LP10: Phénomènes interfaciaux

Prérequis : Ni	iveau : L2
----------------	------------

- Hydrostatique (pression, forces pressantes)
- Thermodynamique (travail)
- Electrostatique : Interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes.

Table des matières

1	Pro	oosition de plan :	2
	1.1	Généralités sur la tension de surface :	2
		1.1.1 Mise en évidence :	2
		1.1.2 Origine microscopique:	3
	1.2	Conséquence de la tension de surface :	
		1.2.1 Loi de Laplace :	4
		1.2.2 Loi de Jurin:	5
	1.3	Mesure expérimentale de la tension de surface :	6
		1.3.1 Loi de Jurin:	6
		1.3.2 Méthode par arrachement :	6
2		arques et questions	8
		Remarques:	
	2.2	Questions:	8

Bibliographie:

Physique expérimentale-optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique, M. Fruchart, P. Lidon, E. Thibierge, M. Champion, A. Le Diffon. [1]

Introduction générale de la leçon :

Tout d'abord, commençons par donner une définition de ce qu'est une interface.

Définition : Une interface est une surface de contact entre deux phases du système, une phase étant un des différents états possibles du système (par état du système on entend état de la matière par exemple).

Exemple : eau et huile deux phases (bien que dans le même état).

Lorsque des liquides en contact sont non miscibles, c'est qu'il existe des forces qui les empêchent de se mélanger sous l'effet de l'agitation thermique.

Exemple : Lorsqu'on fait une émulsion (mayonnaise, vinaigrette) on doit fournir de l'énergie au système, un travail (huile de coude) afin de répartir en petite gouttes un liquide dans l'autre. En fait on augmente la surface de contact des liquides non miscibles, c'est pour cela qu'on doit fournir de l'énergie à notre système.

On appelle ces forces interfaciales ou force de tension de surface (ou encore force capillaire si on parle des liquides).

Dans cette leçon nous allons voir l'origine de cette force, d'en comprendre les différentes implications et comment est il possible de la mesurer.

1 Proposition de plan:

1.1 Généralités sur la tension de surface :

1.1.1 Mise en évidence :

Comme on le comprend avec les émulsions, si on veut augmenter la surface de contact il faut fournir un travail, on peut donc exprimer la tension de surface γ comme :

$$\delta W = \gamma dA \tag{1}$$

où γ correspond au travail à fournir pour augmenter la surface de dA et s'exprime en J/m^2 .

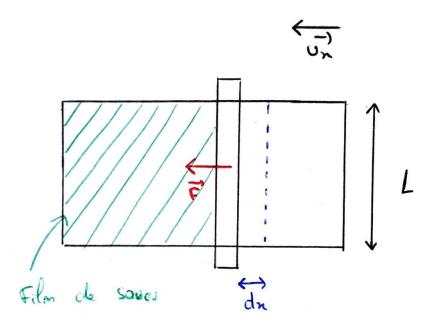
Montrer la vidéo très classique : Film de savon (il faut cliquer!)

Il s'agit de l'interface air/liquide savonneux.

On peut aussi l'interpréter en terme de force comme le montre la vidéo. Lorsqu'on perce un des films savonneux, le film restant tire à lui la barre afin de minimiser sa surface.

$$\delta W = Fdx = 2\gamma Ldx \tag{2}$$

Ici γ s'exprime en N/m.



Expliquer que le facteur 2 provient du fait qu'il y a deux interfaces air/liquide.

La tension de surface est donc le coût énergétique afin d'augmenter une surface de dA ou bien une force qu'exerce le fluide pour se rétracter, mais quelle est son origine physique?

1.1.2 Origine microscopique:

Les états liquides sont des phases condensées, les molécules interagissent entre elles de façon attractives, de telle sorte que cette énergie qu'on va appeler l'énergie de cohésion (U) est supérieure à l'énergie thermique. Lorsque ce n'est pas le cas nous n'avons pas une phase condensée : on a un gaz.

Faisons un raisonnement en ordre de grandeur afin de trouver la valeur de γ pour certains fluides :

$$\gamma = \frac{U}{2a^2} \tag{3}$$

- Énergie de cohésion U entre les molécules, réduite de moitié pour celles à la surface (U \sim k_BT_{eb} pour le cyclohexane, forces de Van der Waals).
- Taille caractéristique des molécules : a ($\sim 3 \text{ Å}$)

On sait de plus que dans l'eau ce sont surtout les liaisons H qui sont dominantes et que leur force est 3 fois supérieure à celle de VdW.

