Phénomènes de surfaces et tension superficielle.

1. Généralités Sur Les Phénomènes de surfaces :

Une interface est la surface de contact de deux ou plusieurs phases distinctes de la matière. Dans la photo ci-contre, l'interface est définie par la surface de contact entre les pattes de l'insecte (phase solide) avec la surface de l'eau (phase liquide).



Une goutte d'eau déposée sur une feuille d'un arbre (la rosée) est de forme sphérique alors que si l'on dépose la même goutte d'eau sur une surface métallique elles dévient plus étalée. Voir les photos ci-contre.





La tension superficielle est un phénomène physique lié aux interactions moléculaires d'un fluide au niveau d'une interface. Voir vidéo sur (YouTube https://www.youtube.com/watch?v=DZOB5GVAxJg). C'est-à-dire liées aux surfaces de séparations, ou surfaces de contacts de deux ou plusieurs phases de la matière.

Ces forces d'interactions intermoléculaires s'intensifient à l'échelle microscopique. Elles conditionnent le comportement de la phase liquide en présence d'autres phases.

Par exemples, on peut citer:

Surface de contact gaz/liquide tel que (eau-air). Surface de contact liquide/liquide tel que (huile-eau). Surface de contact solide/liquide/gaz tel que (l'air-verre-eau), etc.

2. Intérêt pratique :

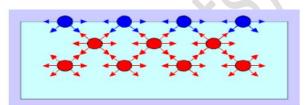
L'intérêt de l'étude du phénomène des tensions de surfaces est très important et se rencontre à l'échelle microscopique dans plusieurs domaines.

- **2.1** <u>Médecine et biologie</u>: comprendre ce phénomène, nous permet de comprendre :
 - i. Le comportement des cellules (globules rouges et blancs) dans le plasma par exemple.
 - ii. L'échange gazeux (Oxygénation), la dilatation des poumons requiert un travail considérable, car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires est très élevée.)
- **Thérapie et pharmacie.** Comprendre les produits tensioactifs. Le tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. C'est une molécule soluble dans l'eau possédant la propriété de solubiliser deux phases non miscibles et donc de permettre une interaction plus efficace entre les différentes phases (exemple des détergents). Comme application on retrouve :
 - i. Les sirops (contact liquide/solide).
 - ii. Le Charbon pour le traitement gastro-intestinal (contact gaz/solide).
- iii. Les différentes pommades (contact liquide/solide).

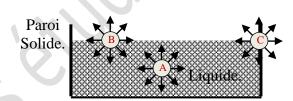
- **2.3** <u>Analyses médicales</u>. Les tensioactifs sont très utilisés pour la formulation de produits adéquat pour stabiliser les dispersions, telles que les émulsions. Ils permettent de :
 - i. Séparer des constituants des différents mélanges pour une chromatographie d'absorption par exemple.
 - ii. Détecter des éléments toxiques à l'échelle des traces.
- **2.4** <u>Industrie</u>. Les tensioactifs utilisés dans les industries cosmétiques ne doivent pas être irritants, ni sensibilisants. Ils ne doivent pas produire d'allergies et doivent minimiser les effets indésirables. On les retrouve dans :
 - ii. Les industries des cosmétiques et produit de beauté.
- iii. Les industries agro-alimentaires (sirop, additif alimentaire, yaourt, etc.)
- iv. L'industrie des peintures.

3. Origine des forces de tension de surface :

Soit un récipient contenant un liquide donné. Analysons le comportement des différentes molécules se trouvant aux différentes interfaces.



i. <u>La molécule (A)</u> se trouvant à l'intérieur du liquide est entourée de tous les côtés par d'autres molécules de même nature (molécules en rouge uniquement). Celles-ci exercent sur elle des forces d'attractions identiques, la force résultante subit par la molécule est nulle.



- ii. <u>La molécule</u> (<u>B</u>) se trouvant au niveau de l'interface (liquide-air) subit deux types d'interactions. D'un côté elle interagit avec les molécules d'air et de l'autre avec les molécules de liquide (molécules en rouges d'un côté et les molécules en bleu de l'autre). On conclut que les molécules de la surface forment une pellicule tendue qui comprime l'intérieur du liquide, et tend à leur faire prendre une forme sphérique.
- iii. <u>La molécule (C)</u> est en contact avec deux autres molécules de nature différentes, d'un côté la particule liquide interagit la molécule de gaz et de l'autre elle interagit avec la molécule solide de la paroi.

