

Généralités et notions sur les surfaces :

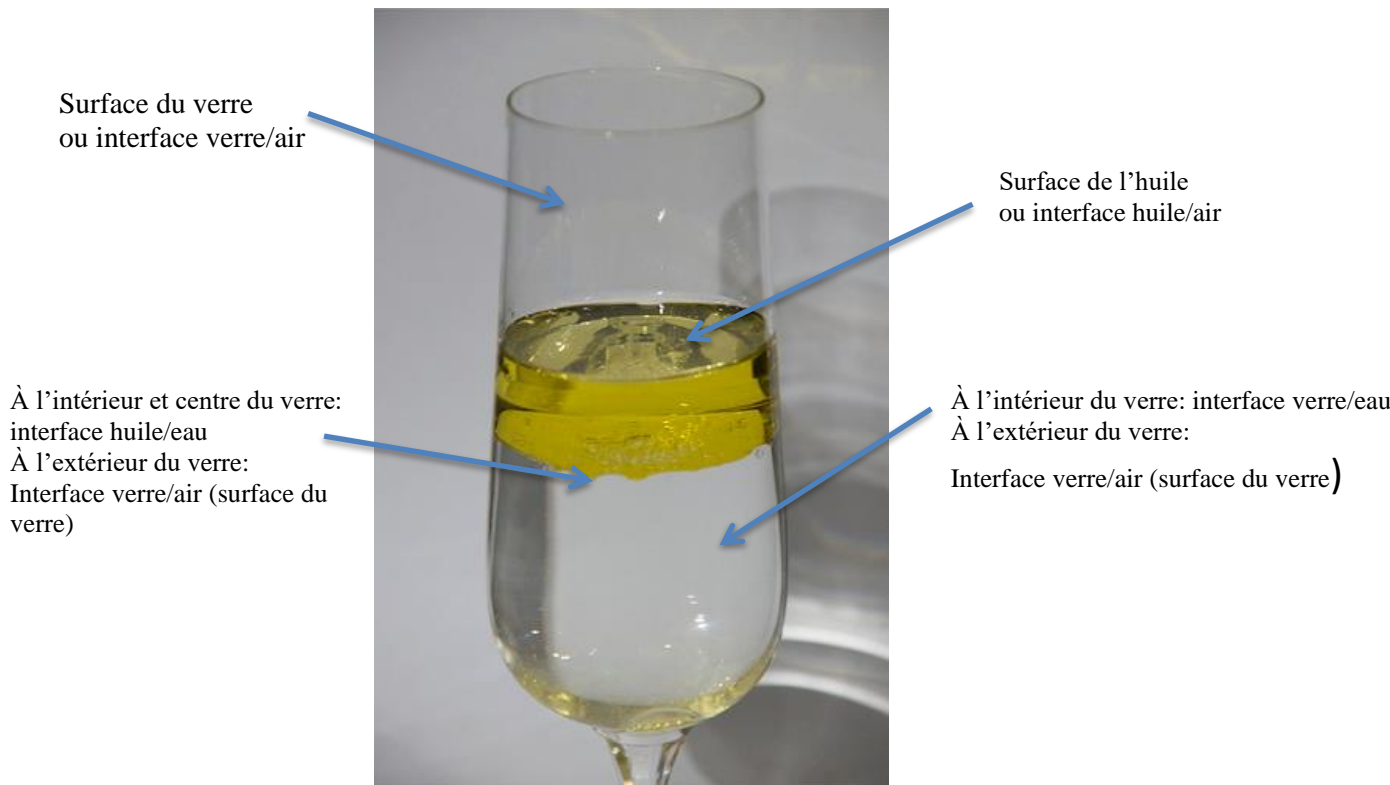
Avant de décrire les divers aspects des phénomènes de surface, on se doit de rappeler quelques notions de base qui seront utilisées tout le long de ce cours.

Tout 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.



1.1- Tension superficielle et Energie de surface

1.1.1 Mise en évidence:

Modèle de la lame mobile à 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.

