

Chapitre 3

Phénomènes de surfaces

1. Phénomènes de surfaces

1.1 Introduction

Les phénomènes de surface s'ils peuvent être caractérisés par leur effets purement mécaniques, peuvent aussi être comparés à des réactions physico-chimiques correspondant à des changements dans les liaisons intermoléculaires [6]. Leurs effets peuvent être considérés comme des variations de certaines fonctions thermodynamiques. Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

1.2 Observations

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple **Fig 3.1**.



Fig 3.1 Un gerris flotte sur la surface de l'eau [7].

Une goutte d'eau sur une feuille d'une plante **Fig 3.2**.



Fig 3.2 Une goutte d'eau sur une feuille [7].

Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue.

1.3 Définition

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre. L'origine de la tension superficielle réside dans les forces intermoléculaires de *Van der Waals*. Il s'agit de forces dont l'origine est électrostatique qui apparaissent à cause de la polarité de certaines molécules '*Attractions et / ou Répulsions*'. Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle. **Fig 3.3**

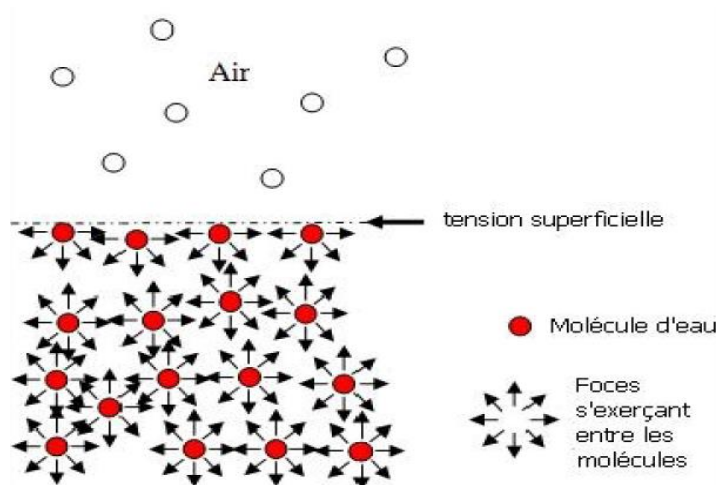


Fig 3.3 Schématisation de la tension superficielle [6].

A la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne; chaque molécule subit de la part des molécules placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force.

L'ensemble des molécules de surface se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules. L'épaisseur de la couche superficielle de molécules varie entre 1 et 100nm.

Remarque

✓ Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la

formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.

- ✓ Ceci explique par ailleurs que tout liquide tend spontanément à diminuer sa surface. Ainsi se forment les gouttes et les bulles. La forme sphérique présente le plus faible rapport surface ou volume.

2. L'interface Liquide-Gaz

2.1 Tension superficielle

Supposons une lame de savon formée dans un fin cadre métallique $ABCD$ dont l'un des côtés CD est mobile.

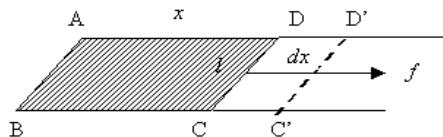


Fig 3.4 Une lame liquide étirée [6].

2.1.1 Travail de surface

Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique. Pour déplacer le côté CD d'une longueur dx dans des conditions réversibles, il faut fournir le travail dW . Il y a une proportionnalité entre le travail dW que l'on fournit et l'augmentation dA de l'aire de la surface liquide

$$dW = \sigma dA \quad (3.1)$$

σ : Coefficient de la Tension superficielle.

Unité :

- **SI** : $J.m^{-2}$.
- **CGS** : $dyne/cm$.

2.1.2 Force de la tension superficielle

Remarquons que l'énergie dépensée pour augmenter l'aire superficielle correspond à la force \vec{F} . La tension superficielle est la force de traction par unité de longueur agissant sur un élément de longueur, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Elle est due à l'attraction entre les molécules et elle mesure la résistance à l'augmentation de surface. La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force \vec{F} par la longueur l .

$$dF = \sigma dl \quad (3.2)$$

Unité :

- SI : $N.m^{-1}$.

3. Ordre de grandeur

Liquide	$\sigma(N.m^{-1}) \times 10^{-3}$
eau (à 20 °C)	73
eau (à 0 °C)	75,6
huile végétale	32
Ethanol	22
Mercure	480

Tableau 3.1 La tension superficielle de quelques liquides.