3.1 Expression de la force des tensions de surface :

La tension superficielle est définie comme étant la force existante à la surface d'un liquide, due à l'attraction des molécules qui s'opposent à la rupture de la surface.

Les forces des tensions superficielle (\vec{F}_{TS}) est la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Le <u>coefficient de tension de surface</u> (σ) est homogène au quotient d'une force par une longueur.

L'expression de l'intensité de la force des tensions de surfaces est donnée par :

$$\left| \vec{\mathbf{F}} \right|_{\mathrm{TS}} = \sigma \times l \ avec : \begin{cases} \sigma \colon constante \ des \ tensions \ de \ surface. \\ l \colon la \ longueur \ de \ contact \ de \ l'interface. \end{cases}$$

L'unité de la constante
$$(\sigma)$$
 est $: [\sigma] = \frac{[Newton]}{[m\`{e}tre]}$

3.2 Application à la molécule (C) :

3.2.1 Liquide en contact avec une paroi solide verticale :

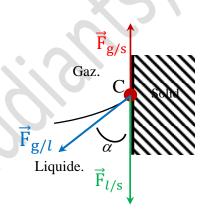
La molécule (C) se trouve juste au contact des trois phases de la matière. Elle est entourée de trois particules de natures totalement différentes. D'un côté une particule solide (la paroi solide de la cuve), de l'autre une particule gazeuse (l'air qui se trouve du côté haut), et enfin les particules de la phase liquide.

Les différentes forces qui agissent au niveau de la particule qui se trouve en ce point (C) sont :

$$\begin{cases} \vec{F}_{g/S} \text{: interaction gaz solide.} & |\vec{F}_{g/S}| = \sigma_{g/S} \times l_{contact} \\ \vec{F}_{g/l} \text{: interaction gaz liquide.} & |\vec{F}_{g/l}| = \sigma_{g/l} \times l_{contact} & \dots \text{... équation (1)} \\ \vec{F}_{l/S} \text{: interaction liquide solide.} & |\vec{F}_{l/S}| = \sigma_{l/S} \times l_{contact} \end{cases}$$

Avec : $(l_{contact})$; est la longueur de contact des trois phases.

L'équilibre est obtenu lorsque la résultante de ces trois forces est nulle (première loi de Newton).



$$\vec{F}_{g/S} + \vec{F}_{l/S} + \vec{F}_{g/l} = 0.$$

La projection de ces trois vecteurs forces sur un axe vertical orienté vers le haut donne :

$$\rightarrow \left| \vec{F}_{g/S} \right| - \left| \vec{F}_{g/l} \right| \times \cos(\alpha) - \left| \vec{F}_{l/S} \right| = 0.$$

En appliquant les relations de l'équation (1) aux différentes forces on obtient :

$$\sigma_{g/s} \times l_{g/s} - \sigma_{g/l} \times l_{g/l} \times \cos(\alpha) - \sigma_{l/s} \times l_{l/s} = 0 : avec \begin{cases} \sigma_{g/s} : cst \ des \ TS \ gaz/solide \\ l_{g/s} : long \ de \ contact \ gaz/liquide \\ \sigma_{g/l} : cst \ des \ TS \ gaz/liquide \\ l_{g/l} : long \ de \ contact \ gaz/liquide \\ \sigma_{s/l} : cst \ des \ TS \ solide/liquide \\ l_{s/l} : long \ de \ contact \ solide / gaz \end{cases}$$

Sachant que la longueur de contact $(l_{contact})$ est la même, l'expression de $cos(\alpha)$ est :

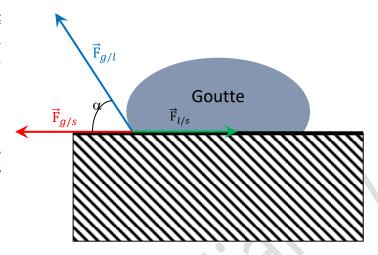
$$\sigma_{g/s} - \sigma_{g/l} \times \cos(\alpha) - \sigma_{l/s} = 0. \rightarrow \cos(\alpha) = \frac{\sigma_{g/s} - \sigma_{l/s}}{\sigma_{g/l}} \dots \dots (2)$$

3.2.2 Liquide en contact avec une paroi solide horizontale (Goutte sur une paroi solide) :

Le même phénomène est retrouvé lorsque l'on dépose une goutte d'un liquide sur une surface solide horizontal (voir le schéma ci-contre).

