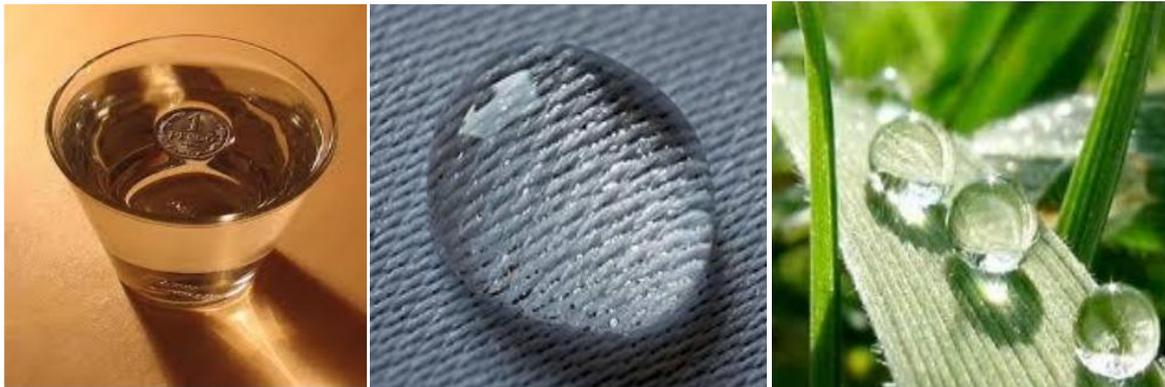


Chapitre III :

Phénomène de surface



Partie I : Etude des interfaces liquide-gaz

1. Introduction

Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis. 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 [7]. Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue. Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse (1 m/s) à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple (Figure. III.1). Plusieurs phénomènes de surfaces sont visibles à l'œil humain. Par exemple :

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

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



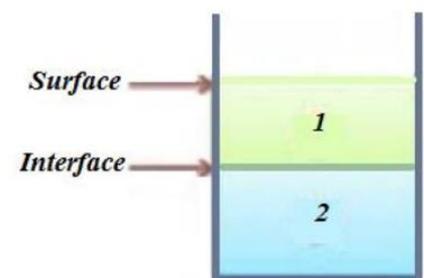
Figure.III.1. Un gerris flotte sur la surface de l'eau.

1. Définition

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre [7].

2. Mise en évidence de l'interface liquide-gaz

Une Surface est définie comme étant la frontière physique entre une phase liquide et une phase gazeuse. Une interface peut être définie, de la façon la plus générale, comme étant la zone qui sépare deux milieux 1 et 2.



Au niveau microscopique, chaque molécule est soumise à des forces attractives de la part de toutes celles qui l'entourent.

Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines (Figure III.2). La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle. Au contraire, pour les molécules situées à l'interface du liquide, elles sont soumises à des forces d'attraction dont la résultante n'est pas $\vec{F} = 0$ car la réputation autour n'est pas iso-tropique. Ainsi, le liquide exerce donc sur ces molécules de surface une force de rappel vers l'intérieur du liquide (voir la figure III.2) [10-15]. 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.

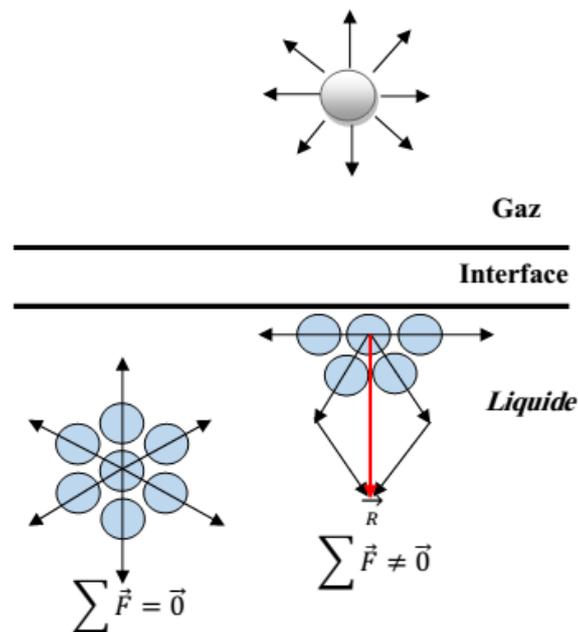


Figure.III.2 Schématisation de la tension superficielle.

