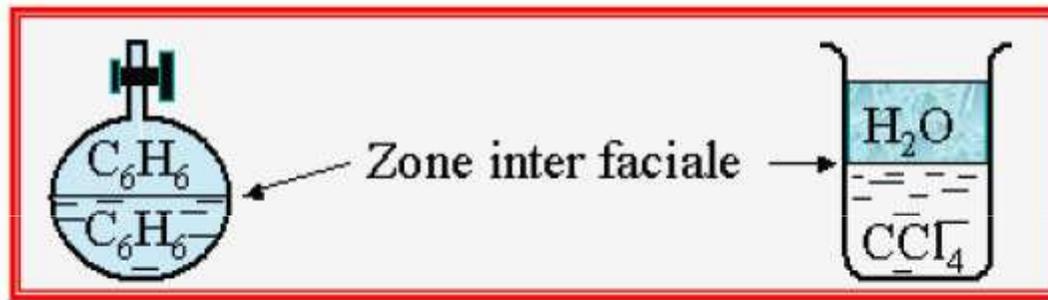


PHENOMENES DE SURFACE
PHENOMENES AUX INTERFACES
TENSION SUPERFICIELLE DES
LIQUIDES

interface : surface de séparation entre:

- deux états de la matière (deux phases d'un même corps pur)
- des composés différents non miscibles.



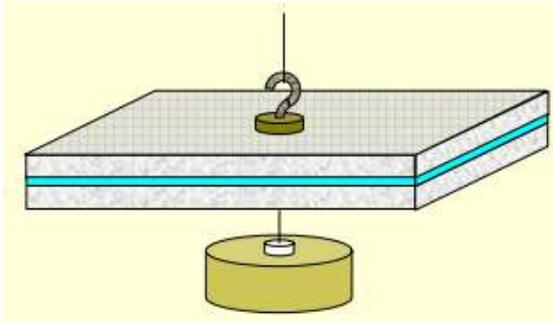
Exemples d'interface entre deux phases homogènes.

Les phénomènes aux interfaces sont très importants dans de nombreux domaines d'activité, et en particulier en biologie, en physiologie et donc en pharmacie.

Ils interviennent dans les phénomènes d'étalement et donc d'échanges transmembranaires mais aussi dans les phénomènes de cohésion, d'adhérence, de collage etc...

I- Observations de mise en évidence des phénomènes de tension interfaciale.

Les phénomènes de surface



Deux plaques de verre entre lesquelles on a déposé un mince film d'eau semblent collées l'une à l'autre.

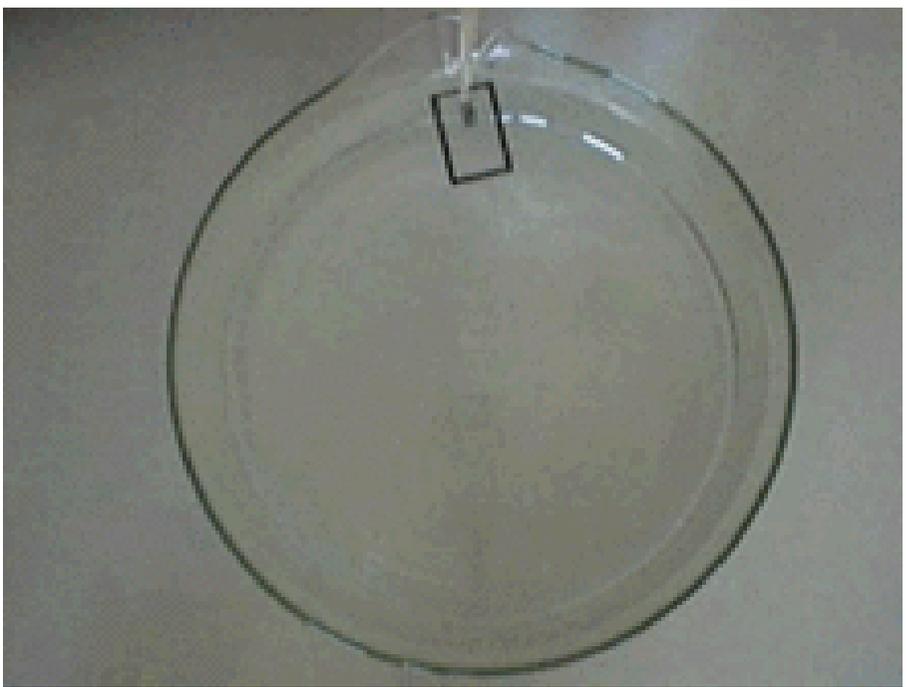
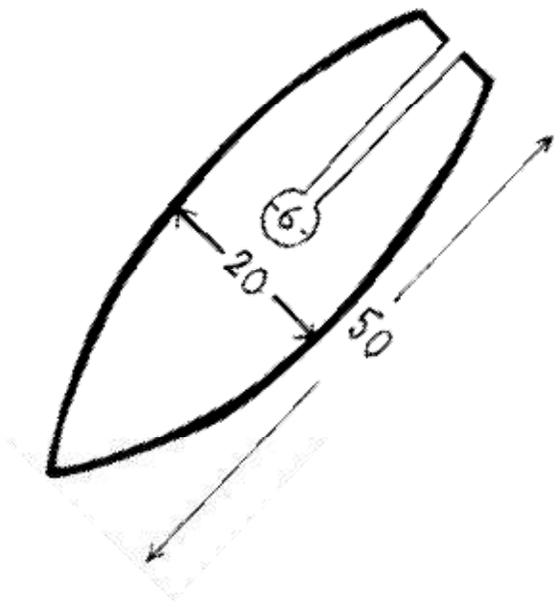
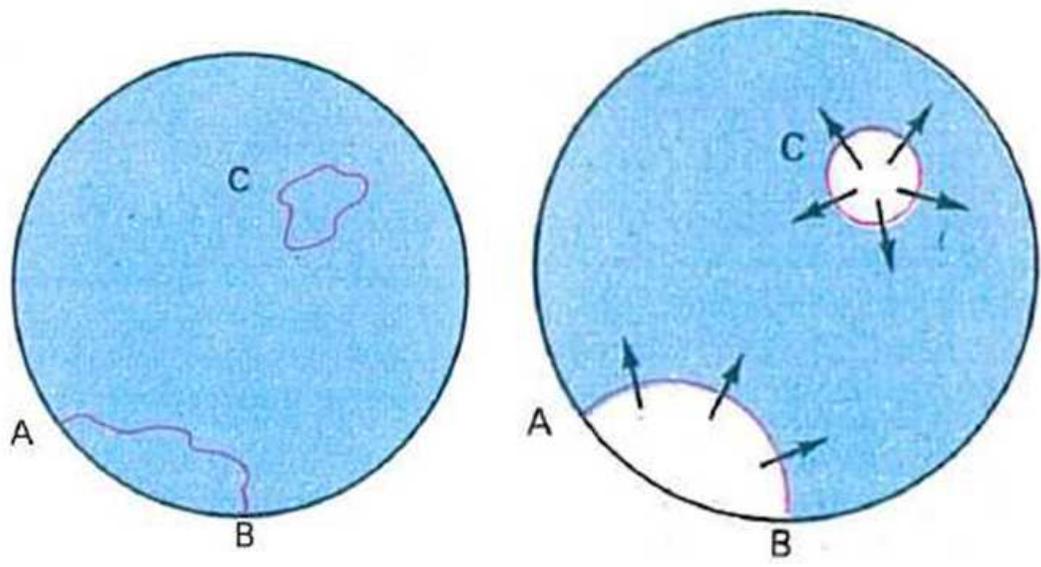
La plaque inférieure peut supporter une masse de plusieurs centaines de grammes avant de tomber.

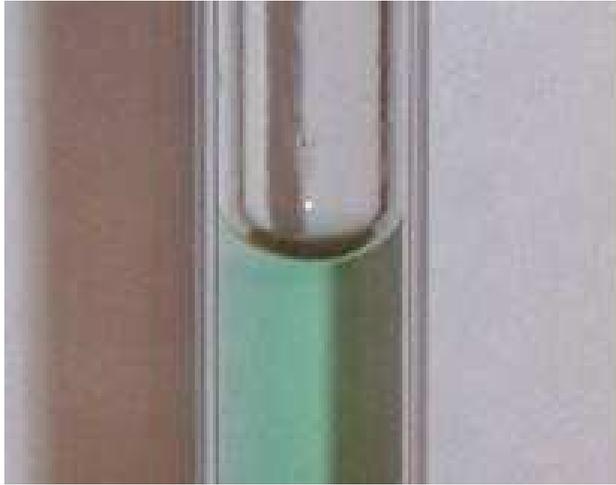


Certains insectes sont capables de se déplacer sur l'eau.



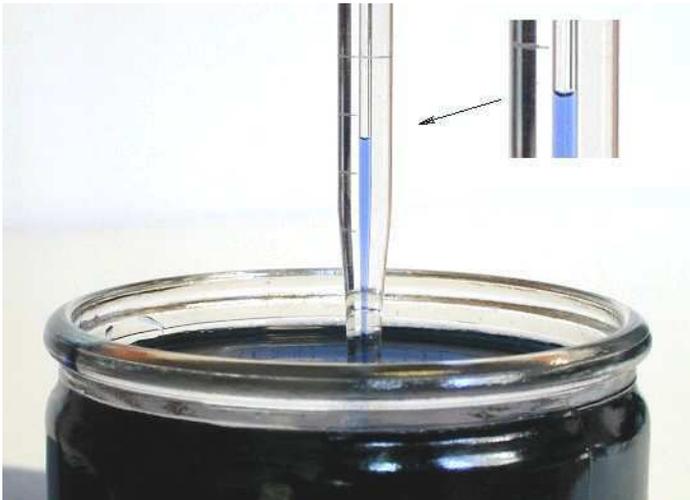
Un autre exemple est celui du canard dont les plumes restent sèches même après avoir nagé sous l'eau.





Dans un tube, la surface libre de l'eau forme un ménisque près des bords.