La projection de ces trois vecteurs forces sur un axe horizontal orienté vers la gauche donne :

$$\rightarrow |\vec{F}_{g/S}| + |\vec{F}_{g/l}| \times \cos(\alpha) - |\vec{F}_{l/S}| = 0.$$



En appliquant les relations de l'équation (1) aux différentes forces on obtient :

$$\sigma_{g/s} \times l_{g/s} + \sigma_{g/l} \times l_{g/l} \times \cos(\alpha) - \sigma_{l/s} \times l_{l/s} = 0 : avec \begin{cases} \sigma_{g/s} : cst \ desTS \ gaz/solide \\ l_{g/s} : long \ de \ contact \ gaz/solide \\ \sigma_{g/l} : cst \ des TS \ gaz/liquide \\ l_{g/l} : long \ de \ contact \ gaz/liquide \\ \sigma_{s/l} : cst \ des TS \ solide/liquide \\ l_{s/l} : long \ de \ contact \ solide / gaz \end{cases}$$

Sachant que la longueur de contact ($l_{contact}$) est la même, on déduit l'expression de $cos(\alpha)$ de cette dernière équation :

$$\sigma_{g/s} + \sigma_{g/l} \times \cos(\alpha) - \sigma_{\frac{l}{s}} = 0. \rightarrow \cos(\alpha) = \frac{\sigma_{l/s} - \sigma_{g/s}}{\sigma_{g/l}} \dots \dots (3)$$

3.2.3 Étude théorique des différents cas possible :

En analysant les équations finales (2 et 3), on déduit que trois cas de figure peuvent se présenter :

a- $\cos(\alpha) = 1$.

Des équations précédentes (2, 3) si l'angle $(\alpha = 0)$, la force d'interaction gaz-liquide se projette sur la paroi solide, qui veut dire que :

Si la paroi solide est verticale on aura :

 $(\sigma_{g/s} - \sigma_{l/s} = \sigma_{g/l})$, la différence entre l'interaction (Gas/solide) et l'interaction (liquide /solide) est égale à l'interaction (gaz/liquide). Comme résultat, la particule d'eau monte sur le support solide. La forme du ménisque formé est concave sphérique.

Si la paroi solide est horizontale on aura :

 $(\sigma_{l/s} - \sigma_{g/s} = \sigma_{g/l})$, la différence entre l'interaction (liquide/solide) et l'interaction (gaz/solide) est égale à l'interaction (gaz/liquide). La goutte d'eau s'étale sur le support solide.

La mouillabilité est parfaite dans ce premier cas.

b- $\cos(\alpha) = 0$.

De la même manière si l'angle ($\alpha = \pi/2$), la projection de la force d'interaction gaz-liquide est nulle, qui veut dire que :

Si la paroi solide est verticale on aura :

 $(\sigma_{g/s} - \sigma_{l/s} = 0)$, l'intensité de l'interaction (Gas/solide) et la même que l'intensité de l'interaction (liquide /solide) et de sens opposés. La particule d'eau ne va pas monter sur le support solide. la forme du ménisque est horizontale.

Si la paroi solide est horizontale on aura :

 $(\sigma_{l/s} - \sigma_{g/s} = 0)$, l'intensité de l'interaction (liquide/solide) et la même que l'intensité de l'interaction (gaz/solide) et de sens opposés. La goutte d'eau ne va pas s'étaler complètement sur le support solide.

Pas de mouillabilité est dans ce deuxième cas.

c- $\cos(\alpha) = -1$.

De l'équation précédente (2, 3) si l'angle $(\alpha = \pi)$, la projection de la force d'interaction gaz-liquide sur l'axe n'est pas nulle.

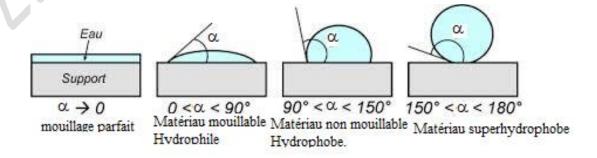
➤ Si la paroi solide est verticale on aura : l'interaction gaz/liquide qui se projette sur le support solide du côté de l'interaction (liquide/solide).

 $(\sigma_{l/s} - \sigma_{g/s} = \sigma_{g/l})$, la différence entre l'interaction (liquide/solide) et l'interaction (gaz/solide) est égale en intensité à l'interaction (Gas/liquide). Comme résultat on aura la particule d'eau ne va pas monter sur le support solide, mais elle descend. La forme du ménisque est convexe sphèrique.