Dans le cas d'une interface liquide-gaz, les paramètres qui déterminent la valeur de la constante de la tension superficielle d'un liquide sont :

- ✓ **Nature du liquide** : Selon les forces exercées entre les molécules qui définit le travail de cohésion ainsi que l'énergie libre ;
- ✓ **Le milieu qui surmonte sa surface libre** : afin de mettre en évidence le mouillement ;
- ✓ **La température** : Quand la température augmente la tension superficielle diminue, car l'agitation thermique qui s'accroît tend à masquer les effets des forces de liaisons intermoléculaires [5].

3. Tension superficielle

3.1. La force de tension superficielle

Afin d'obtenir l'expression de la force de tension superficielle, nous supposons une lame savonneuse rectangulaire de longueur l et de largeur x formée dans un fin cadre métallique $ABCD$ dont l'un des côtés CD est mobile [5,7].

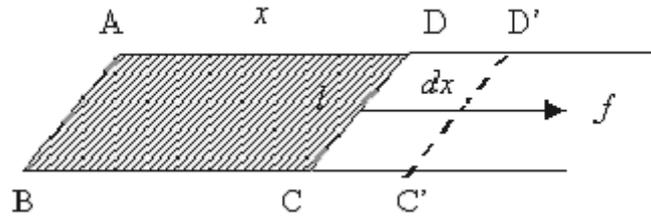


Figure.III.3. Schéma démontrant la relation de la tension superficielle [7].

On note ici que la surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est $2.x.l$. La lame a tendance à se rétracter, pour maintenir sa surface constante, il faut exercer sur CD une force f qui est évidemment proportionnelle à sa longueur. Cette force est appelée : Force de tension superficielle :

$$F = \sigma L = \sigma n l$$

F : La force de la tension superficielle en N.

Σ : est une constante de chaque liquide dit : constante de tension superficielle en N.m^{-1} ou J.m^{-2} ou dyne.cm^{-1} .

L : la longueur de contact ($n=1$ (fine), $n=2$ (épais)).

Remarque :

$$1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ Newton} = 10^{-5} \text{ kg m s}^{-2}.$$

3.2. Travail de surface (l'énergie libre de surface)

$$dE = dw = \sigma dS$$

dE : la variation d'énergie en Joule (N.m).

dw : la variation de travail en Pascal.

dS : la variation de surface ($dS = S_f - S_i$) en m^2 .

σ est appelé coefficient de la Tension superficielle.

3.3. Le coefficient de la tension superficielle

Le coefficient de la Tension superficielle représente la variation d'énergie superficielle par unité de surface [5,7].

$$\sigma = \frac{F}{L} \quad (\text{N.m}^{-1}) \quad \text{ou bien} \quad \sigma = \frac{dw}{dS} \quad (\text{J.m}^{-2})$$

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

3.4. Ordres de grandeur (dans le cas d'interface liquide-air) On donne quelques résultats expérimentaux de la tension superficielle en mN/m différentes températures [5] :

Liquide	σ (N·m ⁻¹) à 20 °C
Eau (à 20 °C)	73.10 ⁻³
Eau (à 0 °C)	75,6.10 ⁻³
Huile végétale	32.10 ⁻³
Ethanol	22.10 ⁻³
Mercure	480.10 ⁻³

Tableau III.1 Quelques valeurs de la tension superficielle de quelques liquides [5].

4. L'équation de Laplace (loi de Laplace)

4.1. Le bulle d'air dans un liquide

Dans cette partie, nous allons voir la loi de Laplace et quelles sont ses applications et son utilité dans la description de quelques phénomènes biophysique [10-12]. Pour former une bulle d'air de rayon R à l'intérieur d'un liquide de tension superficielle σ , il faut que la surpression ΔP s'exerçant sur la membrane sphérique de la bulle d'air soit positive. C'est à dire, la pression interne P_{int} dans la bulle soit supérieure à celle du milieu externe P_{ext} . La différence de pression de l'interface liquide-air d'une bulle d'air de rayon R à l'intérieur d'un liquide, est déterminée à partir du travail nécessaire pour constituer cette bulle (idem pour une goutte dans l'air) :

a. A partir des forces de pression :

$$dw = \Delta P \cdot dV = \Delta P \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \Delta P \cdot S \cdot dR = \Delta P \cdot 4\pi R^2 \cdot dR$$

Où :

S : la surface de la goutte.

dV : la variation le volume de la goutte.

b. A partir de l'énergie de la surface

$$dw = \sigma \cdot dS = \sigma \cdot d(4\pi R^2) = \sigma \cdot 8\pi R \cdot dR$$

La loi de Laplace, nous permet de donner l'expression de cette surpression

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} \quad \text{en fonction de } R \text{ et de } \sigma.$$

P_{int} : la pression interne dans la bulle. R

P_{ext} : la pression externe.