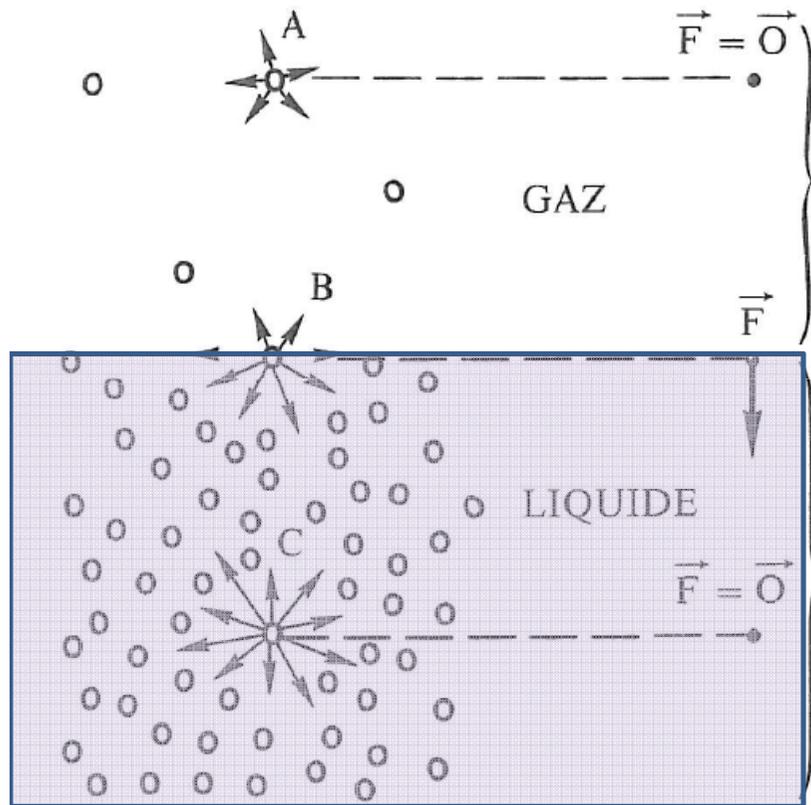
Les phénomènes capillaires



dans les tubes de très petit diamètre (capillaires) les liquides semblent « aspirés »

II-Tension Superficielle des liquides

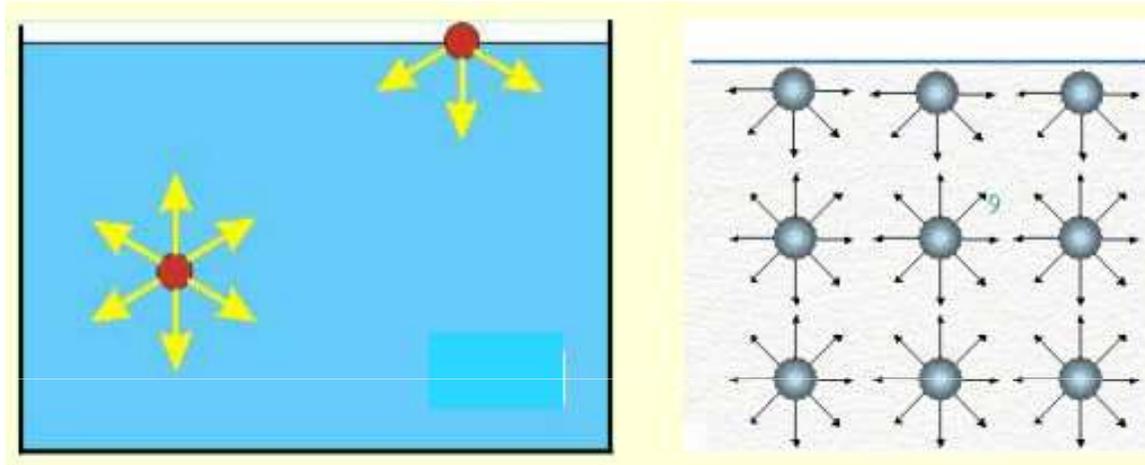
Les phénomènes observés précédemment sont dus à l'existence de forces existant à la surface libre du liquide



à la surface libre du liquide en équilibre avec sa vapeur, il y a rupture de symétrie; les forces d'interactions dans la phase vapeur sont beaucoup plus faibles que dans la phase liquide.

Soit une particule de fluide immobile, à l'équilibre au sein du liquide: la résultante des forces est nulle, par raison de symétrie

Les forces de cohésion étant beaucoup plus faibles dans la phase gazeuse que dans la phase liquide, les molécules situées à la surface libre sont soumises à une force d'attraction de la part des molécules de la phase liquide qui tend à les enfoncer au sein du liquide.



A l'équilibre, la surface libre d'un liquide, l'interface liquide-vapeur est assimilable à une membrane soumise à des forces de tension dites **forces de tension de surface, forces de tension superficielle** ou encore **forces de tension interfaciale**

La couche superficielle d'un liquide est soumise à une force qui tend à *réduire* cette surface: : on parle de force de tension superficielle.

pourquoi les gouttes d'eau (ou de whisky) sont-elles sphériques ?

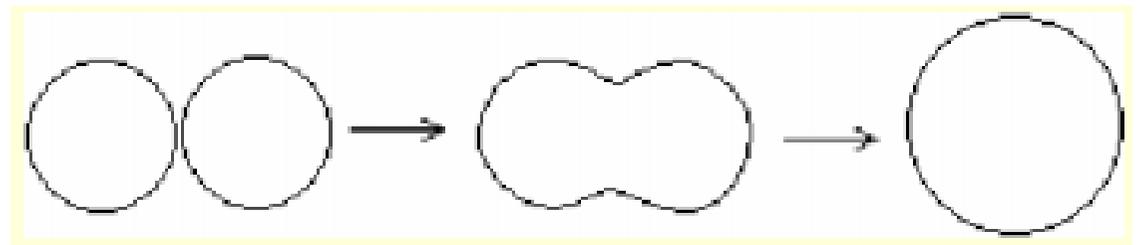


Parce que, pour un volume de liquide donné, la sphère correspond à la surface minimale

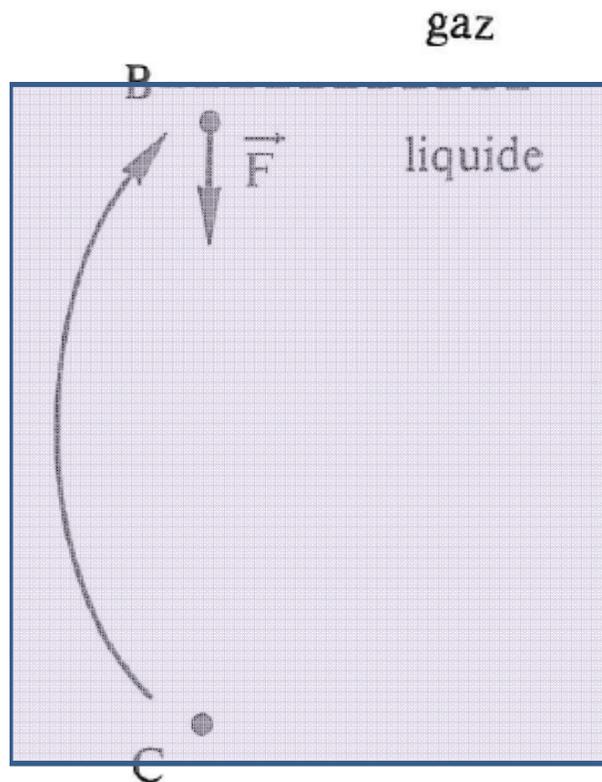
pourquoi, lorsqu'on rapproche deux gouttes d'eau, celles-ci se fondent-elles en une seule ?

2 sphères de volume $V/2$
ont une aire plus grande
qu' 1 sphère de volume V .

Si les 2 gouttelettes se
rencontrent, elles ont donc tendance
à fusionner pour minimiser leur surface.



Si sans modifier la quantité totale de liquide (sans ajouter de molécules, c'est à dire en opérant à volume constant), on veut augmenter la surface, c'est à dire, faire passer des molécules de l'intérieur du liquide, à la surface, **il faudra dépenser du travail contre les forces de cohésion c'est à dire fournir de l'énergie.**



Si la surface libre du liquide est S , pour augmenter cette surface de dS , il faut fournir un travail dW , proportionnel à l'augmentation de surface

$$dW = \sigma \cdot dS$$

σ coefficient de proportionnalité = **la tension superficielle** du liquide en équilibre avec sa vapeur

Entre deux liquides non miscibles (1) et (2), $\sigma_{1,2}$ = **tension inter faciale** entre les liquides (1) et (2).

σ = **tension inter faciale solide-liquide** pour une interface entre un liquide et un solide

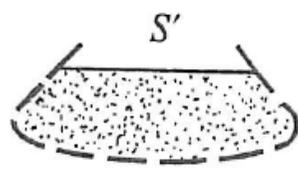
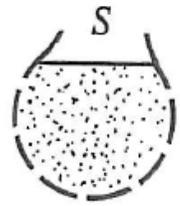
si on passe d'un état initial de surface S_1 à un état final de surface S_2 , l'énergie de tension superficielle (énergie de surface) échangée, s'écrit:

$$\Delta W = W_2 - W_1 = \int_1^2 dW = \sigma \cdot \int_1^2 dS = \sigma \cdot \Delta S = \sigma \cdot S_2 - \sigma \cdot S_1 = \Delta E_s$$

L'énergie superficielle E_s est la quantité d'énergie que possède le liquide du fait de l'existence de la surface libre S :

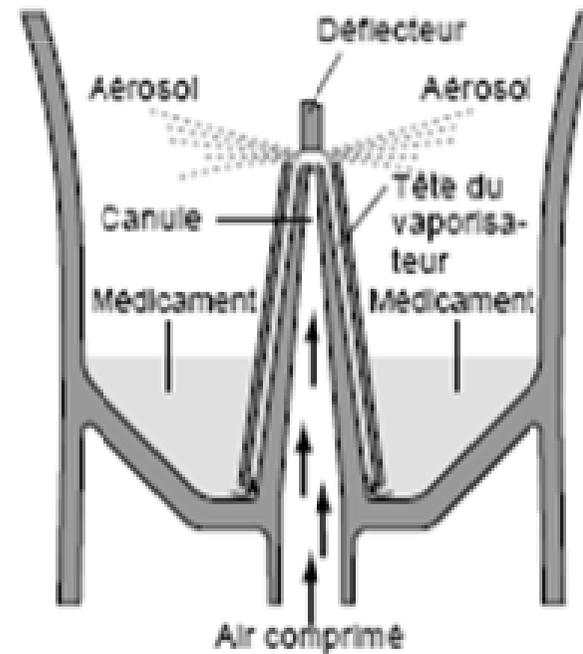
$$E_s = \sigma \cdot S$$

$$\Delta W = \Delta E_s = \sigma \cdot \Delta S$$



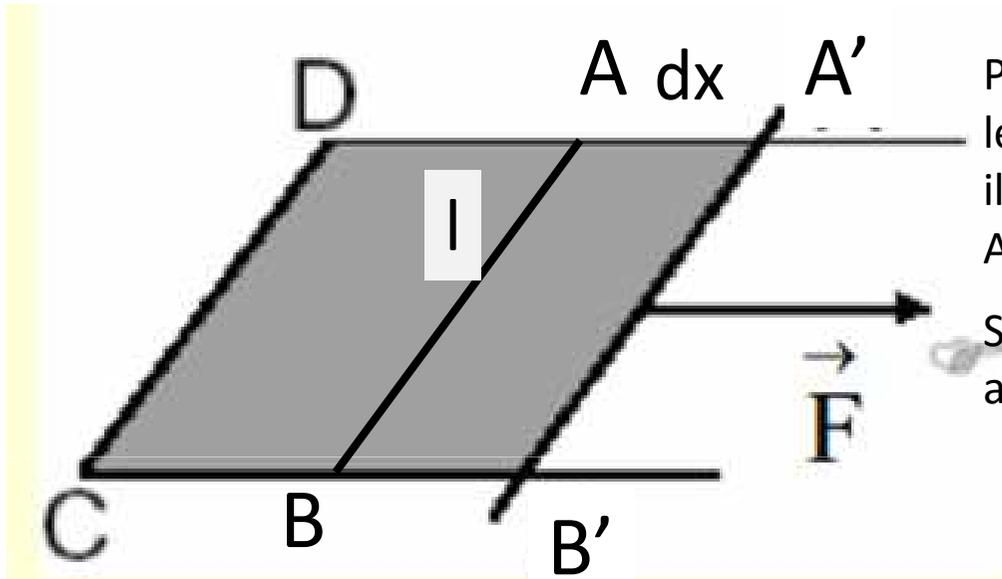
L'augmentation de la surface libre d'un liquide (à volume constant) s'accompagne d'un accroissement de l'énergie de ce liquide.

