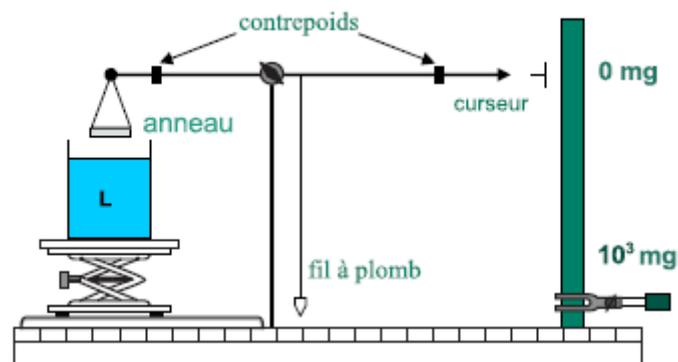


Figure 1-8 : Méthode d'arrachement