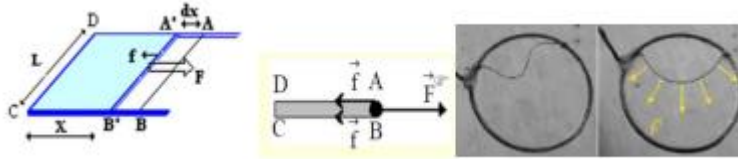


Figure 1 : Modèle de la lame mobile

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 :

$$f = \gamma \cdot L$$

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

$$F = 2f = 2\gamma \cdot L$$

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

$$\gamma = \frac{F}{2L}$$

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.

Cependant, 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.

Modèle à 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 :

$$dW_s = F \cdot dx = 2L \cdot \gamma \cdot dx = \gamma dA \quad (1)$$

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 :

$$\gamma = \frac{dW_s}{dA} \quad (2)$$

L'unité de la tension superficielle est aussi le $J.m^{-2}$, 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.**

1.1.2. 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).

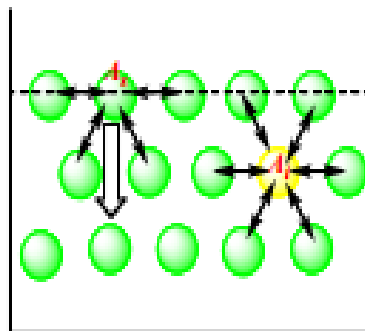


Figure 2 : Distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à sa surface et à l'intérieur d'un liquide

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 2). 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.

1.1.3. 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.

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. 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.

1.1.4 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 Ψ_c et celui des molécules à sa surface r_s et le même

$$r_c \approx r_s \approx r \quad (3)$$

- ✓ 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 :

$$E_{A,s} = \frac{Z_{As}}{2} W_{AA} \quad (4)$$

Alors que son énergie au cœur de la phase est:

$$E_{A,c} = \frac{Z_{Ac}}{2} W_{AA}$$

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:

$$E_{cœur \rightarrow surface} = \frac{1}{a_0} (E_{A,s} - E_{A,c}) = \frac{W_{AA}}{2a_0} (Z_{A,s} - Z_{A,c}) = \gamma_{lv} \quad (5)$$

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 condensé "l" en présence de sa vapeur

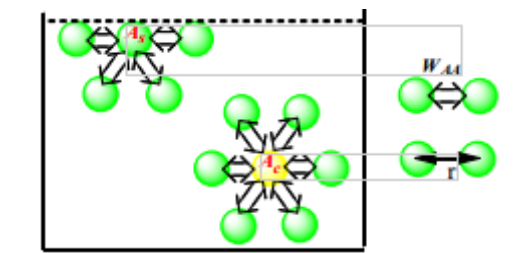


Figure 3 : L'ensemble des interactions entre deux molécules A-A à la surface et au cœur du liquide

La tension ou l'énergie de surface pour une phase condensée (solide ou liquide) est représentée par γ_{av}

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.

1.2- 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.

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 :

$$dW = -PdV + \gamma dA \tag{6}$$

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

$$dW = -PdV + \sum_i \gamma_i A_i \quad (7)$$

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

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8)$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n} = \gamma$$

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:

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9)$$

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

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

À T et P et ni constants on a alors :

$$dG = \gamma dA \quad (11)$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma \quad (12)$$

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

Tableau 1 : Tensions superficielles de quelques liquides

Liquide	γ à 20°C (mN/m)	Téb (°C)
<i>Méthanol</i>	22.6	64.5
<i>Ethanol</i>	22.8	78.2
<i>CCl₄</i>	27.0	76.8
<i>Benzène</i>	28.9	80.0
<i>Hexane</i>	18.4	69.0
<i>Octane</i>	21.7	125.6
<i>Dodécane</i>	25.4	216.2
<i>Eau</i>	72.8	100.0
<i>Alcools gras</i>	22 à 25	-
<i>Glycol</i>	46	-
<i>Glycérine</i>	63	-
<i>Sulfure de carbone</i>	33	-
<i>Diéthylenglycol</i>	49	
<i>Xylol</i>	32	
<i>Butylglycoether</i>	30	
<i>Alkylbenzol</i>	28 – 30	
<i>Butylglycol</i>	27	
<i>Butylacetate</i>	25	
<i>Butanol</i>	23	
<i>Organosiloxane</i>	~ 22	
<i>Isopropanol</i>	22	
<i>n-Octane</i>	21	
<i>Dimethylsiloxane pure</i>	21	
<i>Hexamethyldisiloxane</i>	16	

Tableau 2 : Tensions superficielles de quelques supports solides

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

II. Applications des phénomènes de surface

II.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.