Application en pharmacie: Nébulisation



Une autre approche de la tension superficielle – Cas d’une surface plane.

Soit une fine pellicule de liquide tendue sur un cadre ABCD (AB mobile)



Pour augmenter la surface ABCD en déplaçant le côté AB parallèlement à lui même, il faut appliquer une force \mathbf{F} perpendiculaire à AB.

Si on déplace AB de la longueur $d\mathbf{x}$, la surface augmente de

$$dS = l \cdot dx$$

Le travail de la force \mathbf{F} s’écrit (vecteurs colinéaires):

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x} = \left| \vec{F} \right| \cdot \left| d\vec{x} \right| = F \cdot dx$$

Ce travail est égal à la variation d’énergie de surface

$$dW = \sigma \cdot dS = \sigma \cdot l \cdot dx$$

$$\sigma = \frac{\left| \vec{F} \right|}{l}$$

La tension superficielle peut être également perçue comme la force par unité de longueur qu’exerce la surface liquide sur la paroi qui la limite et qui tend à réduire cette surface

résumé

A l'équilibre, la surface libre d'un liquide, l'interface liquide-vapeur, est assimilable à une membrane soumise à des forces de tension dites **forces de tension de surface, forces de tension superficielle ou encore forces de tension interfaciale.**

Si la surface libre du liquide est S , pour augmenter cette surface de dS , il faut fournir un travail dW , proportionnel à l'augmentation de surface:

$$dW = \sigma \cdot dS$$

le coefficient de proportionnalité σ est défini comme la tension superficielle du liquide

La tension superficielle peut être également perçue comme la **force par unité de longueur** qu'exerce la surface liquide sur la paroi qui la limite et qui tend à réduire cette surface

$$\sigma = \frac{\left| \vec{F} \right|}{l}$$

$$dW = \sigma \cdot dS \qquad \sigma = \frac{|\vec{F}|}{l}$$

Equation aux dimensions – Unités

à partir de la relation de définition, on peut écrire:

$$\sigma = \frac{\Delta W(J)}{\Delta S(m^2)} = \frac{\text{Force} \times \text{Longueur}}{\text{Surface}} = \frac{F \cdot L}{L^2} = \frac{F(N)}{L(m)} = \frac{M \cdot L \cdot T^{-2}}{L} = \frac{M(kg)}{T^2(s^2)}$$

$$J \cdot m^{-2} \qquad \qquad \qquad N \cdot m^{-1} \qquad \qquad \qquad kg \cdot s^{-2}$$

ATTENTION NE PAS CONFONDRE!!

élasticité

force de rappel proportionnelle à l'étirement

corps parfaitement élastique retrouve sa forme initiale
quand on supprime la contrainte
il n'emmagasine pas d'énergie

tension superficielle

énergie par unité de surface

force exercée par unité de longueur

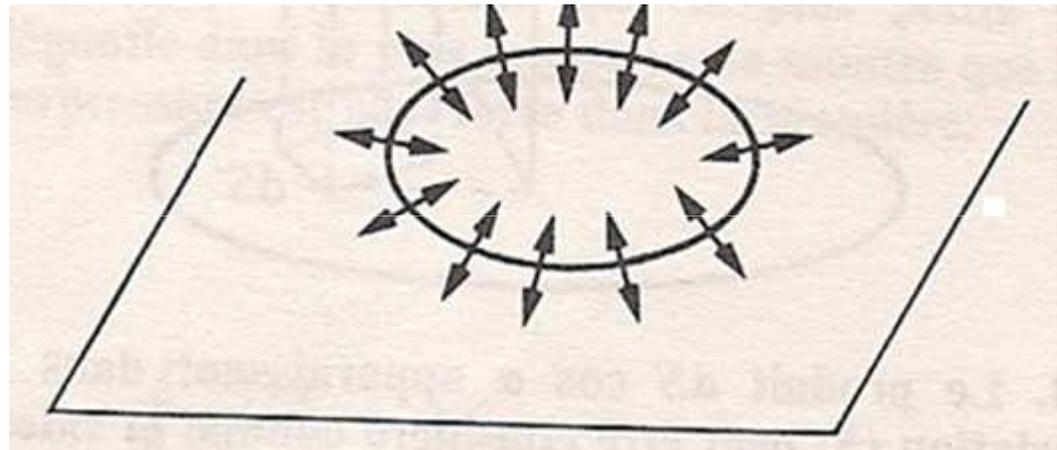
Remarque importante: *la force de tension superficielle est une caractéristique du liquide dans des conditions déterminées (T,P) elle ne dépend que de la longueur l qui définit la surface, elle ne dépend pas de l'élongation dx , comportement tout à fait différent des corps élastiques.*

III- Cas d'une surface cylindrique

Surpression dans les gouttes : loi de Laplace

Cas d'une surface plane:

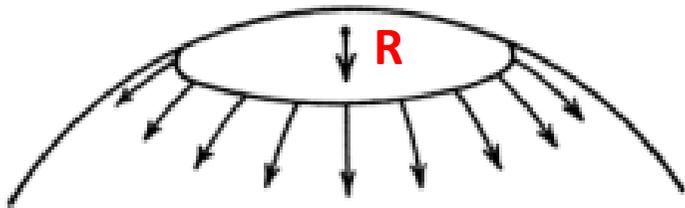
toutes les forces de tension superficielle sont dans le plan de la surface et s'équilibrent mutuellement: résultante des forces nulle



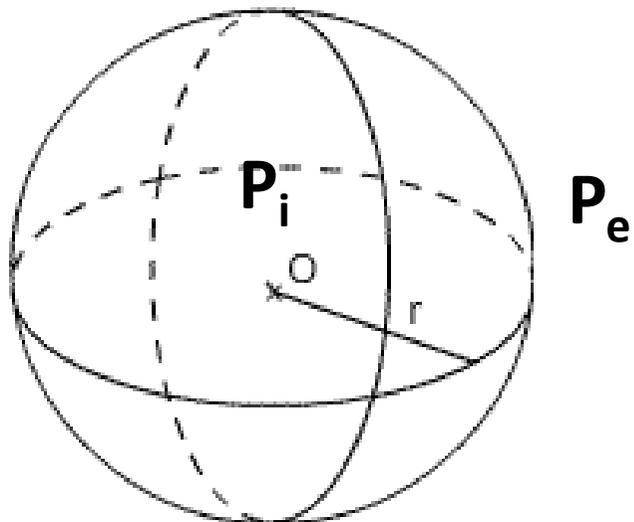
Équilibre tout le long de la ligne entre les forces qu'exercent les unes sur les autres les molécules à l'intérieur et à l'extérieur de cette ligne

$$\vec{F}_{\text{int}} = \vec{0} \text{ et } \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}.$$

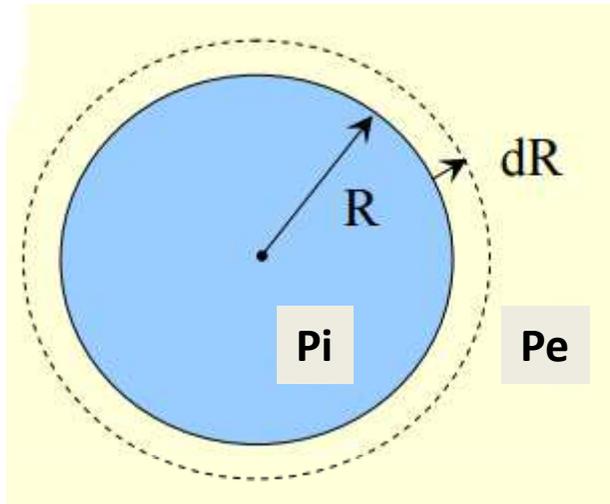
sur une surface courbe, sphère , ménisque, ce n'est plus le cas
Il apparait une résultante des forces superficielles dirigée vers
l'intérieur du liquide qui donne une **pression intérieure P_i**
supérieure à la pression extérieure P_e



$$P_i > P_e$$



La loi de Laplace permet de calculer la différence $P_i - P_e = \Delta p$ en fonction de R et de σ .



Si on augmente le rayon R de la goutte de dR
son volume augmente de $S \cdot dR = 4 \pi R^2 dR$

Travail des forces de pression au cours de cette opération :

$$dW = -P \cdot dV$$

$$dW_o = -P_e 4 \pi R^2 dR$$

$$dW_i = P_i 4 \pi R^2 dR$$

Le travail total est donc : $dW = (P_i - P_e) 4 \pi R^2 dR$

$$dW = (P_i - P_e)4 \pi R^2 dR$$

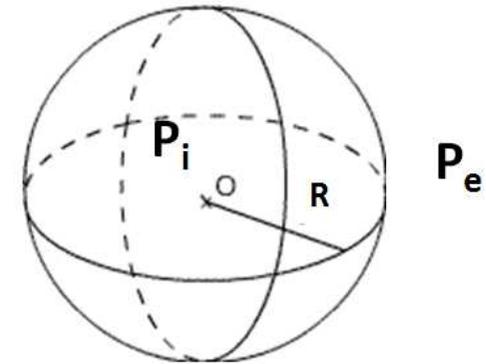
Ce travail est égal à celui des forces de tension de surface $dW = \sigma dS$

$$S = 4 \pi R^2$$

$$dS = 8 \pi R dR$$

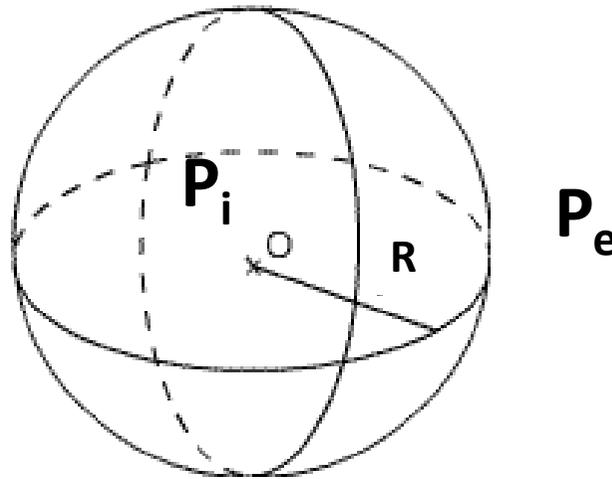
$$(P_i - P_e)4 \pi R^2 dR = \sigma 8 \pi R dR$$