On trouve donc $\gamma_{cyclohexane} = 23$ mN/m et $\gamma_{eau} = 69$ mN/m (On peut parler des liaisons métalliques si on s'en sent le courage en donnant $\gamma_{mercure}$).

Bien insister sur le fait que le modèle est grossier, mais donne de **très** bons résultats.

Questions: Pourquoi on prend U approx kbT? Pourquoi Teb? Pourquoi utiliser Teb si on dit par la suite que si γ augmente lorsque T diminue c'est parce que U diminue? Pourquoi prendre $3\mathring{A}$ pour a? Pourquoi prendre fois 3 pour les liaisons H? J'ai plutôt un fois 4 en ODG dans la tête.

Remarque : γ dépend de T. Si T augmente γ diminue. (Énergie de cohésion plus faible). La tension de l'eau est très élevée du fait que le solvant soit polaire et des liaisons H, mais c'est une valeur asymptotique car l'eau a tendance à se poluer très rapidement (poussières à la surface).

Nous venons de mettre en évidence qu'il existe bien un phénomène aux interfaces et nous avons compris son origine microscopique. Cependant, quelles sont les implications de ce dernier?

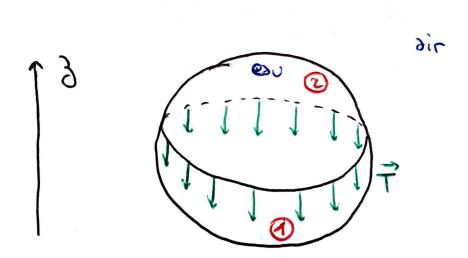
1.2 Conséquence de la tension de surface :

1.2.1 Loi de Laplace :

Les surfaces entre deux interfaces auront tendance à se courber afin de minimiser l'interface (c'est ce qui explique la forme sphérique des gouttes). Cette courbure est due à des contraintes de traction existant sur la surface, qui doivent posséder une composante non nulle sur la normale intérieure de la goutte. Pour qu'une goutte existe, il existe donc nécessairement une force qui s'exerce dans le sens opposé, afin de compenser cette force de tension de surface. Ce sont des forces de pression, et en fait il règne une pression supérieure à l'intérieur des gouttes qu'à l'extérieur.

Regardons cela avec une expérience : Loi de Laplace (il faut cliquer!)

Il faut appliquer une force pour créer une bulle : Il faut payer un coût énergétique/luter contre une force afin de créer la bulle, on s'oppose à la tension de surface. La bulle la plus grosse mange la plus petite, donc la pression dans la petite est plus importante que dans la grande. On s'attend à un lien entre pression, tension de surface et taille de la goutte.



Exprimons cette différence de pression :

On réalise un bilan des forces sur notre système que l'on considère comme Galiléen, il s'agit d'une goutte d'eau dans l'air par exemple. Si nous séparons par la pensée cette goutte en deux, il vient :

- Résultante des forces de pression extérieures : $\vec{F}_{ext} = -P_{ext}\pi R^2 \vec{U}_z$
- Résultante des forces de pression intérieures : $\vec{F}_{int} = +P_{ext}\pi R^2 \vec{U}_z$
- Résultante des forces interfaciales de 1 \rightarrow 2 : $\vec{T} = -2\pi R \gamma \vec{U}_z$

A l'équilibre, la somme des forces est nulle : $\vec{F}_{ext} + \vec{F}_{int} + \vec{T} = \vec{0}$

La loi de Laplace est :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \tag{4}$$

Attention, dans le cas de la vidéo il s'agit de bulle de savon, donc $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}.2$ car il y a deux interfaces.

Questions: Faut il généraliser à une courbure quelconque? La je fais la preuve avec les forces (niveau prépa) il existe aussi une preuve avec les potentiels thermo, laquelle est la plus pertinente?

Application:

On montre que la pression dans la petite bulle est supérieure à la pression dans la grande bulle dans la vidéo qu'on vient de voir (c'est normal, $R_g > R_p$ donc $P_g < P_p$). Ce phénomène s'appelle le **mûrissement d'Ostwald**, il traduit le fait que les émulsions sont instables. En effet les grosses gouttes vont systématiquement "manger" les petites gouttes/bulles, le système va donc revenir dans son état initial : deux phases.