4. Influence de la température

On notera que la tension superficielle diminue lorsque la température augmente; cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique.

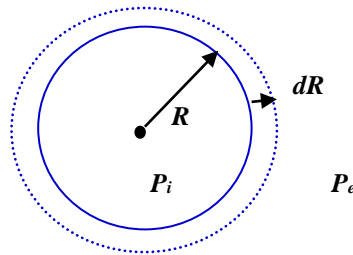
Liquide	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Méthanol	24,50	22,65	20,90			15,70

Tableau 3.2 Tensions superficielles de quelques liquides à différentes températures.

σ est donné en $mN.m^{-1}$ ou $mJ.m^{-2}$.

5. Equation de Laplace

Prenons l'exemple d'une bulle d'air au sein d'un liquide. Supposons, pour simplifier, que cette bulle est sphérique.



La résultante de toutes les forces de tension superficielle a pour effet d'exercer une compression de façon à réduire la surface de la sphère. Il existe donc une *surpression* à l'intérieur de la sphère. L'existence de cette bulle suggère que la pression interne P_i est supérieure à la pression externe P_e . La loi de *Laplace* permet de calculer la différence $P_i - P_e = \Delta P$ en fonction de R et de σ . Calculons $P_i - P_e$ en prenant un élément de surface de la bulle.

Si on augmente le rayon R de la goutte de dR , son volume augmente de

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

S : est la surface de la goutte.

Travail des forces de pression au cours de cette opération

$$dW_e = - P_e 4\pi R^2 dR$$

Et

$$dW_i = P_i 4\pi R^2 dR$$

Le travail total est donc

$$dW = (P_i - P_e) 4\pi R^2 dR \quad (1)$$

Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface

$$dW = \sigma dS \quad (2)$$

La surface d'une sphère vaut $S = 4\pi R^2$

Son augmentation dS est égale à $dS = 8\pi R dR$.

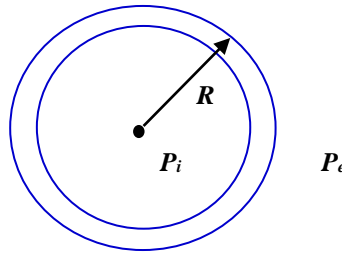
On aboutit à l'équation de *Laplace* lorsque (1) = (2)

$$\Delta P = P_i - P_e = 2\sigma/R \quad (3.3)$$

La surpression ΔP est une fonction inverse du rayon de la goutte.

Remarque

- ✓ Une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation



La surpression ΔP est donnée par

$$\Delta P = P_i - P_e = 4\sigma/R \quad (3.4)$$

6. L'interface liquide solide - le phénomène de mouillage -

Les phénomènes de surface permettent aussi d'expliquer pourquoi l'eau aura tendance à s'étaler sur une surface en verre alors que le mercure reste sous forme d'une goutte.

6.1 Mise en évidence expérimentale

Sur une plaque de Téflon déposons une goutte d'eau et une goutte d'alcool. Leurs profils ne sont pas les mêmes. L'alcool s'étale davantage, on dit qu'il mouille plus le Téflon. Si l'on reprend l'expérience avec une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, nous remarquons que l'eau mouille davantage le verre que le Téflon.

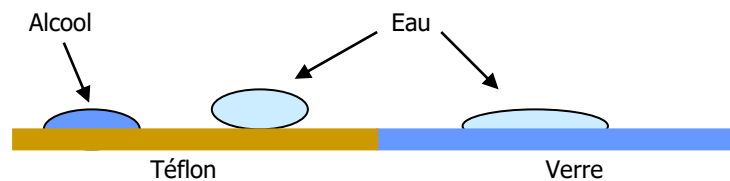


Fig.3.5 Le phénomène de mouillage.

Selon la nature du solide et du liquide, les phénomènes observés sont différents

6.2 Ligne et angle de raccordement - Mouillage -

Les gouttes formées dans l'expérience précédente ont été, à un instant donné, en équilibre sur la surface solide. Parfois cet équilibre est impossible et la goutte s'étale complètement; on parle alors de mouillage parfait.

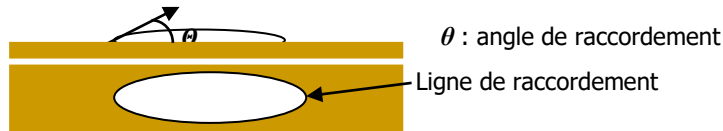
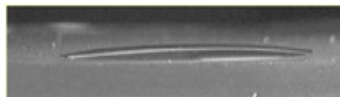


Fig.3.6 Ligne et angle de raccordement.