$$(P_i - P_e) = \Delta P = \frac{2\sigma}{R}$$



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

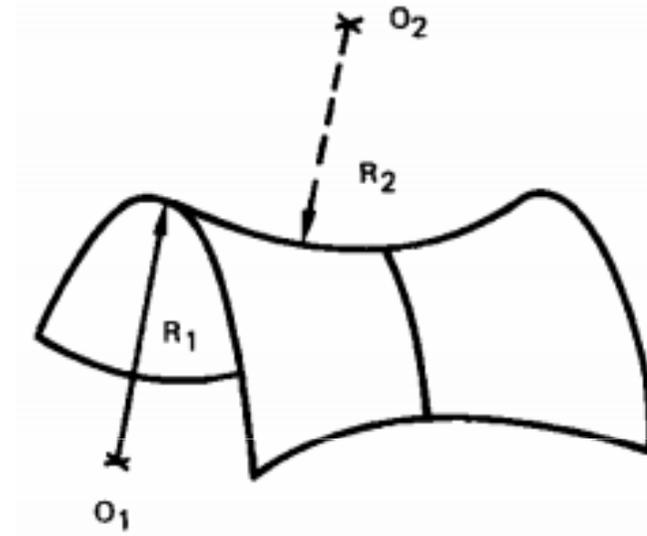
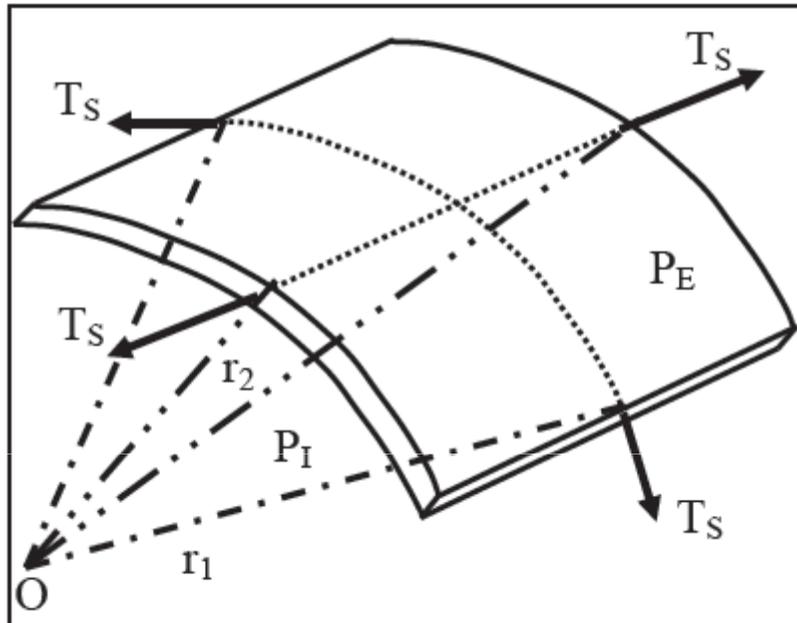
Soit une goutte sphérique de rayon R : les forces de tension superficielle, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci.



La pression p_i dans la goutte $>$ celle du milieu extérieur, p_0 .

Cette compression est d'autant plus grande que les forces superficielles sont grandes, donc que la tension superficielle σ est élevée.

Généralisation à une surface de courbure quelconque



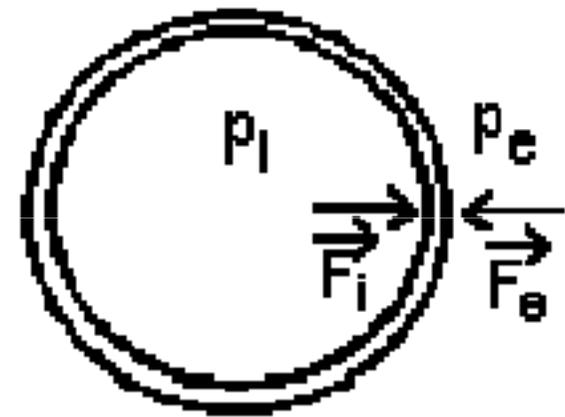
loi de Laplace

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

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.

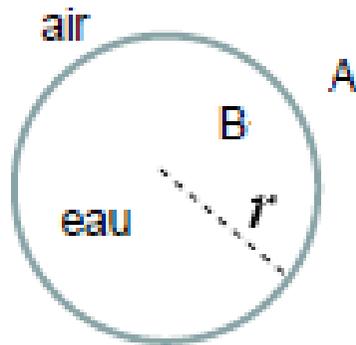
Les forces de pression qui ont globalement tendance à faire dilater la bulle, doivent donc compenser les forces de tension superficielle sur les deux interfaces.



Chaque traversée de surface amène un $\Delta p = 2 \sigma / R$

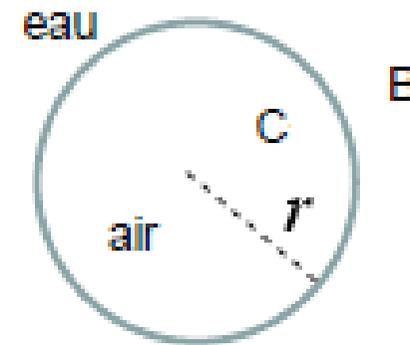
$$(P_i - P_e) = \Delta P = \frac{4 \sigma}{R}$$

Gouttes de brouillard dans l'air:



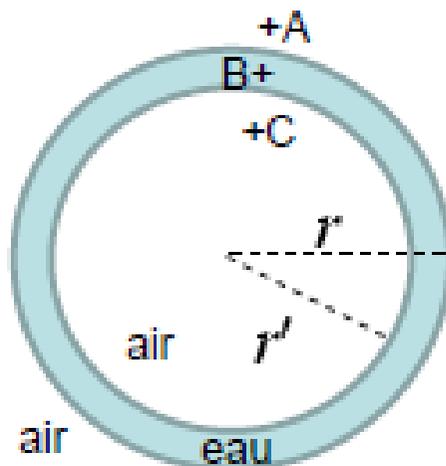
$$\Delta p = p_B - p_A = \frac{2\sigma}{r}$$

Bulles d'air dans l'eau:



$$\Delta p = p_C - p_B = \frac{2\sigma}{r}$$

Bulle de savon (lame mince courbe):



$$p_C - p_A = 2\sigma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

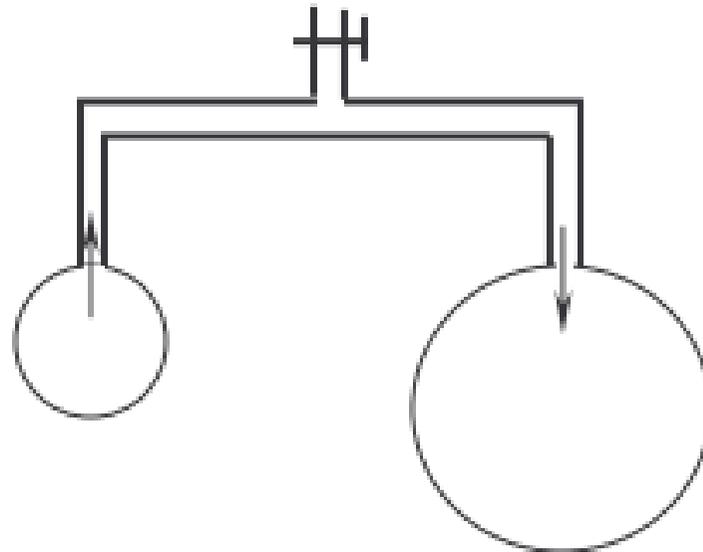
$$r \approx r'$$

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$$

$$(P_i - P_e) = \Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{ou} \quad (P_i - P_e) = \Delta P = \frac{4\sigma}{R}$$

La surpression intérieure est donc d'autant plus grande que le rayon de la bulle est petit

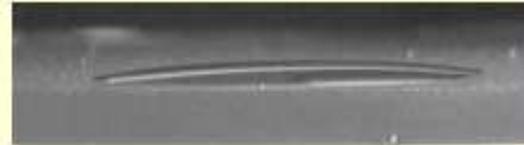
Lorsque deux bulles de diamètres différents sont reliées, c'est la plus petite qui se dégonfle dans la plus grande.



IV-Phénomènes aux interfaces, angle de contact

Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut :

- Soit s'étaler, on dit que le **liquide mouille parfaitement** le solide.

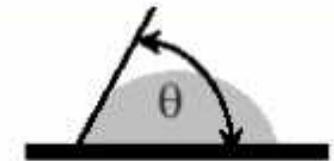


$$\theta = 0^\circ$$

- soit former une lentille, avec deux cas de figure :

→ $\theta < 90^\circ$:

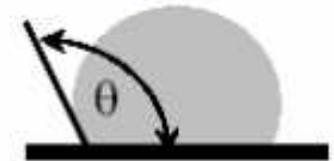
le liquide **mouille imparfaitement** le solide



$$\theta < 90^\circ$$

→ $\theta > 90^\circ$:

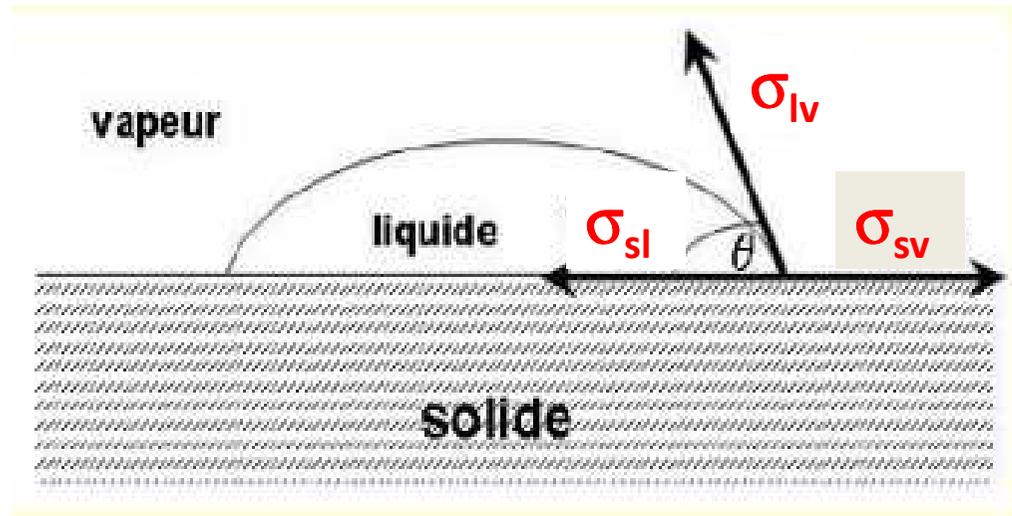
le liquide **ne mouille pas** le solide



$$\theta > 90^\circ$$

θ = angle de contact.

dépend: du liquide,
du solide qui le supporte ou le contient
du gaz qui environne les deux



tension superficielle σ_{sl} entre le solide et le liquide

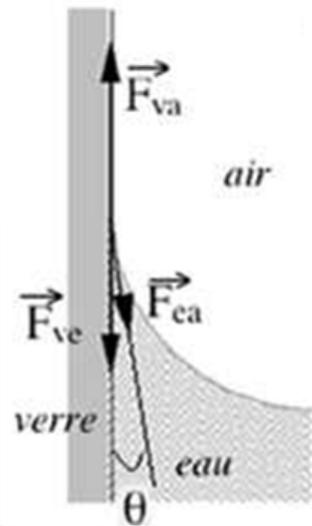
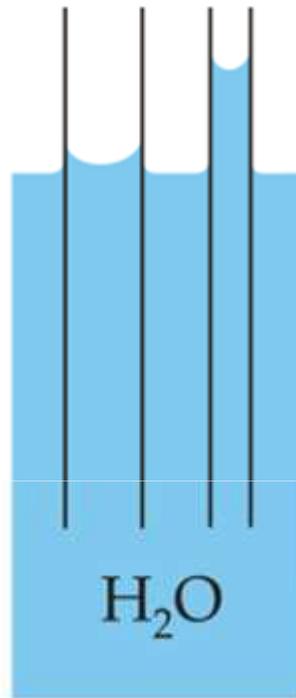
tension superficielle σ_{lv} entre le liquide et sa phase vapeur

tension superficielle σ_{sv} entre le solide et la vapeur.

L'équilibre de la goutte se traduit par: $\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos\theta = \sigma_{sv}$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}$$

ASCENSION (OU DÉPRESSION) CAPILLAIRE

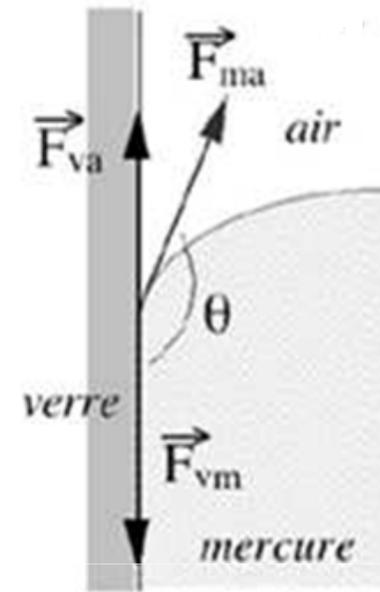
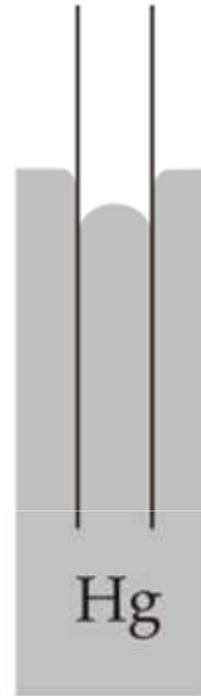


$$\theta < 90^\circ$$

le liquide mouille imparfaitement
le solide



ASCENSION
CAPILLAIRE



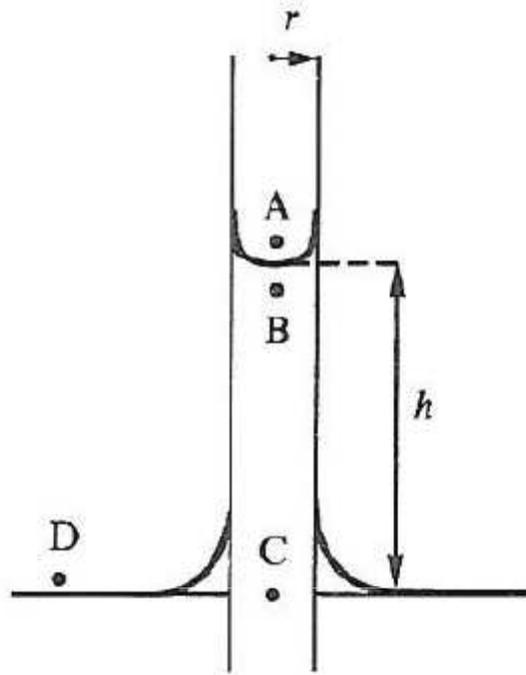
$$\theta > 90^\circ$$

le liquide ne mouille
pas le solide



DÉPRESSION
CAPILLAIRE

Cas d'un liquide mouillant parfaitement le verre ($\theta=0$)



$$P_A = P_D = P_C \text{ (pression atmosphérique)}$$

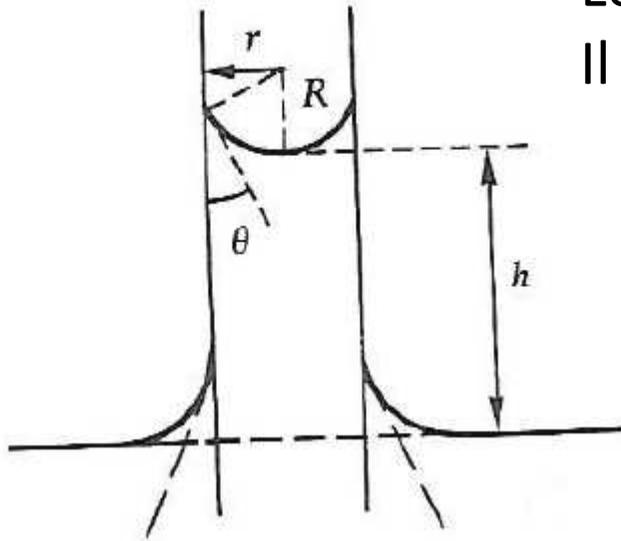
$$P_A - P_B = 2\sigma / r \text{ (loi de Laplace)}$$

$$P_C - P_B = \rho g h \text{ (loi fondamentale hydrostatique)}$$

$$P_C = P_A$$

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

Le liquide ne mouille pas parfaitement le verre
Il existe un angle de raccordement θ



r suffisamment petit (capillaire) $R = \frac{r}{|\cos \theta|}$

Loi de Laplace $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$

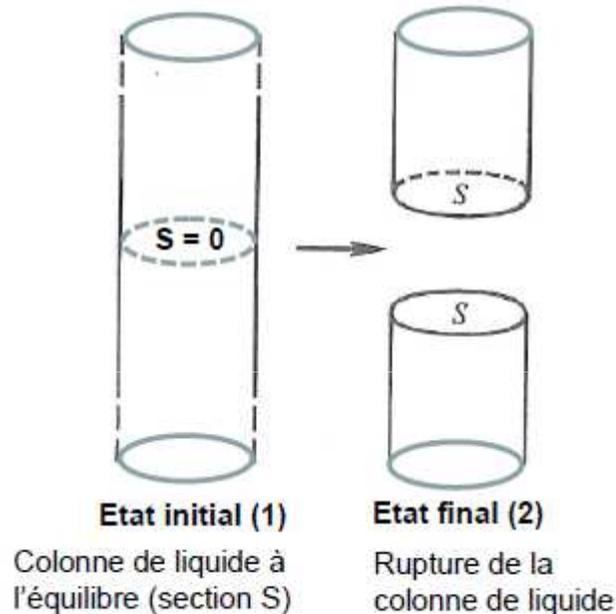
$$\rho g h = \frac{2\sigma}{R}$$

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

Energie de cohésion d'un liquide

Pour augmenter la surface d'un liquide de dS il faut fournir un travail

$$dW = \sigma \cdot dS$$



Soit une colonne de liquide de section S

On la fractionne en deux

On crée 2 surfaces de section S

Il faut fournir un travail $W = \Delta E_s = 2\sigma S$

$2\sigma = W_c$ énergie de cohésion du liquide

Énergie qu'il faut fournir à une colonne homogène $S=1\text{m}^2$ pour la séparer en 1 partie

Représente le travail des forces d'attraction entre les molécules du liquide de part et d'autre de la surface de séparation

Ces forces intermoléculaires ne s'exercent que sur des distances faibles
($l = 20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ pour l'eau)

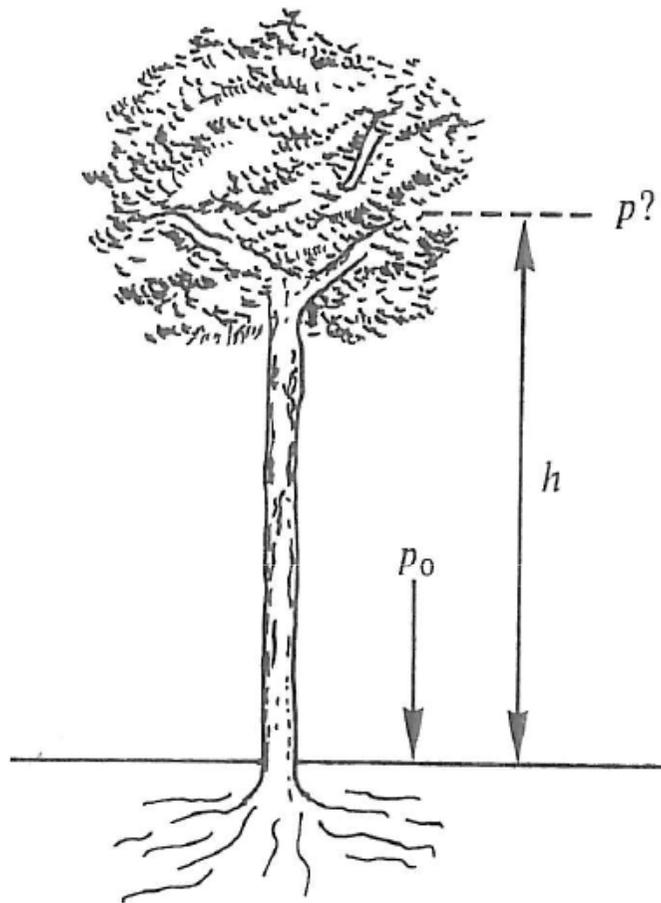
Si F est la force attractive entre les molécules d'eau
le travail à fournir pour rompre une colonne d'eau:

$$W = F \cdot l = 2\sigma S \quad \text{avec } \sigma = 0,073 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} F/S = P &= 2 \cdot \sigma / l = (2 \times 0,073) / (20 \times 10^{-10}) \\ &= 730 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

