

Chapitre III

Phénomène de surface



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.1).



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

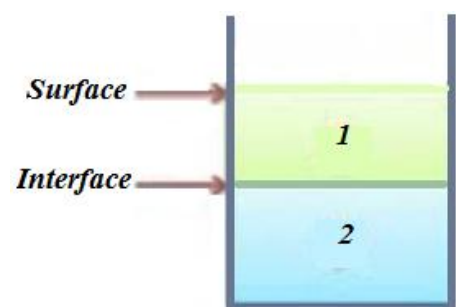
1. Définition

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.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 répartition 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.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.

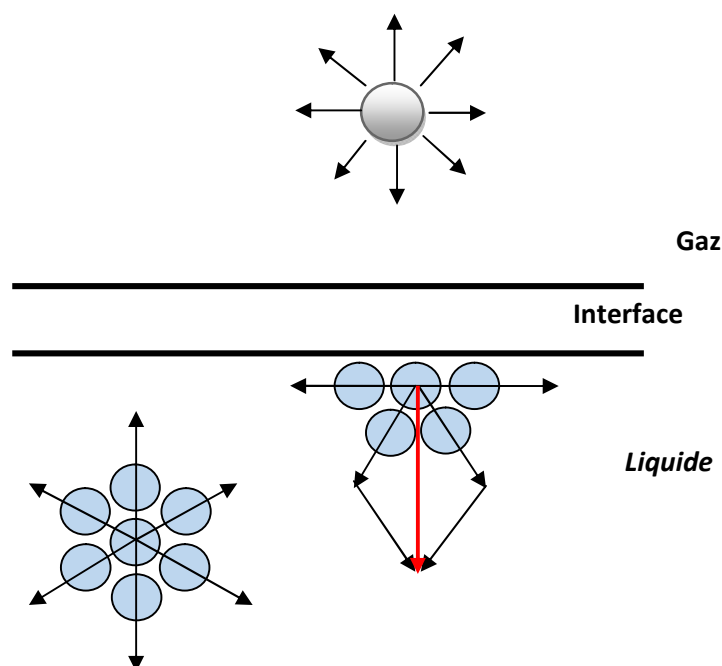


Figure.2. Schématisation de la tension superficielle.

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].

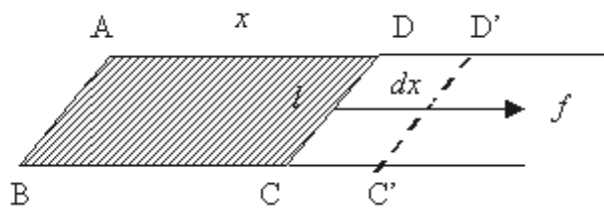


Figure.3. Schéma démontrant la relation de la tension superficielle [7].

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 dite : 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].

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

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)	$73 \cdot 10^{-3}$
Eau (à 0 °C)	$75,6 \cdot 10^{-3}$
Huile végétale	$32 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	$22 \cdot 10^{-3}$
Mercure	$480 \cdot 10^{-3}$

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

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

4.1. Les 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 gutte dans l'air) :

a. A partir des forces de pression :

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

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

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

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

P_{ext} : la pression externe.

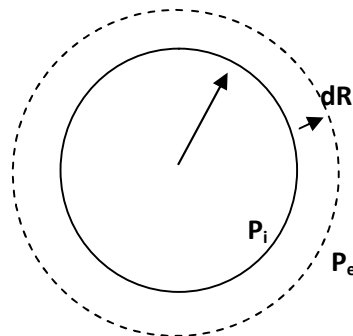


Figure.4. Bulle de gaz au sein d'un liquide

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 la loi 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].

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

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

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

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.