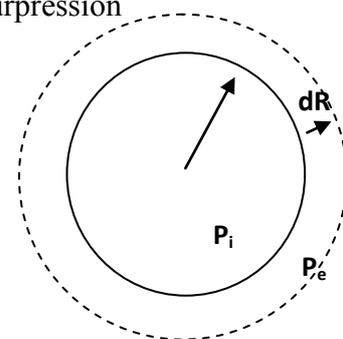


Figure.III.4. Bulle de gaz au sein d'un liquide

Travail des forces de pression au cours de cette opération :

$$dw_{ext} = -P_{ext} 4\pi R^2 dR$$

$$dw_{int} = -P_{int} 4\pi R^2 dR$$

Le travail total est donc :

$$dw = (P_{int} - P_{ext}) 4\pi R^2 dR = \Delta P 4\pi R^2 dR$$

Finalement, après comparaison, on constate que l'expression de la surpression à l'intérieur d'une bulle d'air dans un liquide est donnée par

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}$$

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

A partir de li de Laplace :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = P_{air} - P_{liq} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Avec $R_1 = R_2 = R$ (la surface est sphérique) \Rightarrow

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}$$

4.2. Les bulles de savon dans l'air

Soit une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation [7,10-12].

$$P_{int} - P_s = 2\sigma/R \dots\dots\dots(1)$$

$$P_s - P_{ext} = 2\sigma/R \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{4\sigma}{R}$$

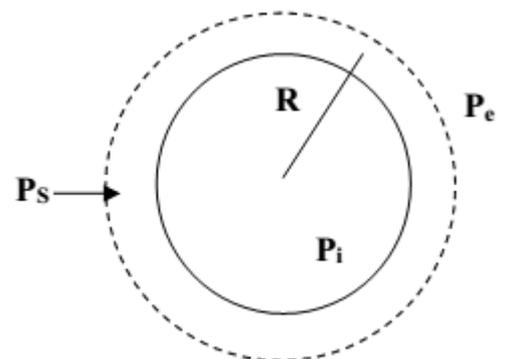


Figure .III.5. Bulle de savon

Si R augmente, $P_{int}-P_{ext}$ diminue : la pression est plus grande dans une petite bulle que dans une grande. En conséquence, si on met deux bulles en contact, la plus petite va se dégonfler dans la plus grande.

Exemple :

Une bulle d'air sphérique, de diamètre 0,02 mm, est située à 10 m de profondeur dans une cuve de liquide de masse volumique 10^3 kg.m^{-3} . La pression absolue à la surface de ce liquide est de 10^5 Pa . La tension superficielle de liquide est $75.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$. Calculer la pression absolue à l'intérieur de la bulle ?

5. Applications biologiques : Embolie capillaire

Considérons une bulle gazeuse (bulle d'azote - N₂) piégée à l'intérieur d'un vaisseau sanguin de rayon r .

En amont:

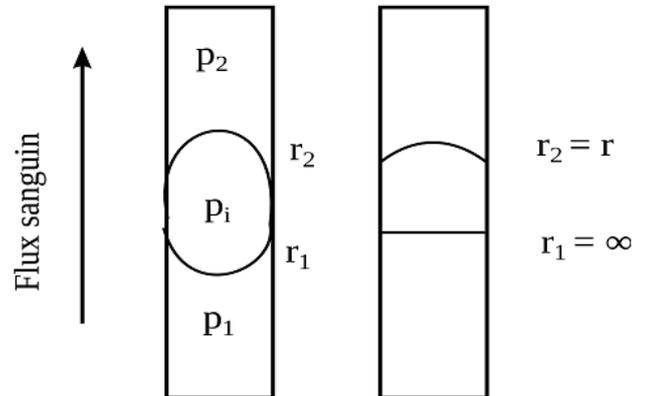
$$P_1 - P_i = \frac{2\sigma_{sang}}{r_1} \dots \dots \dots (1)$$

En aval :

$$P_i - P_2 = \frac{2\sigma_{sang}}{r_2} \dots \dots \dots (2)$$

(1) + (2) implique que :

$$P_1 - P_2 = \frac{2\sigma_{sang}}{r_1} + \frac{2\sigma_{sang}}{r_2} = 2\sigma_{sang} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



Il arrive que la bulle s'accroche au paroi du vaisseau ce qui engendrera une déformation de l'interface en amont ($r_1 \rightarrow \infty$) alors que le rayon de l'interface en aval tend vers celui du vaisseau sanguin $r_2 \rightarrow r$.