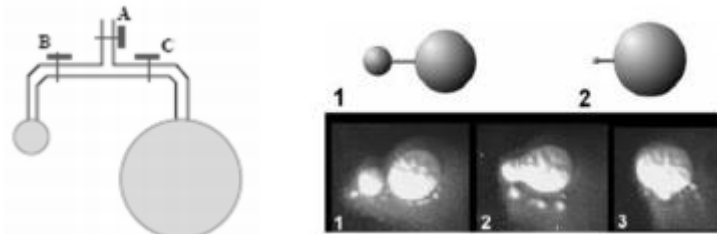


Figure 4 : L'expérience de la détente de LAPLACE la petite bulle se vide dans une grande bulle

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. 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.

II.1.1. Relation entre la différence de pression et la courbure d'une surface : Equation de YOUNG-LAPLACE :

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.

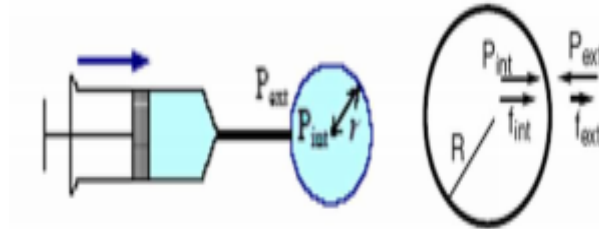


Figure 5: Différence de pression à travers l'interface de la bulle

Soit une bulle de rayon R (Figure 5), 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:

$$A_1 = 4\pi R^2 \quad (13)$$

$$A_2 = 4\pi(R + d)^2 \quad (14)$$

$$dA = A_2 - A_1 = 8\pi R dR \quad (15)$$

En remplaçant dA par sa valeur dans l'équation (11) la variation de l'énergie libre serait alors :

$$dG = 8\pi\gamma R dR \quad (16)$$

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

$$dW = \Delta P \Delta V = (P_{int} - P_{ext}) dV \quad (17)$$

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

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{4}{3}\pi R^3 \\
 V_2 &= \frac{4}{3}\pi(R + dR)^3 \\
 \Delta V &= 4\pi R^2 dR
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

En remplaçant dans l'équation (17) on obtient :

$$dW = \Delta P \Delta V = 4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR \tag{19}$$

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:

$$4\pi R^2 (P_{int} - P_{ext}) dR = 8\pi \gamma R dR \tag{20}$$

D'où l'équation de YOUNG et LAPLACE :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \tag{21}$$

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 :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R} \tag{22}$$

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 :

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.

III. Méthodes de mesures de la tension superficielle

III.1.Méthode du tube 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.

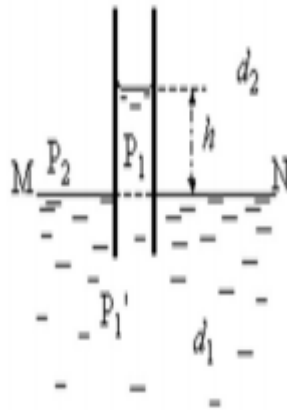


Figure 6: ascension capillaire d'un liquide dans un tube étroit.