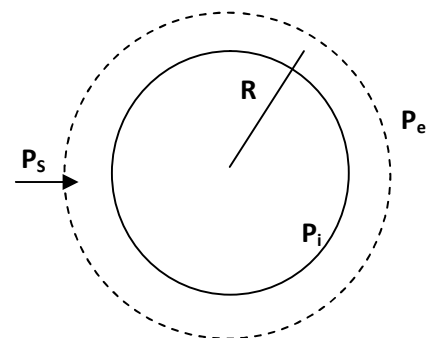


Figure .5. Bulle de savon

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 Pascal. La tension superficielle de liquide est $75.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$.

Calculer la pression absolue à l'intérieur de la bulle ?

5. Interface liquide-liquide

5. 1 Constante de tension interfaciale

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

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

σ_{AB} : tension interfaciale.

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.

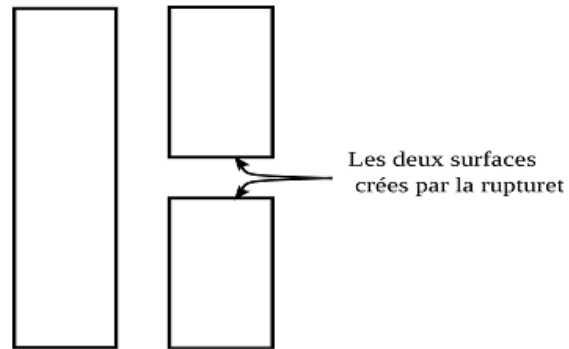
5.2 Energie de cohésion

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).

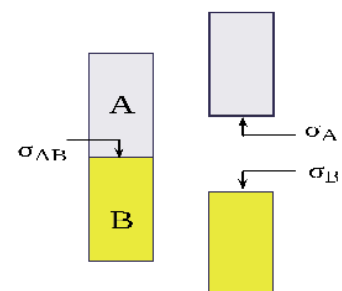
L'énergie de cohésion est donc égale à:

$$W_c = (W/S) = 2\sigma$$



5.3. 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 interfaciale σ_{AB} . Deux surfaces de constantes superficielles σ_A et σ_B sont nouvellement créées.



L'énergie d'adhésion est donc:

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

5.4 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.

6. Interface liquide-solide

6. 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 1m^2 .

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

6.2. 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)

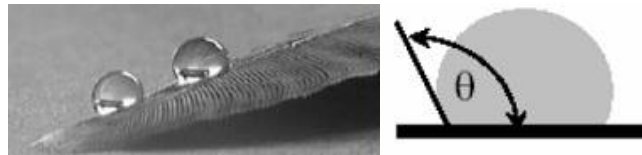
Si l'angle de contact (raccordement) $\theta = 0^\circ$, le liquide mouille parfaitement le solide (par exemple de l'eau sur du verre propre).



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 (angle entre la ligne de raccordement et la surface libre du liquide). 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 :

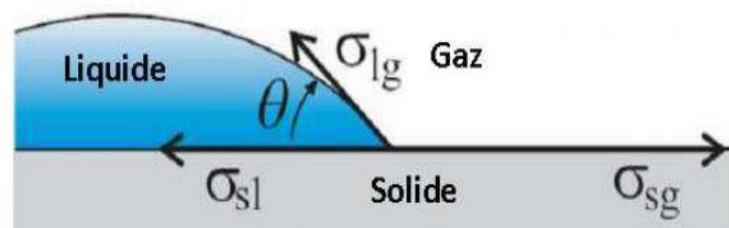


Figure.6. Schéma montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes [7].

L'équilibre de la goutte se traduit par :

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

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

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 :
$$W_{SL} = \sigma_L(1 - \cos\theta)$$

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.
4. $0 < \theta < \pi/2$ ($0 < \cos\theta < 1$) : (aigu) à un mouillement bon mais non parfait.
5. $\pi/2 < \theta < \pi$ ($-1 < \cos\theta < 0$) : à un mouillement mauvais mais non nul.

Ainsi, les phénomènes de capillarité sont liés à un équilibre entre les énergies de surface liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz (vapeur).

7. Phénomène de capillarité

7.1. 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.