Dans ce cas de figure, l'embolie gazeuse peut supporter une pression suffisante à l'arrêt du flux sanguin de valeur:

$$P_1 - P_2 = 2\sigma_{sang} \left(\frac{1}{\infty} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\sigma_{sang}}{r}$$

Partie II : Etude des interfaces solide-liquide

1. Energie d'adhésion d'un liquide sur un solide

L'énergie d'adhésion correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer une phase liquide L d'une phase solide S sur une surface de 1m².

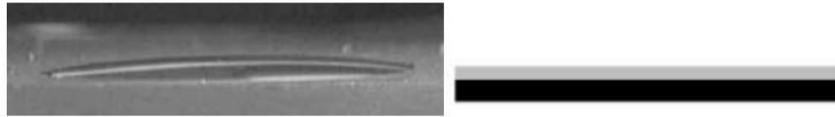
$$W_{ad} = W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL}$$

2. Angle de raccordement d'un solide à un liquide

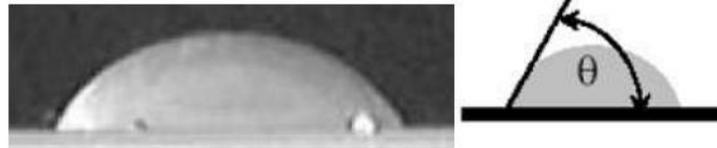
L'angle de contact d'un solide à un liquide (θ) est défini par **l'angle entre le plan du solide et la tangente à la surface libre du liquide** et se mesure toujours à l'intérieur du liquide [7, 11, 12].

a. Interprétation (Mouillement et non mouillement)

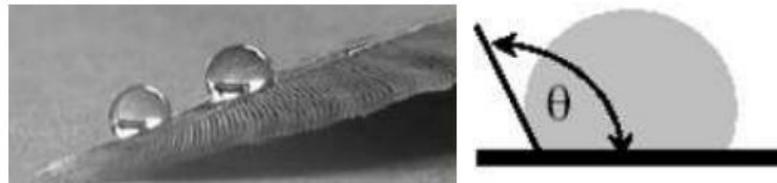
- ❖ Si l'angle de contact (raccordement) $\theta = 0^\circ$, le liquide mouille parfaitement le solide (par exemple de l'eau sur du verre propre).



- ❖ Si $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille imparfaitement le solide (par exemple l'eau sur du verre sale).



- ❖ Si $\theta > 90^\circ$, le liquide ne mouille pas le solide (par exemple le mercure sur du verre).



b. Modélisation

L'angle θ s'appelle angle de contact. Il dépend à la fois du liquide, du solide qui le supporte ou le contient, et du gaz qui environne les deux.

Trois paramètres sont donc à prendre en compte :

- La tension superficielle σ_{sl} entre le solide et le liquide ;
- La tension superficielle σ_{lg} entre le liquide et le gaz ;
- La tension superficielle σ_{sg} entre le solide et le gaz.

Le schéma ci-dessous montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes :

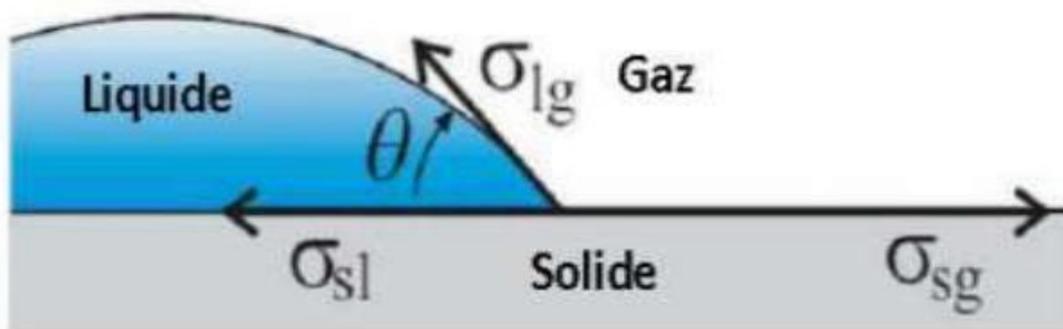


Figure.III.6. Schéma montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes [7].

L'équilibre de la goutte se traduit par :

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos\theta$$

$$\Rightarrow \cos\theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (\text{C'est la relation de Young})$$

c. Différents angles de contact

On désigne sous le terme d'angle de contact (angle de mouillage ou angle de raccordement). L'angle que forme la surface libre d'une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide et l'interface entre les deux phases.

On a :

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos\theta \Rightarrow \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos\theta$$

En ajoutant membre à membre la quantité σ_L on aura :

$$\sigma_L + \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L(1 + \cos\theta)$$

soit : $W_{ad} = W_{SL} = \sigma_L(1 + \cos\theta)$

Le coefficient d'étalement est donc :

$$S = W_{ad} - W_{coh} = \sigma_L(1 + \cos\theta) - 2\sigma_L = \sigma_L(1 + \cos\theta - 2)$$

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

Il en résulte plusieurs cas de raccordement de la phase liquide avec la phase solide en fonction de l'angle θ . On voit que plus l'angle θ est petit, plus le travail d'adhésion est grand. On considère les cas suivants :

1. $\theta=0$ ($\cos\theta=1$) $\Rightarrow W_{SL}=2\sigma_L = W_L$: le travail d'adhésion est égal au travail de cohésion du liquide. C'est le cas extrême de l'équilibre qui correspond à un étalement complet du liquide. La condition $W_{SL} = W_L$ est le cas limite du mouillement parfait. A priori, le mouillement est parfait si $W_{SL} \geq W_L$.
2. $\theta=\pi$ ($\cos\theta=-1$) $\Rightarrow W_{SL} = 0$: le travail d'adhésion est nul. Le mouillement est nul.
3. $0 < \theta < \pi/2$ ($0 < \cos\theta < 1$) : (aigu) à un mouillement bon mais non parfait.
4. $\pi/2 < \theta < \pi$ ($-1 < \cos\theta < 0$) : à un mouillement mauvais mais non nul.

Exemple:

Pour le chloroforme, l'énergie inter-faciale liquide-air est de $26,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. L'énergie inter-faciale liquide-eau est de $32,3 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$. La tension superficielle (à la même Température) de l'eau est $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

1. Quelle est le travail d'adhésion chloroforme-eau ?
2. Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

Réponse :

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

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

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

3. Phénomène de capillarité

3.1. Définition : C'est le phénomène qui explique, entre autre, la montée (verticalité) des liquides, contre l'effet de la gravité, le long d'une surface du fait de leur tension superficielle. Si un tube capillaire de section petite (autour 3 mm) est plongé dans un liquide on observe les phénomènes suivants :

- ✓ **Ascension capillaire** pour le liquide mouillant ($\text{H}_2\text{O}/\text{verre}$) \Rightarrow le liquide s'élève dans le tube.
- ✓ **Dépression capillaire** pour le liquide non mouillant (Hg/verre) \Rightarrow le liquide se descend dans le tube.

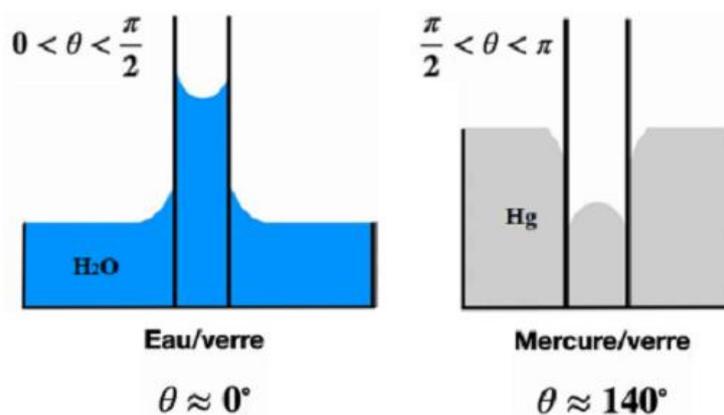


Figure .III.7. Ascension dans l'eau et dépression dans le mercure [12].

3.2. Ascension et dépression capillaire**a. Observation**

Dans un tube de verre étroit (tube à essai), 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 [5, 7, 11].

b. Démonstration :

1. Ascension capillaire (Liquide mouillant)

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 (Figure.III.8). 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).

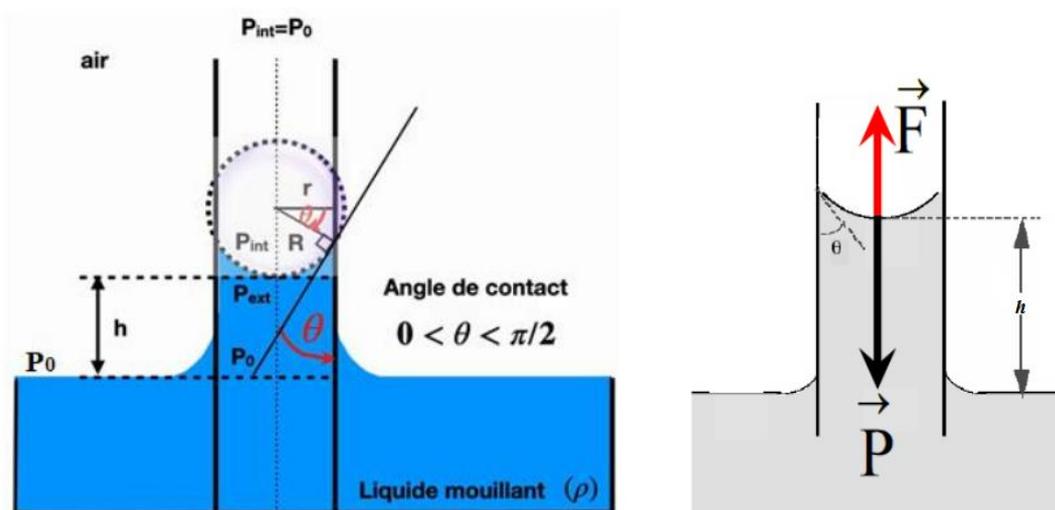


Figure. III.8. Ascension capillaire, cas d'un mouillage imparfait [12].

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 $F = 2\pi R \sigma \cos\theta$ s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube. On obtient ainsi la relation que l'on appelle **Loi de Jurin**.

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{R \cdot g \cdot \rho}$$

R : rayon intérieur du tube, ρ : masse volumique du liquide,

g : accélération de la pesanteur,

σ : tension superficielle du liquide,

θ : angle de raccordement liquide/solide,

$\cos\theta$: parce que seule la composante verticale contribue à la résultante F . Où il a utilisé la relation suivante $\cos\theta = R/r$. Selon les notions de Dans le cas du mouillage parfait, $\cos\theta = 1$.

Exemple :

Lorsqu'on introduit un tube capillaire d'un rayon intérieur $R = 2,5$ mm dans un réservoir de mercure, le niveau du mercure dans le tube se situe à 1,5 mm sous le niveau du réservoir. L'angle de contact θ verre-mercure vaut 129° et la masse volumique du mercure ρ est de $13600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Calculer la tension superficielle σ du mercure ?

2. Dépression capillaire (Liquide non mouillant)

La loi de Jurin donne h négatif, Si l'angle θ dépasse 90° . On parle alors de dépression capillaire. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants. 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 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 [5, 7]. Les forces de tension superficielle tirent le liquide vers le bas.