Cette situation fait intervenir trois phases, liquide, solide, gaz 'air'. L'intersection des trois interfaces s'appelle la *ligne de contact* entre les trois phases. L'angle de raccordement θ peut facilement, mais imparfaitement, être mesuré. Nous pouvons distinguer les cas suivants

- (a) $\theta = 0$: Le liquide *mouille parfaitement* le solide.



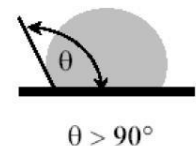
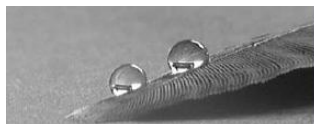
$$\theta = 0^\circ$$

- (b) Soit former une lentille, avec deux cas de figure

- (b.1) $\theta < 90^\circ$: Le liquide *mouille partiellement* le solide.



- (b.2) $\theta > 90^\circ$: Le liquide *ne mouille pas* le solide.



6.3 Condition d'équilibre de la ligne de contact entre trois phases

Dans le cas d'une goutte liquide **L** étalée sur une surface plane solide **S** dans une atmosphère gazeuse **G**, les directions des tensions interfaciales σ_{SL} et σ_{SG} sont alignées sur la tangente au point **M** à la surface du solide.

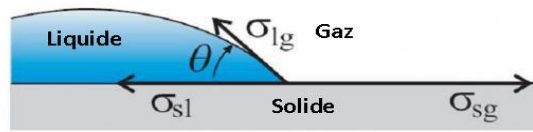


Fig 3.7 Mouillage d'une goutte [6].

L'équilibre de la goutte se traduit par

$$\sigma_{SG} dl + \sigma_{SL} dl + \sigma_{LG} dl = 0 \quad (3.5)$$

En projetant dans le plan de la plaque, l'équilibre du liquide à la surface du solide s'exprime par la condition de Young

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.6)$$

Remarque

- ✓ Cette loi permet de faire des prévisions. En effets, si l'on connaît deux valeurs et un angle, la troisième valeur peut être connue.

6.4 Ascension et dépression capillaire

Les phénomènes de capillarité sont liés à un équilibre entre les forces exercées sur les surfaces; liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz.

6.4.1 Observation

Dans un tube de verre étroit, l'interface air-liquide est bombée vers le bas 'ou vers le haut'; la surface forme un ménisque concave 'ou convexe'; de plus, le liquide s'élève 'ou s'abaisse' le long des parois.

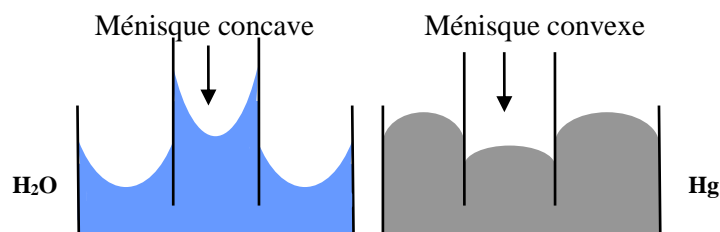


Fig 3.8 Ascension dans l'eau et dépression dans le mercure.

6.4.2 Montée capillaire - Loi de Jurin -

Un tube de verre de faible diamètre est plongé dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple. Dans le tube, le niveau du liquide est supérieur au niveau de la surface libre du récipient **Fig 3.8**.

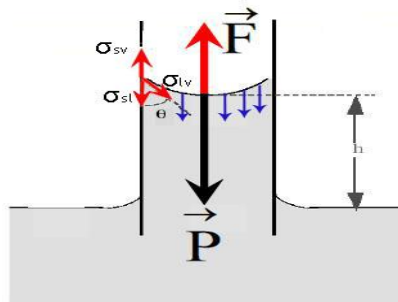


Fig 3.9 Ascension capillaire [6].

Le ménisque concave fait un angle θ avec la surface du tube. L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante F de ces forces équilibre le poids P du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi 'Loi de Laplace'.

Le poids de la colonne de liquide dans le tube

$$P = mg = \pi R^2 \rho g h,$$

est équilibré par la force de tension superficielle. S'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

$$F = 2\pi R \sigma \cos\theta .$$

On obtient ainsi la relation que l'on appelle Loi de Jurin

$$h = \frac{2 \sigma \cos \theta}{\rho R g} \quad (3.7)$$

R : Rayon intérieur du tube,

ρ : Masse volumique du liquide,

g : Gravité,

σ : Tension superficielle du liquide,

θ : Angle de raccordement liquide/solide.