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:

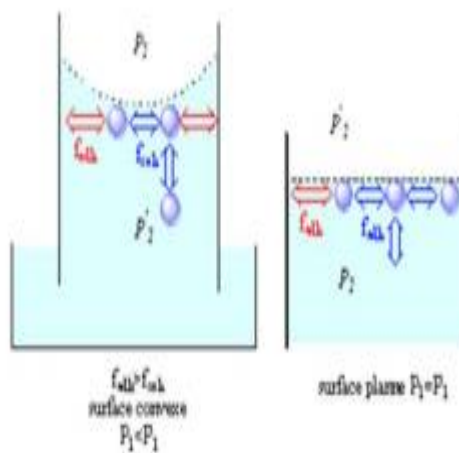


Figure 7 : Conséquence de la différence de pression de LAPLACE due à la courbure de la surface.

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.

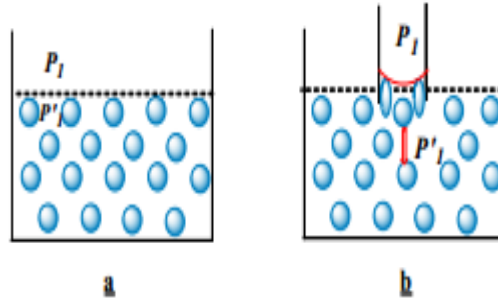


Figure 8 : a) surface plane $\Delta P = P_1 - P'_1 = 0$; b) étalement des molécules du liquide et création d'une courbure $\Delta P < 0$

- 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).

Démonstration de la loi de JURIN

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

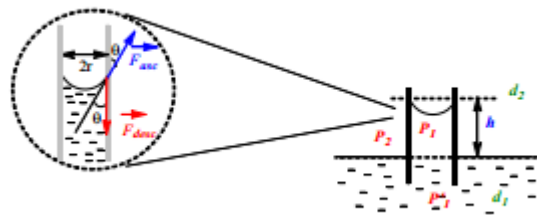


Figure 9 : représentation des forces agissantes sur l'interface verre-liquide

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

$$\gamma = \frac{f_{asc}}{c} \quad (24)$$

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

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

$$f_{asc} = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (25)$$

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 :

$$F_{desc} = mg = (d_1 - d_2) \cdot V \cdot g = (d_1 - d_2) \cdot \pi r^2 h g \quad (26)$$

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 :

$$F_{desc} = F_{asc}$$

$$F_{desc} 2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h g d \quad (27)$$

$$\gamma = \frac{r \cdot h \cdot g \cdot d}{2 \cos \theta} \quad (28)$$

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

$$\gamma = (1/2) h d g r \quad (29)$$

h est la hauteur de la montée et/ou 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 l'équation(26). La première concerne la densité du liquide d_1 donc il faut tenir compte de la densité de l'air, plus

$$P_3 - P_2 = \rho_G g h \quad (34)$$

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

$$P_3 - P_4 = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} + (\rho_G - \rho_L) g h = 0 \quad (35)$$

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

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r g \Delta \rho} \quad (36)$$

Avec :

$$\Delta \rho = \rho_L - \rho_G \quad (37)$$

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 ($\theta=180^\circ$), c'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants.

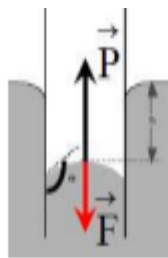


Figure 10: Dépression capillaire lorsque l'angle θ dépasse 90°

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.

III. 2. Méthodes du poids de la goutte

III.2.1. 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.

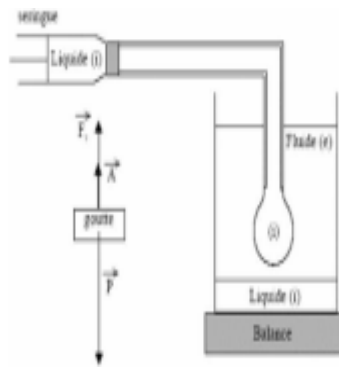


Figure 11: Montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube

Les trois forces qui s'exercent sur la goutte de volume V d'un liquide (i), immergée dans un fluide (e) sont : son poids P , la poussée d'Archimède A et la force F_γ de rappel au niveau de la ligne triple de contact entre le tube et les deux fluides due à la tension de surface $\gamma_{i,e}$ entre les fluides (i) et (e), m est la masse de la goutte,

$$2\pi r_{ext}\gamma_{ie} + mg\frac{\rho_e}{\rho_i} = mg \quad (38)$$

Où g est l'accélération de la pesanteur.

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

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i} \quad (39)$$

La différence de pression entre les deux fluides :

$$\Delta \rho = \rho_i - \rho_e$$

Un facteur de correction empirique f , dépendant uniquement du rapport $r_{ext}/V_1/3$, est tabulé dans la littérature, et permet d'écrire :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho_e}{2\pi r_{ext}\rho_i f} \quad (40)$$

Tableau 3. Facteur de correction empirique f , en fonction du rapport V/r^3

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

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

III.3. 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 :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\rho_e}{2\pi r} \varphi \quad (41)$$

φ = facteur de correction

r = rayon du tube

m = masse de la goutte

V = volume de la goutte

g = accélération due à la gravité

ρ = densité du liquide



Figure 12 : Stalagmomètre

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 : $m \cdot g = k \cdot R \cdot \gamma$

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) :

$$N = \frac{Vg\rho}{Kr\gamma} \quad (42)$$

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

$$N = \frac{Vg\rho_0}{Kr\gamma_0} \quad (43)$$

On obtient:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{N_0}{N} \quad (44)$$

Avec γ, γ_0 sont respectivement la tension superficielle du liquide et celle de l'eau, N, N_0 le nombre de gouttes du liquide et celles de l'eau

III.4. Méthode de l'anneau de du

Noüy

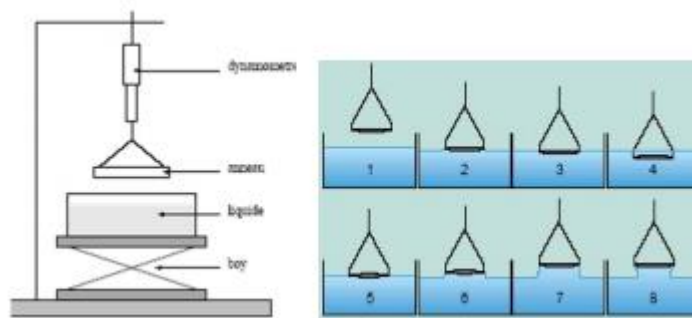


Figure 13 : Dispositif de l'anneau de Noüy

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 du liquide étudié :

$$F = P + 4\pi R\gamma \quad (45)$$

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

III.5. Méthode de traction d'une lame verticale

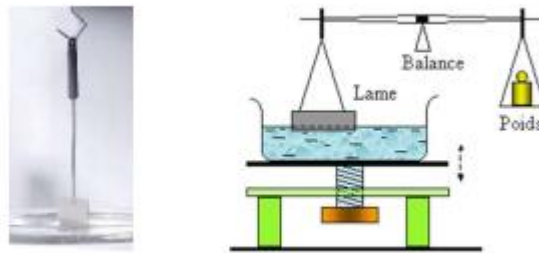


Figure 14: Dispositif de la traction de la lame verticale

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 14).

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:

$$\gamma = \frac{F}{2(L+l) \cos \theta} \beta \quad (46)$$

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

$$F_{tot} = F_{plaque} + 2\gamma \cdot (L+l) = mg \quad (47)$$

IV. 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 :

$$\gamma_T = \gamma_0 (1 - \beta.T) \quad (48)$$

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

Tableau 4. Tensions superficielles de quelques liquides purs à différentes températures

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	

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

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T_R)^{11/9} \quad (49)$$

Avec

$$T_R = T/T_c$$

γ_0 est une caractéristique du liquide considéré. Le tableau 5 donne quelques valeurs de γ , γ_0 pour certains liquides

Tableau 5. Valeurs de γ , γ_0 pour certains liquides

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

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.

$$\gamma \left(\frac{M}{d_l} \right)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (50)$$

M est la masse molaire et d_l la densité du liquide. Le premier membre de l'équation (50) est appelé l'énergie molaire de surface.

Notons que la tension de surface devient nulle lorsque $T = T_C - 6$.