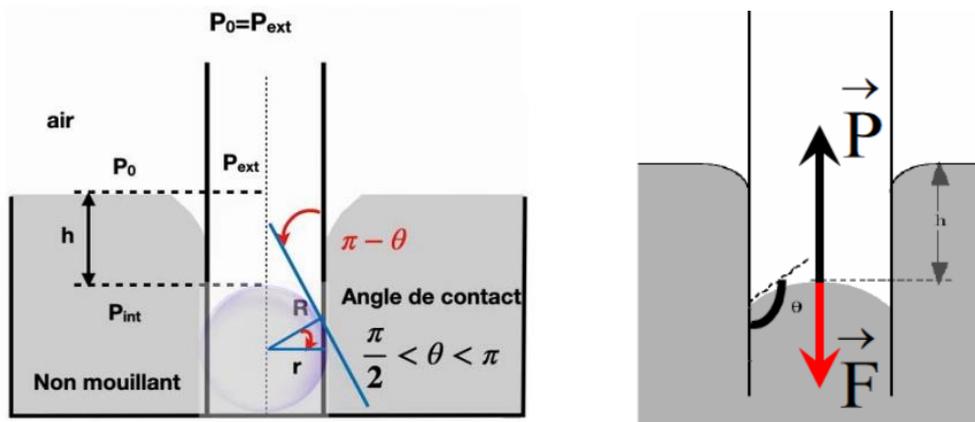


Figure.9. Dépression capillaire : Le liquide ne mouille pas le solide [12].

Exemple :

Quelle sera la hauteur h atteinte dans un tube capillaire de diamètre intérieur d , égal à 0,2 mm s'il est plongé dans du mercure propre (parfaitement non mouillant) ? Refaire le calcul dans le cas de l'eau pure (parfaitement mouillant).

Données : $\sigma_{\text{eau}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\sigma_{\text{Hg}} = 420 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g/cm}^3$ et $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Mesure de la tension superficielle

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

Partie III: Etude des interfaces liquide-liquide

1. Constante de tension inter-faciale

Par analogie à l'interface liquide-gaz, l'interface liquide A - liquide B est caractérisée par une constante de tension inter-faciale telle que:

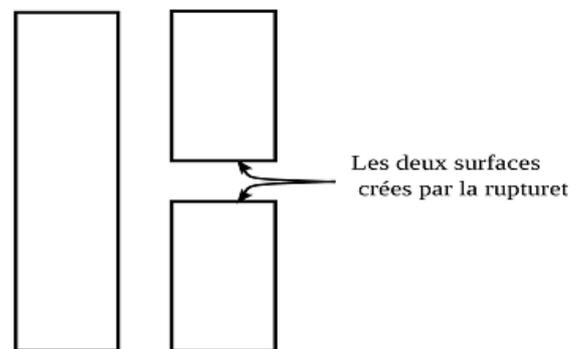
$$\sigma_{AB} = \frac{\Delta E}{\Delta S}$$

σ_{AB} : tension inter-faciale.

Cette quantité est d'autant plus grande que les liquides A et B mis en contact sont moins miscibles. Le cas $\sigma_{AB} = 0$ correspond à une miscibilité parfaite.

2. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion ($W_c = W_{Coh}$) est le travail par unité de surface nécessaire pour vaincre les forces de cohésion. Pour séparer une colonne d'un liquide de section principale S en deux colonnes, il faut fournir un travail $W = 2\sigma S$ (deux surfaces S sont nouvellement créées).

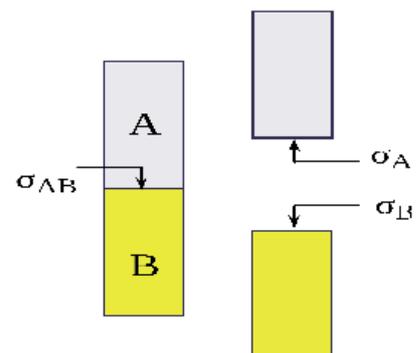


L'énergie de cohésion est donc égale à:

$$W_c = \frac{W}{S} = 2\sigma$$

3. Energie d'adhésion

L'énergie d'adhésion ($W_{adh} = W_{AB}$) est l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour séparer deux phases liquides A et B de sur une surface de $1m^2$ caractérisée par une constante de tension inter-faciale σ_{AB} . Deux surfaces de constantes superficielles σ_A et σ_B sont nouvellement créées.



L'énergie d'adhésion est donc:

$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$$

4. Etalement d'un liquide sur un autre

Soient deux liquides A et B non miscibles. Si on dépose une goutte de A sur la surface de B, deux cas possibles se présentent : soit A reste en goutte sur B ou il s'étale.

Si on se place dans la condition d'équilibre, l'équation peut s'écrire :

$$\sigma_B < \sigma_A + \sigma_{AB}$$

Dans ce cas l'étalement de A sur B est impossible car l'énergie d'adhésion des deux liquides A et B est plus basse que l'énergie de cohésion du liquide A. On désigne par

$$\lambda = W_{AB} - W_A$$

λ : le coefficient d'étalement.

Si $\lambda \geq 0$: l'étalement de A sur B est possible,

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

5. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.