Remarque

- ✓ $\theta = 0$: h_{max} ; le cas du *mouillage parfait*.
- ✓ $\theta = 90^\circ$: $h = 0$.
- ✓ $\theta > 90^\circ$: h_{min} ; Le liquide ne mouille pas le solide, la loi de *Jurin* donne la valeur de h négative. On parle alors de *dépression capillaire*. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants. 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 en 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.

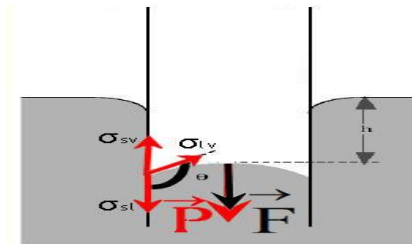


Fig 3.10 Dépression capillaire [6].

7. Application

7.1 Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules utilisées en grande quantité dans l'industrie et les produits de la vie quotidienne. Leurs propriétés particulières permettent de les retrouver dans des domaines variés.

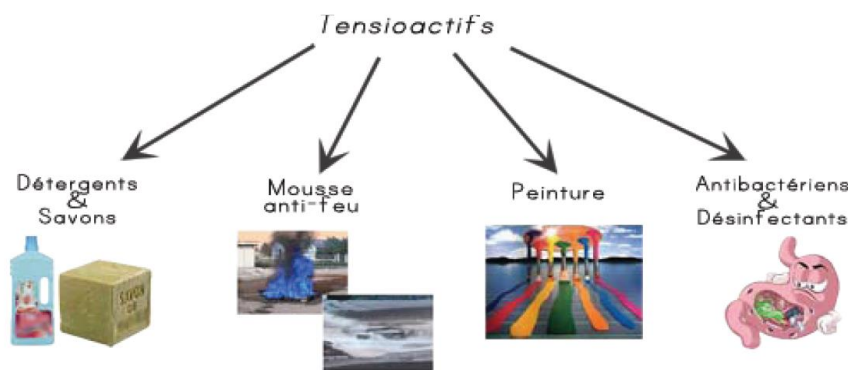


Fig 3.11 Tensioactifs [8].

Un tensioactif est une molécule composée de deux parties principales

- ❖ **Une tête hydrophile:** attirée par l'eau.
- ❖ **Une queue lipophile:** rejetée au contact de l'eau.

Une molécule de ce type est appelée amphiphile.

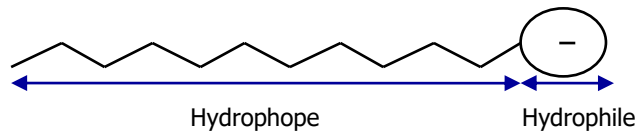


Fig 3.12 La structure d'un tensioactif.

La molécule est dite amphiphile; cela signifie qu'elle comporte au moins deux entités au comportement opposé vis-à-vis d'un solvant donné.

- La tête polaire, chargée ou non, est hydrophile; elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants fortement associés 'eau, glycérol, hydrazine'.
 - L'interaction solvant / tête hydrophile est de nature électrostatique '*liaison hydrogène*'.
- La queue, formé de chaînes ou cycles hydrocarbonés est hydrophobe ou plutôt lipophile.
 - L'interaction queue lipophile / solvant sont faible.
- L'hydrophile peut l'emporter sur la lipophile et vis versa.

On distingue quatre classes de tensioactifs. **Fig 3.13.**

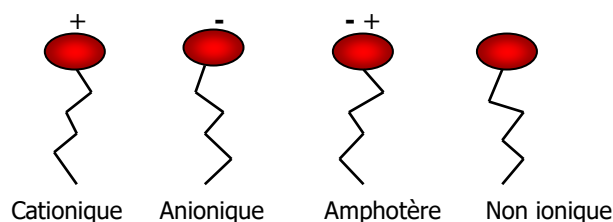


Fig 3.13 Les quatre classes de tensioactifs.

7.2 Rôle des tensioactifs des solutions

La queue peut être composée de différents composants, chaîne carbonée ou chaîne fluorée. Son lipophile lui permet notamment de se fixer dans les graisses et lui donne ainsi, son

importance dans tous les savons. C'est sa structure amphiphile qui donne au tensioactif ses propriétés, entre autre de remonter à la surface d'une solution.