7.2. 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].

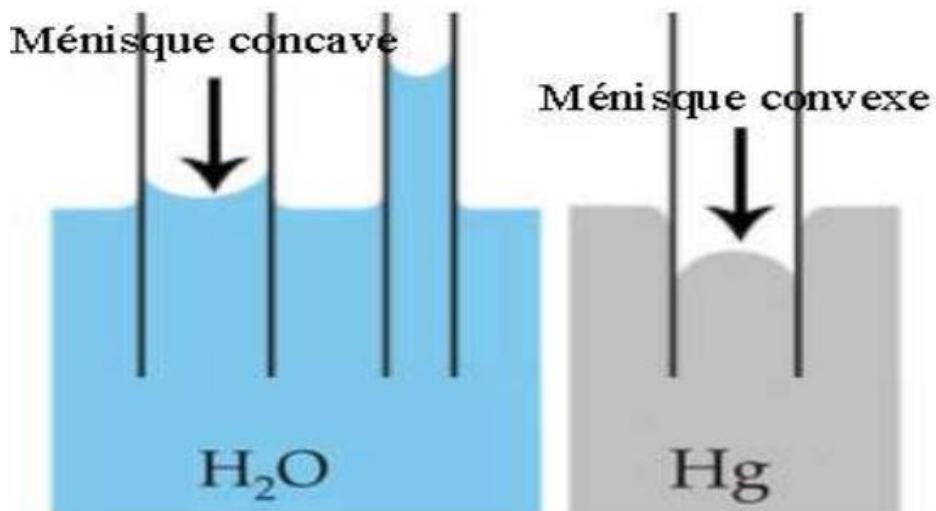


Figure.7. Ascension dans l'eau et dépression dans le mercure [12].

b. 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.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).

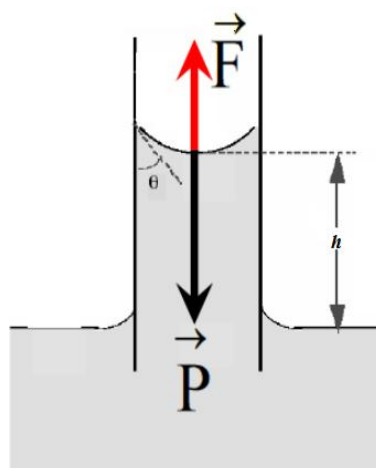


Figure.8. Ascension capillaire, cas d'un mouillage imparfait [12].

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 ?

c. 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.

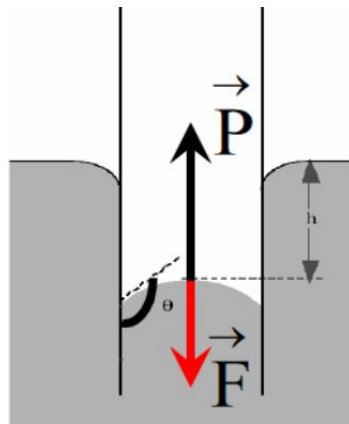


Figure.9. Dépression capillaire : Le liquide ne mouille pas le solide [12].

7.3. Applications biologiques

De nombreux colloïdes et macromolécules comprennent une partie polaire hydrophile et une autre apolaire hydrophobe. Ce sont des substances amphiphiles. En milieu aqueux, il existera donc une absorption superficielle avec orientation des molécules à l'interface et diminution de la tension interfaciale.

L'importance biologique pratique sera montrée par les exemples suivants :

6.3.1. Dans la physiologie de la digestion

Les graisses alimentaires émulsionnées (lait par exemple), forment des micelles (agrégats ou particules microniques), recouvertes par les acides biliaires. Ces acides sont fixés aux graisses par leurs pôles hydrophobes et tournent leurs pôles hydrophiles vers la solution. Cette configuration permet l'absorption intestinale de ces graisses (Figure.10).

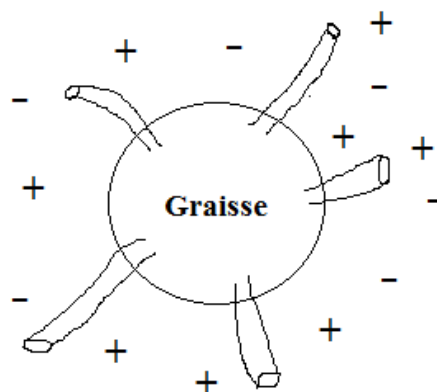


Figure.10. Gouttelette de graisse enrobée d'acide biliaire.

7.3.2. Dans la physiologie membranaire

La double couche de phospholipide est orientée de telle façon que les têtes polaires soient orientées vers les phases aqueuses (intra cytoplasmique et plasmique) et les groupements hydrophobes sont orientés les uns vers les autres [13].

7.3.3. L'appareil respiratoire

Il est bien connu que grâce à l'appareil respiratoire du corps humain qui comprend les voies aériennes et les poumons, nous pouvons absorber (inspirer) l'oxygène contenu dans l'air et éliminer (expirer) le gaz carbonique du corps. Les deux poumons qui sont situés dans le thorax et qui sont séparés par un espace appelé médiastin jouent un rôle primordial dans le rythme respiratoire. Plus précisément, la respiration se fait exactement au niveau des alvéoles pulmonaires qui se situent aux extrémités des bronchioles (Voir Figure.11), cela va permettre à l' O_2 et au CO_2 de passer à travers la membrane des alvéoles (couche de liquide) puis de passer dans les vaisseaux sanguins (artérioles).

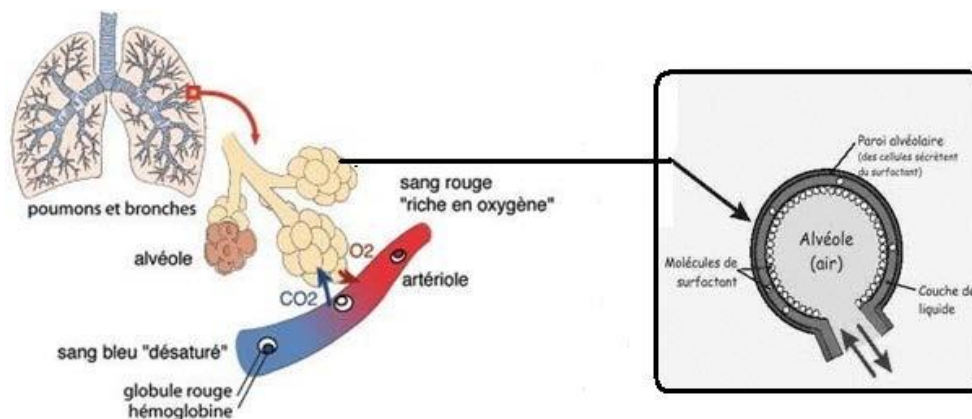


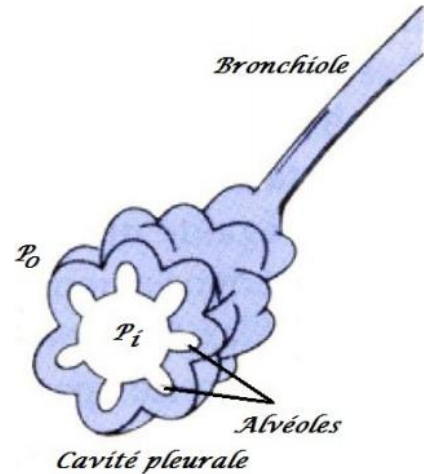
Figure.11. Alvéoles pulmonaires [7].

Ces échanges vont s'effectuer par diffusion entre l'air alvéolaire et le sang des capillaires pulmonaire. L'oxygène diffusant vers le sang et le gaz carbonique vers l'alvéole passant de la région où leur pression partielle est la plus élevée vers celle où elle est la plus basse [1,7].