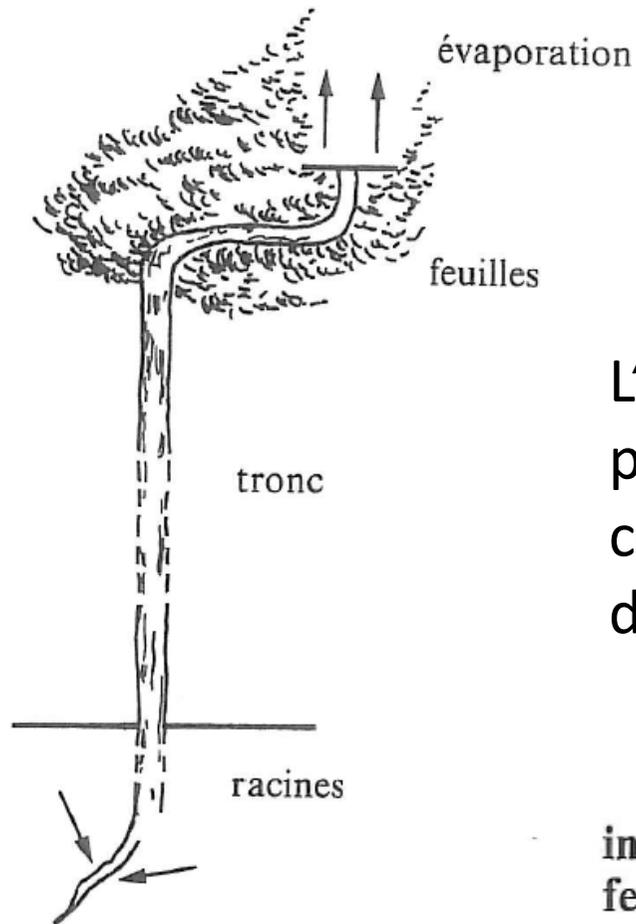
730 fois la pression atmosphérique = l'eau doit pouvoir résister sans
se fractionner à des pressions négatives de centaines d'atmosphère

Application: montée de la sève dans les arbres



Un arbre de hauteur h voit la pression de sa sève suivre la loi fondamentale de l'hydrostatique; si celle-ci est p_0 (pression atmosphérique) au niveau du sol et des racines, sa valeur devient nulle à environ 10 m de hauteur, pour devenir ensuite négative; ainsi elle est d'environ -4 atmosphères dans les canaux des feuilles d'un arbre culminant à 50 mètres, alors que la pression s'exerçant sur ces feuilles est de une atmosphère.

Par capillarité, la sève brute peut atteindre une hauteur proche de 2 m
La pression osmotique peut être responsable d'une élévation de 20m



L'évaporation de l'eau au niveau des feuilles produit une aspiration de la sève dont la colonne est ininterrompue depuis les racines du fait de sa cohésion

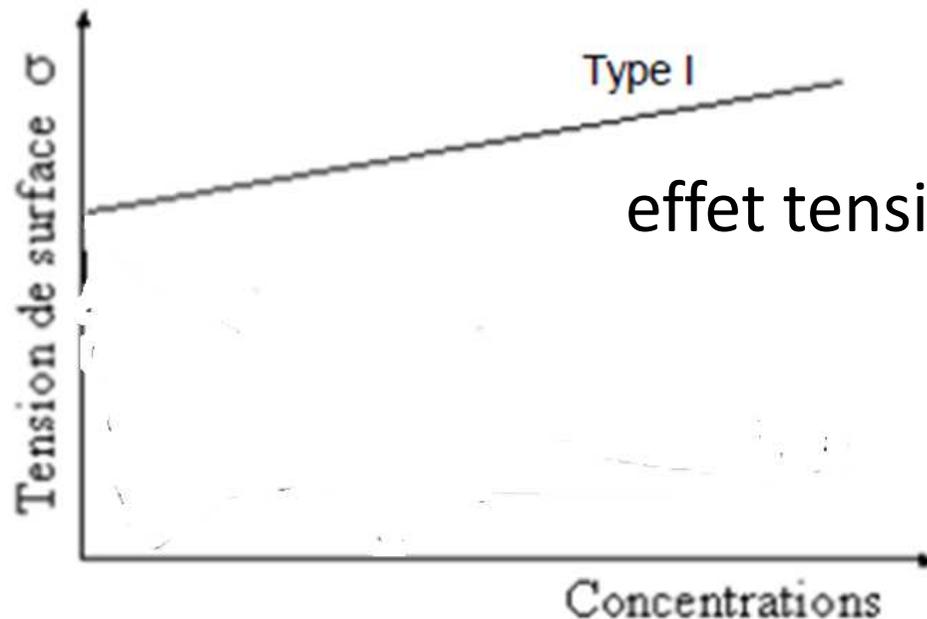
La sève d'un arbre forme une colonne ininterrompue depuis les racines jusqu'aux feuilles, et ce liquide peut s'élever du fait de la cohésion de la colonne, lorsqu'une partie s'en élimine au niveau des feuilles par évaporation.

V-tension superficielle des solutions

Influence du soluté sur la tension superficielle

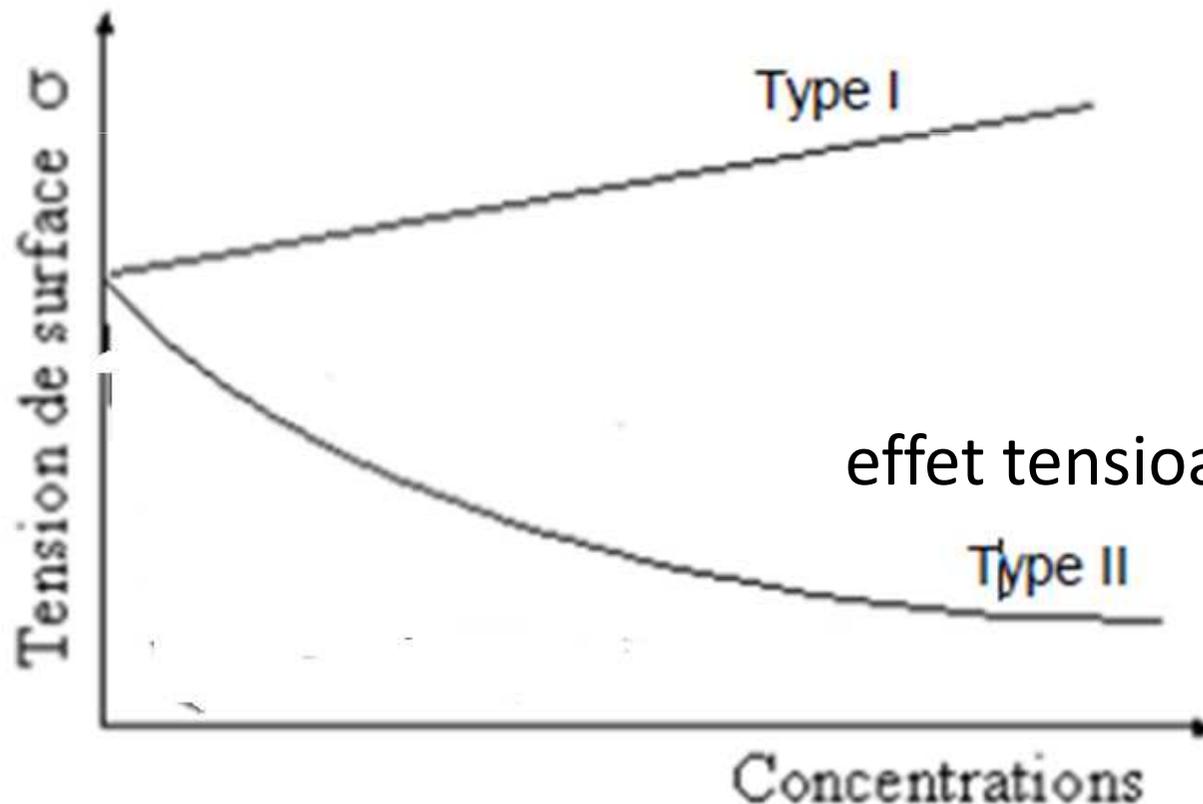
Type I – La présence du soluté entraîne une augmentation de la tension de surface de la solution; cette augmentation est modérée.

Ex: solutions d'électrolytes forts (NaCl), de sucrose, d'acide aminobenzoïque dans l'eau



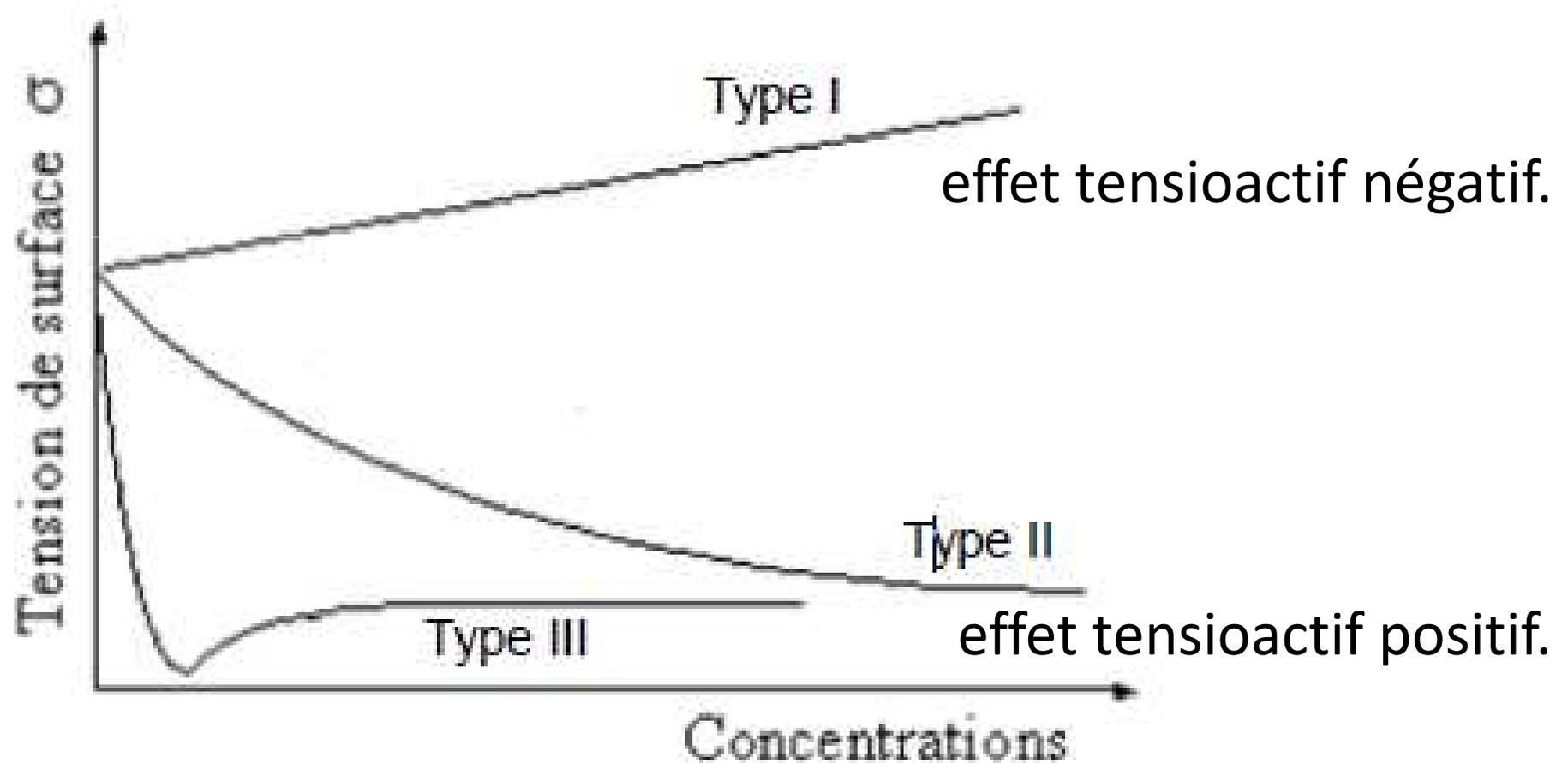
Type II – on observe une diminution progressive de la tension superficielle lorsque la concentration en soluté augmente.