Si la paroi solide est horizontale on aura: l'interaction gaz/liquide se projette sur le support solide du côté de l'interaction (gaz/solide(.

 $(\sigma_{l/s} - \sigma_{g/s} = \sigma_{g/l})$, la différence entre l'interaction (liquide/solide) et l'interaction (gaz/solide) est égale en intensité à l'interaction Gas/liquide. La forme de la goutte déposée sur le support solide est sphérique. La goutte d'eau ne va pas s'étaler sur le support solide, sa forme est sphèrique.

Pas de mouillabilité est dans ce cas aussi.



3.3 Travail des forces d'interaction interfaciales :

Le travail des forces d'interactions est donné par l'expression :

$$\Delta(w) = F_i \times \Delta(x)$$
 avec; $\begin{cases} F_i : force \ de \ tension \ de \ surface \\ \Delta x : le \ déplacement \ subit \ par \ la \ particule. \end{cases}$

Si l'on remplace l'expression de la force dans celle du travail on retrouve :

$$\Delta(w) = \sigma \times l \times \Delta(x) = \sigma \times \Delta S \text{ avec } \begin{cases} l \times \Delta x = \Delta S \\ \Delta S : la \text{ surface de contact.} \end{cases}$$

Le travail est assimilable à une énergie de surface, on le définit par :

$$\Delta(w) = \sigma \times \Delta S \begin{cases} \sigma : coefficient de tension superficielle \\ \Delta S : surface de contact de l'interface. \end{cases}$$

3.4 Énergie d'adhésion et énergie de cohésion.

3.4.1 Énergie de cohésion.

L'énergie de cohésion est définie comme étant le travail nécessaire qu'il faut fournir pour rompre une colonne d'un même liquide d'une section unité ($\Delta S = 1 \ cm^2$) pour faire apparaître deux interfaces (air-liquide) de surface unité. Elle est notée (W_C), son expression est :

$$W_c = 2 \times \sigma \times S$$

3.1.1 <u>Énergie d'adhésion.</u>

L'énergie d'adhésion est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour séparer deux phases différentes (liquide-solide, liquide-gaz ou liquide-liquide) de surface unité ($S = 1 \text{ cm}^2$). C'està-dire pour créer une interface de surface unité. Elle est notée (W_a) est définie par :

$$\mathbf{W_a} = (\mathbf{\sigma_l} + \mathbf{\sigma_s} - \mathbf{\sigma_{l/s}}) \times \mathbf{S} \begin{cases} \sigma_l : tension \ de \ surface \ liquide. \\ \sigma_S : tension \ de \ surface \ solide. \\ \sigma_{l/S} : tension \ de \ surface \ liquide/solide. \end{cases}$$

4. Application:

4.1 Agents tensioactifs:

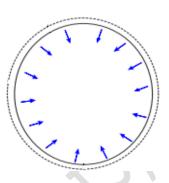
Les agents tensioactifs <u>abaissent la valeur de (σ) des liquides</u> dans lesquels ils sont ajoutés et les rendent <u>mouillants, moussants, détergents, émulsifiants etc...</u>

Si l'énergie de surface entre un solide et le liquide est importante, le liquide reste sous forme de gouttelettes, certains tissus laissent glisser l'eau. Si l'on ajoute un agent tensioactif, l'énergie de surface diminue, la goutte s'étale et peut pénétrer dans le tissu (phénomène de mouillabilité).

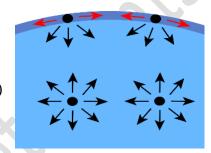
<u>Les émulsifiants sont des tensioactifs</u>, par exemple pour garder l'huile d'une vinaigrette sous forme de petites gouttelettes, ou émulsion, il faut diminuer la tension superficielle afin que le gain d'énergie de surface lorsque deux gouttes se réunissent soit faible. <u>Les tensioactifs permettent de stabiliser les gouttelettes</u>.

4.2 Surpression dans les gouttes :

Soit une goutte sphérique de rayon (r), les forces de tension superficielle, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression (P_{int}) dans la goutte est donc supérieure à celle du milieu extérieur (P_{ext}) . Cette compression est d'autant plus grande que les forces superficielles sont grande (constante (σ) est élevée).



La loi de Laplace permet de calculer la différence de pression (ΔP) entre le milieu intérieur et le milieu extérieur de la goutte.



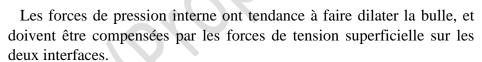
 $\{\Delta P=P_{int}-P_{ext}\}$, son expression est donnée par :

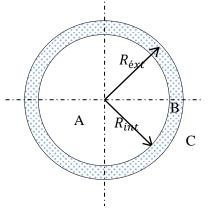
$$\Delta P = \frac{2 \times \sigma}{r} \begin{cases} \sigma : const \ des \ TS. \\ r : rayon \ de \ la \ goutte. \end{cases}$$

La variation de pression augmente lorsque le rayon de la goutte diminue.

4.3 Surpression dans les bulles :

Une bulle est formée d'une membrane comportant deux surfaces (interne et externe) supposées de même rayon (r), chacune d'elles étant le siège d'une tension superficielle.





Les points (A), (B) et (C) sont respectivement le milieu intérieur de la bulle, la couche superficielle est le milieu extérieur.

Sachant que les deux rayons sont très proches $(r_{int} \cong r_{ext} \cong r)$ on déduit de la loi de Laplace appliquée à la bulle que :

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

La variation de pression augmente aussi, lorsque le rayon de la bulle diminue.

4.4 Application médicale :

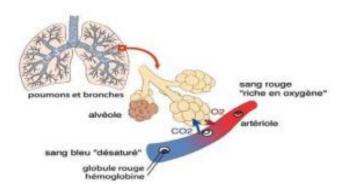
4.4.1 <u>La Respiration chez les êtres vivants :</u>

Le poumon humain présente une structure complexe. Il contient de très nombreux vaisseaux capillaires, qui constituent un réseau d'une longueur totale de 2400 kilomètres! Il est muni aussi de minuscules structures (les alvéoles pulmonaires), qui sont de véritables petits sacs microscopiques regroupés en amas (sacs alvéolaires). Au niveau de ces sacs passent des capillaires sanguins, et qui sont le lieu des échanges gazeux respiratoires.

Chaque poumon contient plus de 350 millions de ces alvéoles pulmonaires, totalisant une surface approximative de 100 mètres carrés. La dilatation des poumons requiert un travail considérable car la tension superficielle qui colle les membranes alvéolaires et qui les attire est très élevée.

Pour faciliter l'échange gazeux, 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. La réduction de la tension superficielle facilite l'expansion des alvéoles à l'inspiration et les maintient ouvertes pendant l'expiration.



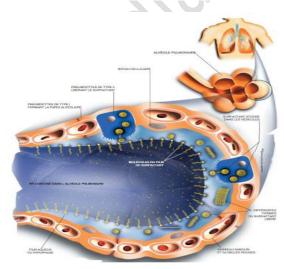


Fig 3.8 Schéma montrant le rôle principal des surfactants sur la respiration [10

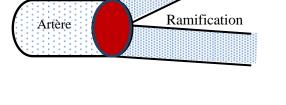
Lorsque l'alvéole se dilate, la concentration des surfactants par unité de surface diminue, la tension superficielle augmente. La résistance à la dilatation augmente et protège donc les alvéoles contre l'éclatement.

4.4.2 Embolies capillaires :

L'embolie est l'obstruction plus ou moins complète d'une artère, ou une de ses branches, le plus souvent par un caillot sanguin ou un gaz. C'est une urgence médicale qui peut parfois être mortelle.

Obstacle

L'embolie capillaire gazeuse survient à la suite d'une variation brusque de la pression qui s'exerce sur l'organisme humain (remontée brusque d'un plongeur d'une grande profondeur, scaphandre). Elle peut apparaitre aussi lors d'une injection accidentelle de gaz dans une veine.



On peut avoir aussi une obstruction par un caillot sanguin, qui s'est formé dans une veine profonde de la jambe et qui a migré dans la circulation sanguine pour atteindre d'abord le cœur, puis l'artère pulmonaire et/ou mêmes les capillaires cérébraux.

Dans la vaste majorité des cas, une embolie diagnostiquée et traitée à temps ne met pas en danger la vie du patient.

Les formes de ces obstacles sont approximativement sphériques (gaz, ou caillot sanguin) et sont susceptibles de bloquer la circulation sanguine au niveau des ramifications (capillaires).