La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est élevée. Pour faciliter la ventilation, des surfactants

réduisent la tension superficielle à la surface interne des alvéoles. La présence de ces surfactants réduit le travail nécessaire à la dilatation des poumons :

Lorsque l'alvéole se dilate, la 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.



P_0 : pression du liquide de la cavité pleurale

P_i : pression à l'intérieur de l'alvéole

$$(P_i - P_0) r = r \Delta p = 2\sigma$$

Expiration $\Rightarrow P_0$ augmente, Δp et r diminuent

Inspiration $\Rightarrow P_0$ diminue, Δp et r augmentent

r est le rayon d'une alvéole (supposée sphérique) \Rightarrow la tension superficielle doit être modifiée pour que l'équilibre soit conservé.

Exemple d'application :

D'après la structure des poumons du corps humain qui est schématiquement dessinée sur la figure au-dessus, chez un sujet, la surface totale des alvéoles pulmonaires lors de l'expiration est de 75 m^2 est le nombre des alvéoles est de 4.10^8 .

1. Calculer le rayon de ces alvéoles pendant l'expiration ?

Au cours de l'inspiration, le volume alvéolaire est de $4,5 \text{ l}$.

2. Quel est alors la surface alvéolaire à l'inspiration ?

Sachant que la surface alvéolaire est recouverte d'un film lipidique avec un coefficient de tension superficielle $\sigma = 2.10^{-2} \text{ N/m}$.

3. Calculer l'énergie nécessaire pour l'augmentation de la surface des alvéoles?
4. Du fait de conséquence pathologique (maladie), la tension superficielle de la surface alvéolaire est $\sigma = 5.10^{-2} \text{ N/m}$. Calculer l'énergie nécessaire à l'inspiration ?

Réponse :

1. Calcul de rayon des alvéoles durant l'expiration :

D'une part, on a:
$$S_T = N S_{A_{exp}}$$

Où S_T : représente la surface totale des alvéoles.

N : est le nombre des alvéoles.

$S_{A_{exp}}$: est la surface d'une seule alvéole.

On d'autre part, nous avons $S_{A_{exp}} = 4\pi r_{exp}^2$, Ce qui nous conduit à

$$r_{exp} = \sqrt{\frac{S_T}{4\pi N}} = \sqrt{\frac{75}{4.3,14.4.10^8}} = 0,12mm$$

2. Calcul de la surface alvéolaire au cours de l'inspiration :

Avec le même raisonnement que le cas précédent, l'expression de volume total des alvéoles

$$V_T \text{ s'écrit comme : } V_T = NV_A \Rightarrow V_A = \frac{V_T}{N} = \frac{4}{3} \pi r_{ins}^3$$

$$\text{Ce qui implique que } r_{ins} = \sqrt[3]{\frac{3V_T}{4\pi N}} = \sqrt[3]{\frac{3.4,5.10^{-3}}{4\pi.4.10^8}} = 0,14 \text{ mm.}$$

Finalement la surface alvéolaire à l'inspiration est égale à

$$S_{T_{ins}} = 4\pi N r_{ins}^2 = 4.3,14.4.10^8 . (14.10^{-5})^2 = 98,17m^2$$

3. Calcul de l'énergie nécessaire pour augmenter la surface alvéolaire : D'après la définition de l'énergie de cohésion, on peut écrire :

$$w = E_{S_f} - E_{S_i} = \sigma(S_f - S_i) = \sigma(S_{ins} - S_{exp})$$

$$\text{Application numérique : } w = 2.10^{-2} (98,17 - 75) = 0,46J$$

4. Calcul de l'énergie nécessaire à l'inspiration pour des poumons malade : Nous procédons de la même manière que la troisième question, on trouve

$$w = \sigma(S_{ins} - S_{exp}) = 5.10^{-2}(98,17 - 75) = 1,15J.$$

8. 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