Ce type de comportement est observé avec des non électrolytes ou des électrolytes faibles en solution dans l'eau. C'est le comportement le plus fréquent.

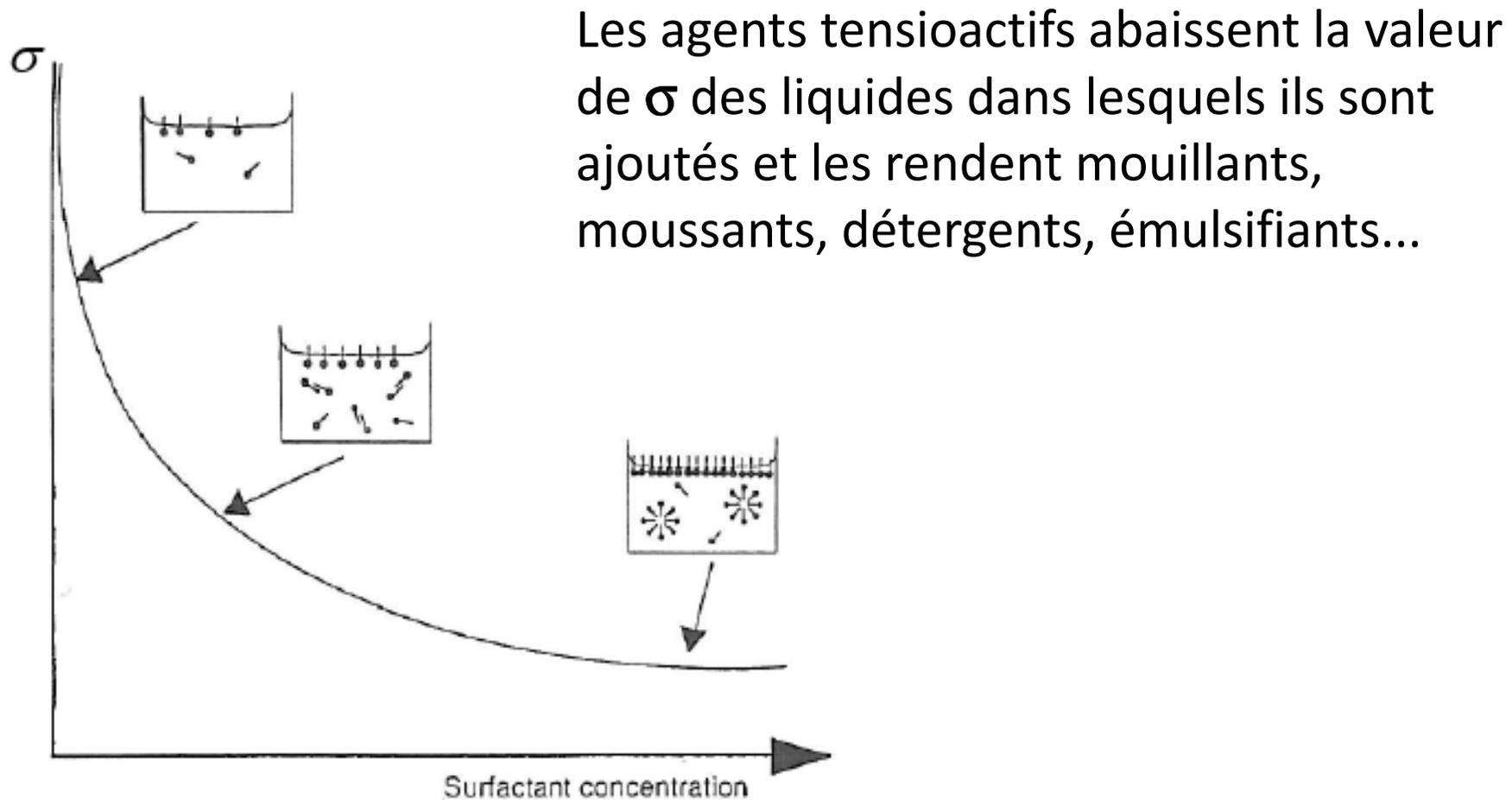


Type III – Certaines substances possèdent la propriété de diminuer fortement la tension superficielle des solutions aqueuses, même à très faible concentration:

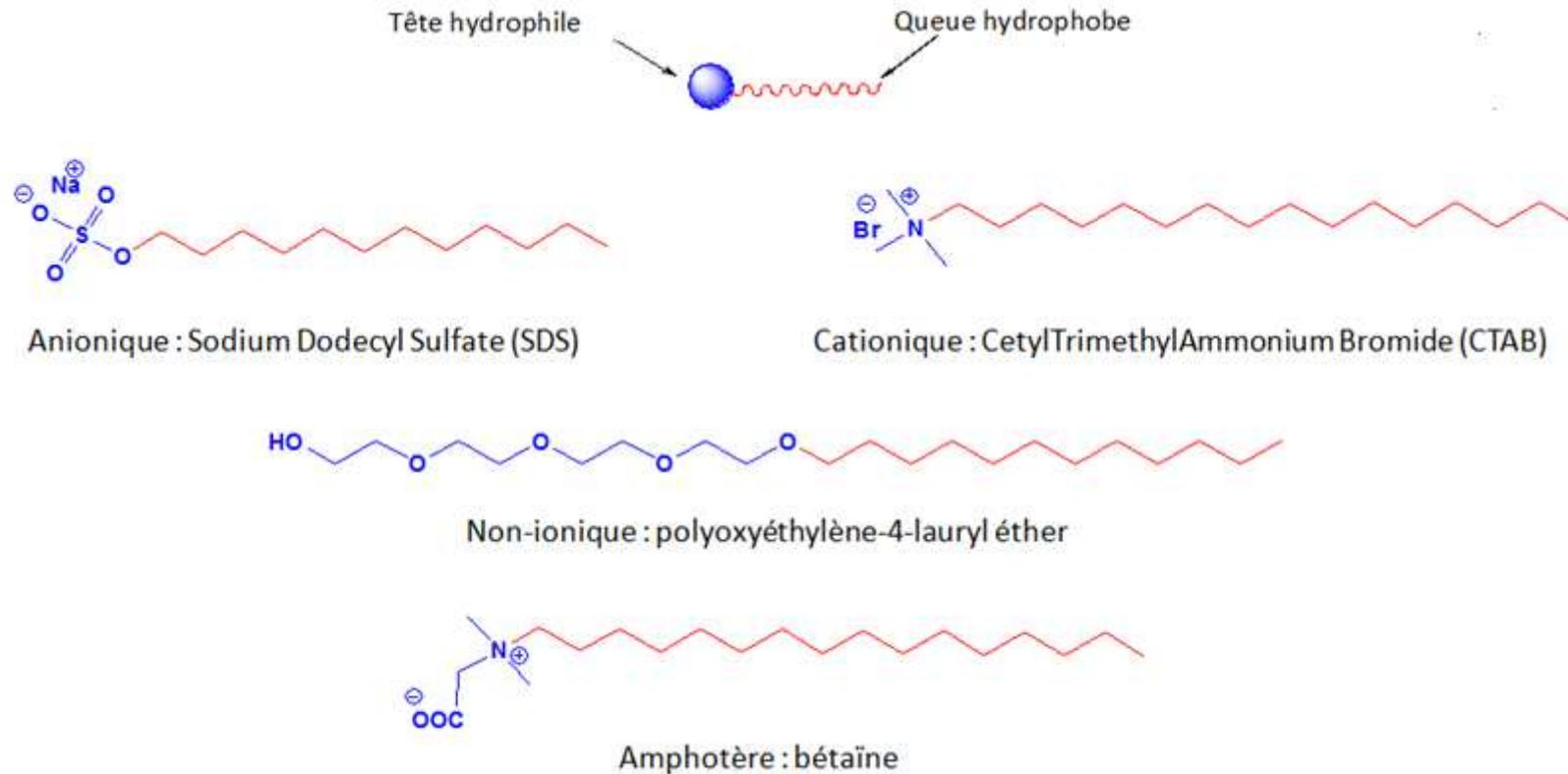
agents tensio-actifs



Les tensioactifs (surfactants) sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment.



agents tensioactifs



Les tensioactifs se composent de molécules amphiphiles présentant un côté lipophile et un côté hydrophile.

Les tensioactifs peuvent être utilisés comme

--détergent (nettoyage de solide),

--agent de solubilisation,

--agent moussant,

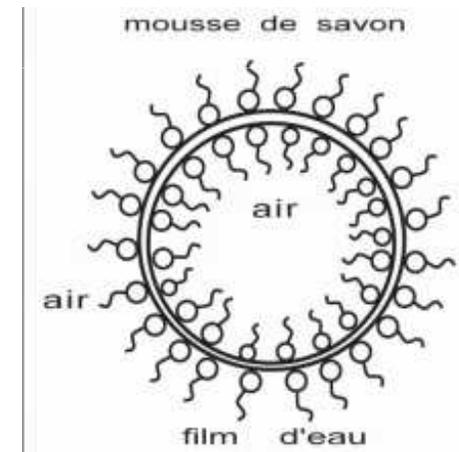
-- agent mouillant (ils permettent un meilleur étalement d'un liquide sur un solide),

--agent dispersant (évite la floculation de particules hydrophobes),

--agent émulsifiant (facilite l'émulsion entre deux liquides non miscibles)

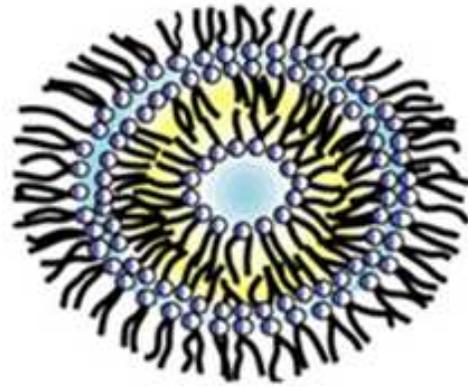
--antiseptiques .

Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles

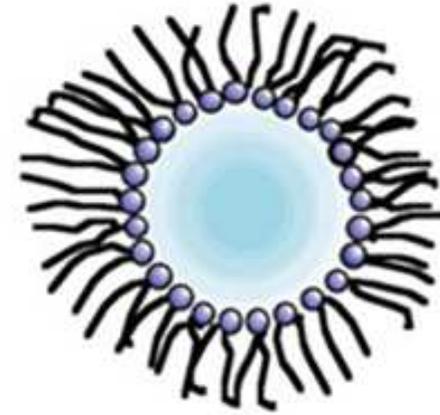


C'est pourquoi les lessives, qui contiennent des agents tensioactifs pour favoriser la pénétration de l'eau dans les tissus, moussent facilement.

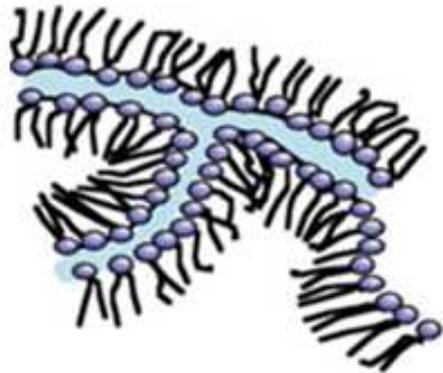
Exemples de structures formées en présence de tensioactifs



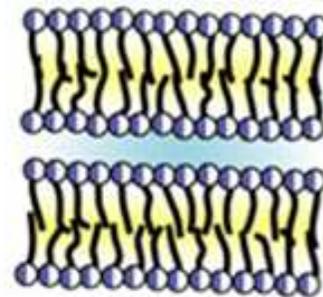
Vésicule



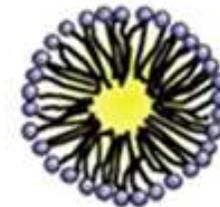
Micelle inverse



Cylindre
interconnecté



Bicouche lamellaire



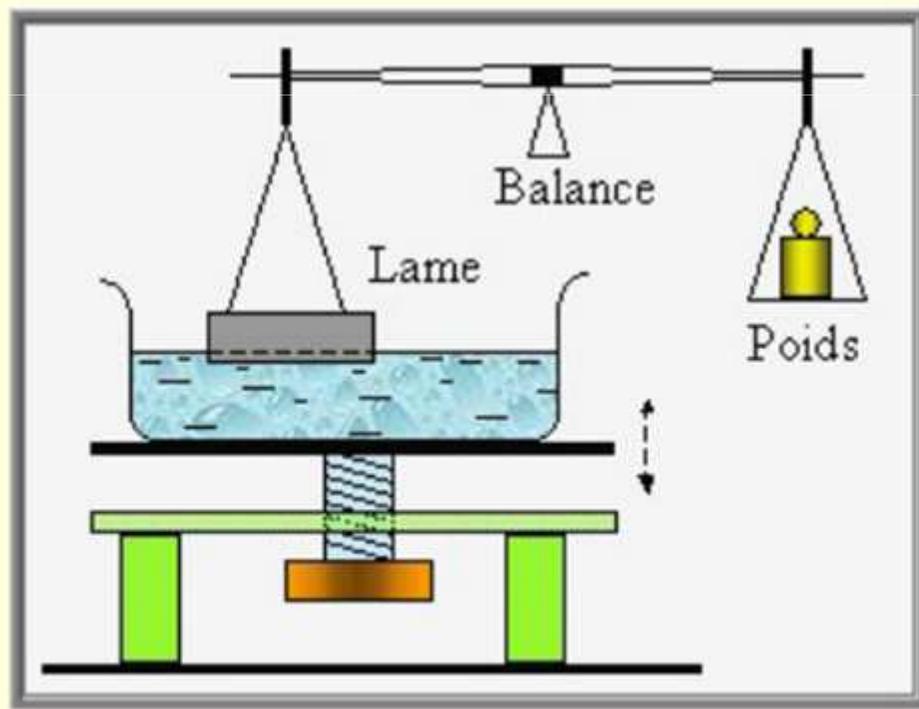
Micelle

VI-Détermination de la T.S.

Méthode du capillaire

En appliquant la loi de Jurin, on déduit une valeur de γ de la mesure de la dénivellation h et de la connaissance des autres paramètres

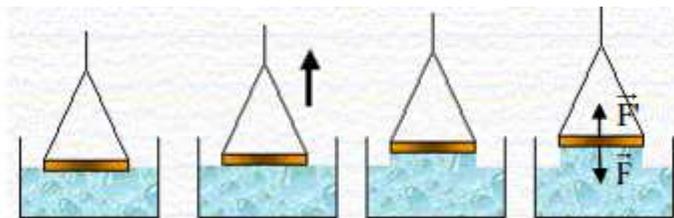
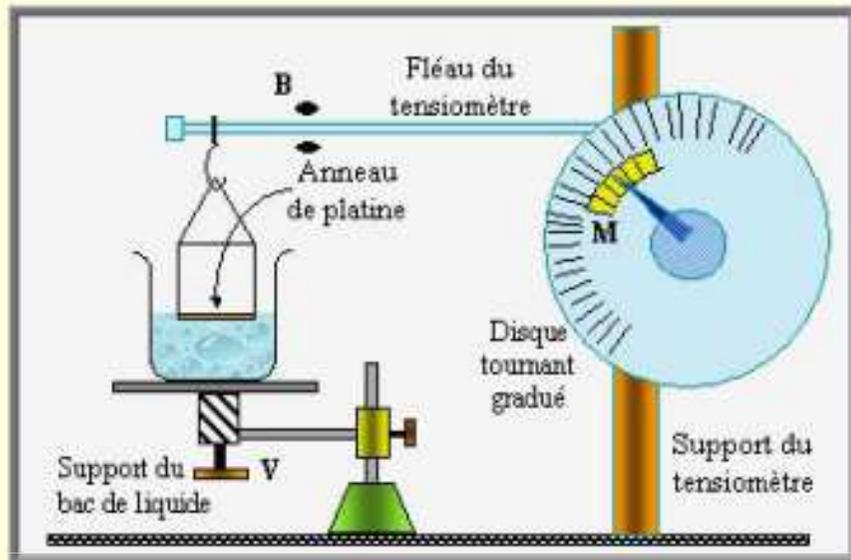
Traction sur une lame immergée



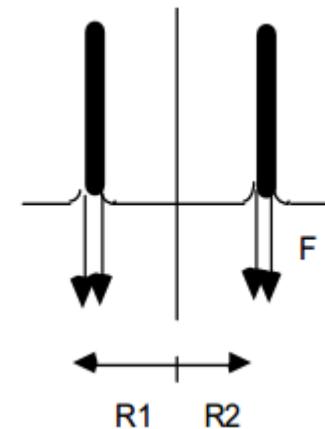
On installe sur une extrémité d'un fléau de balance une lame métallique dont on connaît la masse. Une fois l'équilibre atteint, la lame étant hors du liquide, à l'aide d'une vis sans fin on remonte lentement un bac chargé du liquide. Au moment où il y a contact entre la lame et le liquide, une force d'attraction se développe et la lame plonge dans le liquide. On doit alors augmenter la pesée sur l'autre plateau de la balance pour ramener le fléau à sa position d'équilibre. La différence de masse entre ces deux pesées donne accès à la mesure de la tension de surface du liquide.

l longueur de la lame, σ tension superficielle, $\Delta mg = 2.l.\sigma$

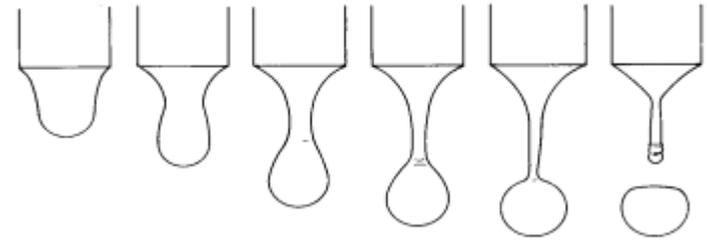
Arrachement d'un anneau immergé



$$(2\pi R_1 + 2\pi R_2) \sigma = F$$



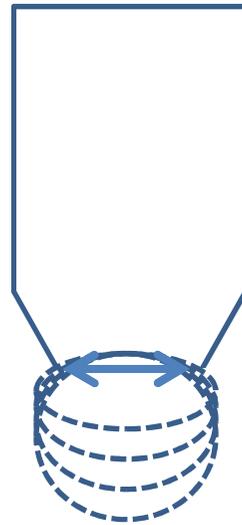
Méthode du stalagmomètre



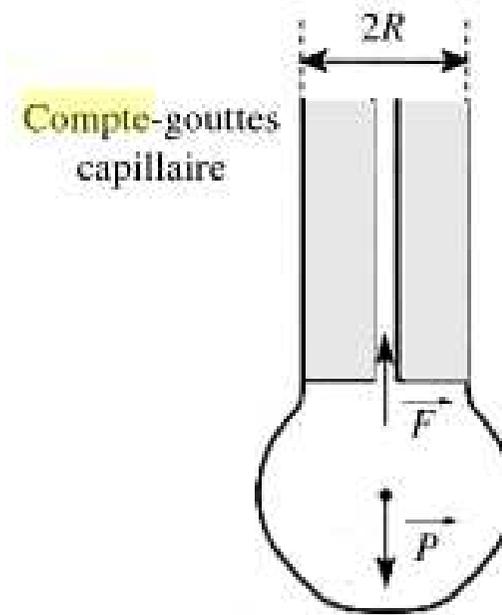
Liquide s'écoulant par un tube fin

Une goutte se forme lentement au bout du tube.

Elle s'enfle jusqu'à atteindre une masse suffisante pour vaincre les forces de tension superficielle (à l'interface verre-liquide)



Elle chute ensuite, et le processus reprend pour la prochaine goutte.



Lorsqu'un liquide de masse volumique ρ s'écoule par un tube fin le poids des gouttes obtenues est proportionnel à la tension superficielle σ du liquide et au rayon extérieur R du tube :

Poids = Force de tension superficielle

$$mg = 2\pi R\sigma \quad (\text{loi de Tate})$$

Si le liquide mouille parfaitement le verre R est le rayon extérieur du capillaire

Si le liquide ne mouille pas le verre R est le rayon intérieur

En fait la masse de la goutte qui tombe est $< 2\pi R\sigma$

$$mg = f 2\pi R\sigma = k R \sigma$$

N nombre de gouttes qui s'écoulent pour un volume **V** donné du liquide dont on veut mesurer la tension superficielle

le volume **V** a une masse **Vρg**, le poids d'une goutte étant **kRσ** donc $N = V\rho g / kR\sigma$

N₀ nombre de gouttes qui s'écoulent pour un volume **V** donné d'un liquide de tension **σ₀** connue :

$$N_0 = V\rho_0 g / kR \sigma_0$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho N_0}{\rho_0 N}$$