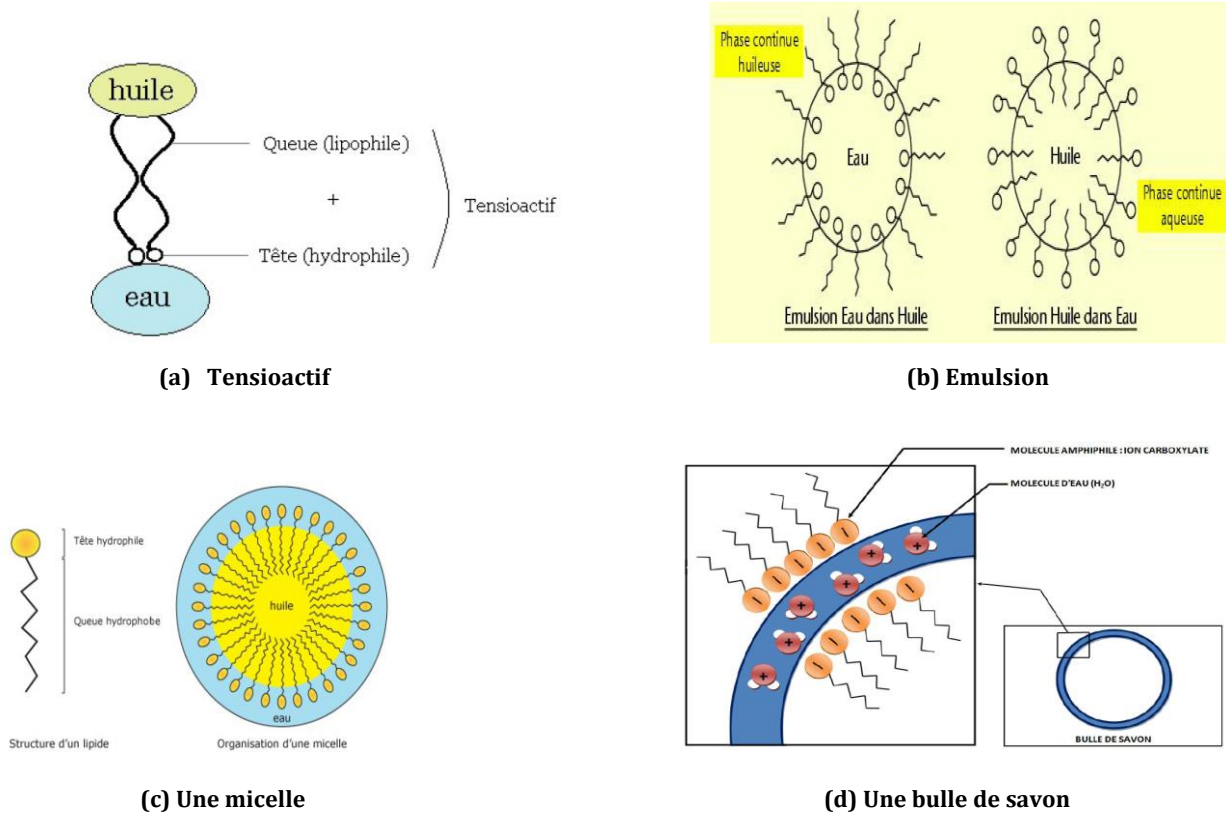


Fig.3.14 Le rôle des tensioactifs des solutions [7].

Exercice

On suspend un anneau parfaitement mouillable au plateau d'une balance pour mesurer la tension superficielle d'un alcool gras. Si cet anneau est en contact avec l'alcool, quelle serait la masse nécessaire qu'il faut rajouter sur l'autre plateau pour vaincre la force superficielle qui le retient, sachant que $\sigma_{alcool} = 24 \text{ dynes/cm}$. On donne $r_{anneau} = 20\text{mm}$.

Solution

On a

$$\sigma = \frac{F}{L}$$

$$\sigma = \frac{mg}{L}$$

On obtient

$$m = \frac{\sigma \cdot L}{g}$$

Avec $L = 2l = 2 \cdot 2\pi r = 4\pi r$

On trouve

$$m = \frac{\sigma \cdot 4\pi r}{g}$$

A.N

$$m = \frac{(24 \text{ dynescm}^{-1}) \cdot (4 \cdot 3,14 \cdot 2\text{cm})}{10^3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}}$$

$$m = 0,6\text{g}$$