La variation de pression entre le sang qui circule dans la veine et l'intérieur de l'obstacle est donnée par la loi de Laplace:

$$P_{int} > P_{ext} \begin{cases} P_{int} : la \ pression \ `al' interieur \ de \ l'obstacle. \end{cases} \\ P_{ext} : la \ pression \ `al' exterieur \ de \ l'obstacle. \end{cases} \\ P_{int} - P_{ext} = \frac{2 \times \sigma}{r} \\ \\ La \ variation \ de \ pression \ entre \ les \ deux \ milieux \ est \ inversement \ proportionnelle \ au \ rayon \ de \end{cases}$$

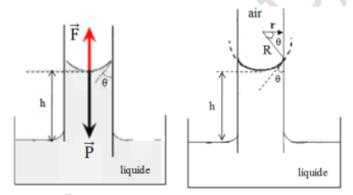
l'obstacle.

4.4.3 Capillarité ; Loi de Jurin.

L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour

du ménisque. La résultante $|\vec{F}|$ de ces forces équilibre le poids P du liquide soulevé. L'élévation du liquide dans le compense différence la pression entre les deux côtés de la paroi. (Loi de Laplace).

À l'équilibre le poids du cylindre formé par le liquide est égal à la force résultante de toutes les forces de tension de surface.



$$|\vec{P}| = |\vec{F}_{TS}| \begin{cases} \vec{P} : \text{le poids de la colonne d'eau dans le tube.} \\ \vec{F}_{TS} : \text{la force résultante des tensions de surface.} \end{cases}$$

Le poids:
$$|\vec{P}| = m \times g = \rho \times V \times g = \rho \times \pi \times R^2 \times h \times g$$

Les forces de tension de surfaces: $|\vec{F}_{TS}| = \sigma \times \cos(\alpha) \times l = \sigma \times \cos(\alpha) \times 2 \times \pi \times R$

L'expression de la loi de Jurin est donnée par l'équilibre des deux forces :

$$\rho \times \pi \times R^{2} \times h \times g = \sigma \times \cos(\alpha) \times 2 \times \pi \times R$$

$$\rightarrow \mathbf{h} = \frac{2 \times \sigma \times \cos(\alpha)}{\rho \times g \times R}$$

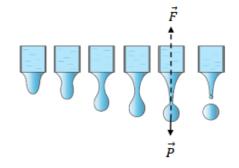
5. Mesure de la tension de surface :

Plusieurs techniques permettent de mesurer la valeur de la constante des tensions de surfaces (σ) .

5.1 Stalagmométrie (méthode de la goutte) :

Le procédé consiste à former des gouttes du liquide au bout d'un capillaire de rayon (r), en recueillant le liquide dont on mesure le poids; si l'on connait le nombre de gouttes, on en déduit le volume ou le poids d'une goutte.

Une première approximation consiste à admettre que la goutte se détache aussitôt que son poids n'est plus équilibré par la force de tension superficielle qui s'exerce le long de la périphérie extérieure de l'extrémité de la pipette (Figure ci-contre).



Au moment où la goutte tombe, son poids (P) est équilibré par la force de tension superficielle (F). On a donc:

$$P = m \times g = 2 \times \pi \times r \times \sigma \rightarrow \frac{\sigma}{2 \times \pi \times r}$$

5.2 Méthode de l'arrachement de l'anneau :

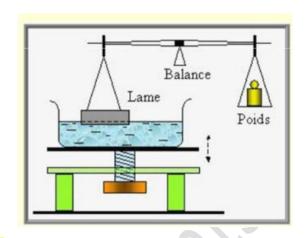
On installe sur une extrémité d'un fléau de balance une lame métallique de longueur (L) dont on connait la masse. Une fois l'équilibre atteint, la lame étant en contact direct avec le liquide voir le schéma ci-contre.

Au moment où il y a contact on fait descendre lentement le bac avec une vice de contrôle de hauteur, une force de tension de surface (F) se développe au niveau du contact lame-liquide. On équilibre le système avec un poids (P).

Le poids qui correspond au moment de l'arrachement permet de mesurer la constante de tension de surface (σ) .

$$P = F \rightarrow m \times g = 2 \times L \times \sigma$$

$$\to \sigma = \frac{m \times g}{2 \times L}$$



5.3 Montée capillaire :

On peut utiliser la loi de Jurin démontrée précédemment pour déterminer la constante des tensions de surfaces

. Il suffit de mesurer la hauteur d'ascension (h) du liquide dans le tube capillaire de rayon (r) connu et de déduire facilement la constante (σ) par :

$$\rightarrow \sigma = \frac{\rho \times g \times R \times h}{2 \times \cos(\alpha)}$$