Une des conséquences de ce phénomène est donc de courber les interfaces. Mais ce phénomène n'est pas présent à toutes les échelles. En effet, il existe une compétition entre la tension de surface et la gravité, c'est ce que nous allons établir en démontrant la loi de Jurin.

1.2.2 Loi de Jurin:



Lorsqu'on trempe un tube, que l'on appelle capillaire, dans de l'eau on observe la montée du liquide dans ce dernier. Ce phénomène est du à la tension de surface et s'oppose donc à la gravité.

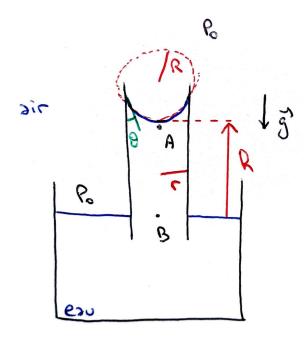
Un schéma de l'expérience serait, en imaginant une bulle d'air fictive au niveau de l'interface eau/air :

Calculons les pressions en A et en B:

• En B :

$$P_B = P_0 = P_A + \rho q h \tag{5}$$

• La loi de Laplace donne la pression en A:



$$\Delta P = P_{int}^{bulle} - P_{ext}^{bulle} = \frac{2\gamma}{R}$$

$$\Rightarrow P_0 - P_A = \frac{2\gamma}{R}$$
(6)

En exprimant R en fonction de r et de θ : $R = \frac{r}{\cos(\theta)}$

 $(6) \rightarrow (5)$ donne la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos\left(\theta\right)}{\rho gr} \tag{7}$$

Application:

Si $r = 40 \mu m$ alors h = 0.4 m!

Cette équation traduit bien la compétition entre capillarité et gravité. C'est ce phénomène de capillarité qui est à l'orgine de la montée de la sève dans les arbres.

Nous avons vu deux conséquences de la tension de surface, mais qu'en est il de sa quantification? Comment la mesurer expérimentalement?

1.3 Mesure expérimentale de la tension de surface :

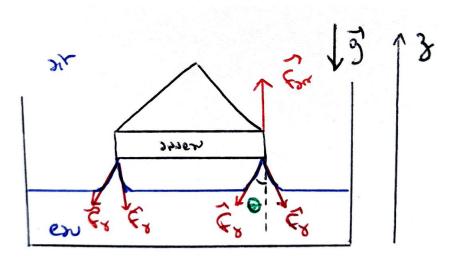
1.3.1 Loi de Jurin:

Si on trace h en fonction de $\frac{1}{r}$ on obtient une droite et on peut retrouver γ si on considère que θ est nul (vérifié expérimentalement pour l'eau).

1.3.2 Méthode par arrachement :

Lorsqu'on trempe un solide dans l'eau et qu'on essaye de le retirer, l'eau le retient. Elle s'oppose à la création d'une nouvelle interface eau/air. Une mesure de cette force nous donne directement une mesure de γ .

Un bilan des forces sur notre système donne :



- $-\vec{\Pi}$: Poussée d'Archimède (nulle à l'arrachement)
- $-\vec{P}$: Poids de l'anneau
- $\vec{F}_{\gamma}:-L\gamma\cos{(\theta)}\vec{U}_z=-L\gamma\vec{U}_z$: Force interfaciale exercée par l'eau sur le solide
- $-\vec{F}_{arr}$: Force d'arrachement mesurée au dynamomètre

A l'arrachement en projetant selon \vec{U}_z :

$$\gamma = \frac{F_{arr} - P}{2\pi R.2} \tag{8}$$

(Toujours un facteur 2 car il y a l'interface intérieure et l'interface extérieure).

Conclusion:

Finalement nous avons vu deux phénomènes interfaciaux qui prennent place au sein des fluides, leur origine (la tension de surface) et comment la mesurer expérimentalement. Si on comprend cette leçon on comprend pourquoi en chimie lors d'un titrage on il y a un ménisque dans la burette, c'est la compétition gravito-capillaire, et pourquoi il y a une goutte qui reste accrochée à la burette : Car la goutte est retenue via la tension de surface et ne tombe pas sur son propre poids (si elle se détache on crée une nouvelle interface air/liquide qui coûte de l'énergie). D'ailleurs, si on connaît la masse de la goûte on peut remonter à la tension de surface, c'est la méthode de la goutte pendante.

2 Remarques et questions

- 2.1 Remarques:
- 2.2 Questions: