



# Phénomènes de surface

**Chapitre 1. Systèmes dispersés**

**Chapitre 2. Interfaces liquides**

**Chapitre 3. Tensioactifs**

**Chapitre 4. Emulsions**

**Chapitre 5. Interfaces solides**

**Chapitre 6. Suspensions**

**Chapitre 7. Mousses**



*IS L3 - 2019*

*Anne AUBERT, maître de conférences*

*Département Pharmacie Galénique et Biomatériaux*

*Bât C, 3<sup>e</sup> étage*

*anne.aubert@umontpellier.fr*

## Chapitre 2. Les interfaces liquides

**1. Interfaces liquide - gaz**

**2. Interfaces liquide - liquide**

**3. Interfaces courbes : loi de LAPLACE**

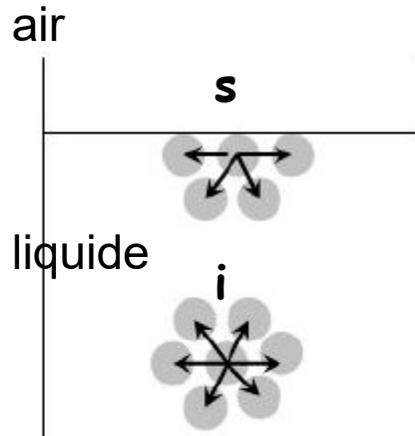
**4. Relation entre tensions superficielles et interfaciales et interactions moléculaires**

**5. Adsorption aux interfaces liquides**

**6. Méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales**

## 1.1. Description de l'interface liquide - gaz

Liquide : état condensé



A l'intérieur d'un liquide : molécule i

= elle est entourée de molécules identiques

= la résultante des forces d'attraction est nulle

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$

A la surface d'un liquide : molécule s

= environnement asymétrique

= **molécule attirée vers l'intérieur**

$$\sum \vec{F} \neq \vec{0}$$

Forces intermoléculaires : Van der Waals

## 1.2. Evolution du système

*Lois de la thermodynamique*

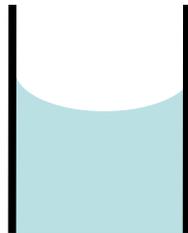
= État d'équilibre stable avec une énergie libre MINIMALE



**DIMINUTION** de la surface  
jusqu'à une surface **MINIMALE**  
caractérisée par une énergie **MINIMALE**



Liquides ajustent leur forme géométrique pour minimiser  
leur énergie de surface  
(leur rapport aire/volume est minimal)



## 1. Interfaces liquide - gaz



surface est en état de **TENSION**

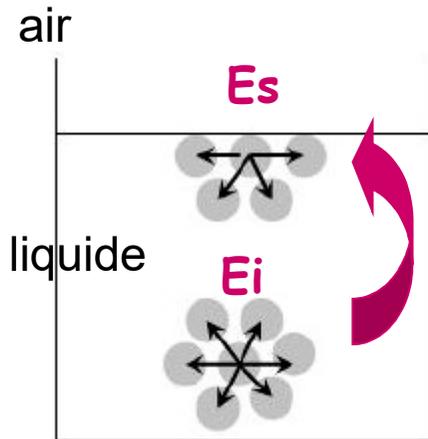


grandeur caractéristique des interfaces

### 1.3. Grandeurs caractéristiques de la surface

#### ① Energie libre superficielle

- molécules superficielles
  - molécules internes
- } soumises à des forces différentes



$$E_s \gg E_i$$

déséquilibre énergétique

Pour amener une molécule de l'intérieur vers la surface  
= AUGMENTER l'aire de la surface



Nécessité d'effectuer un TRAVAIL



Energie libre des molécules superficielles :  $E_s$

Energie libre des molécules internes :  $E_i$

$$\Delta E = E_s - E_i$$

$$\Delta E > 0$$



Interface liquide/air possède  
une énergie libre positive

→ Un accroissement de surface  $dA$  exige un certain travail proportionnel à  $dA$  :

$$dW = \gamma dA$$

$dW$  = travail qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une unité dans des conditions isothermes et réversibles

$dA$  = accroissement de surface ( $m^2$ )

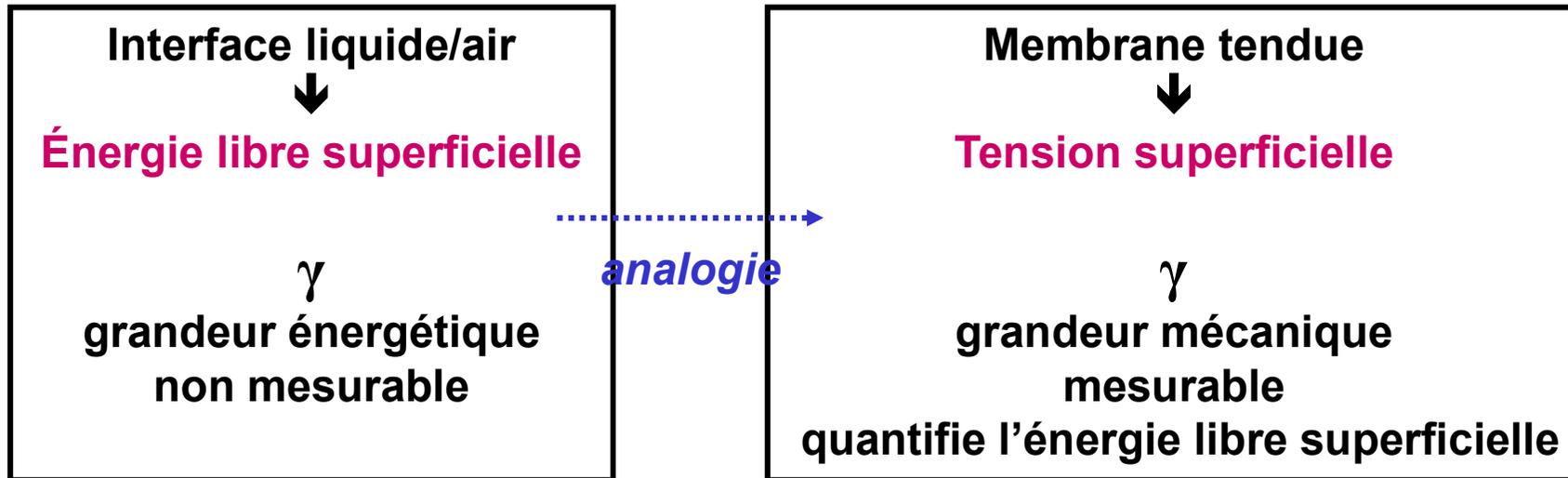
$\gamma$  = coefficient de proportionnalité  
= **énergie libre superficielle par  $m^2$  ( $J.m^{-2}$ )**



$\gamma$  ne peut être mesurée directement



grandeur équivalente « mesurable »  
**TENSION SUPERFICIELLE**



*Différence entre les deux phénomènes :*

surface libre	≠	membrane
molécules attirées vers l'intérieur	≠	force exercée dans un plan
tension superficielle constante	≠	tension membrane augmente

## ② Tension superficielle (TS)

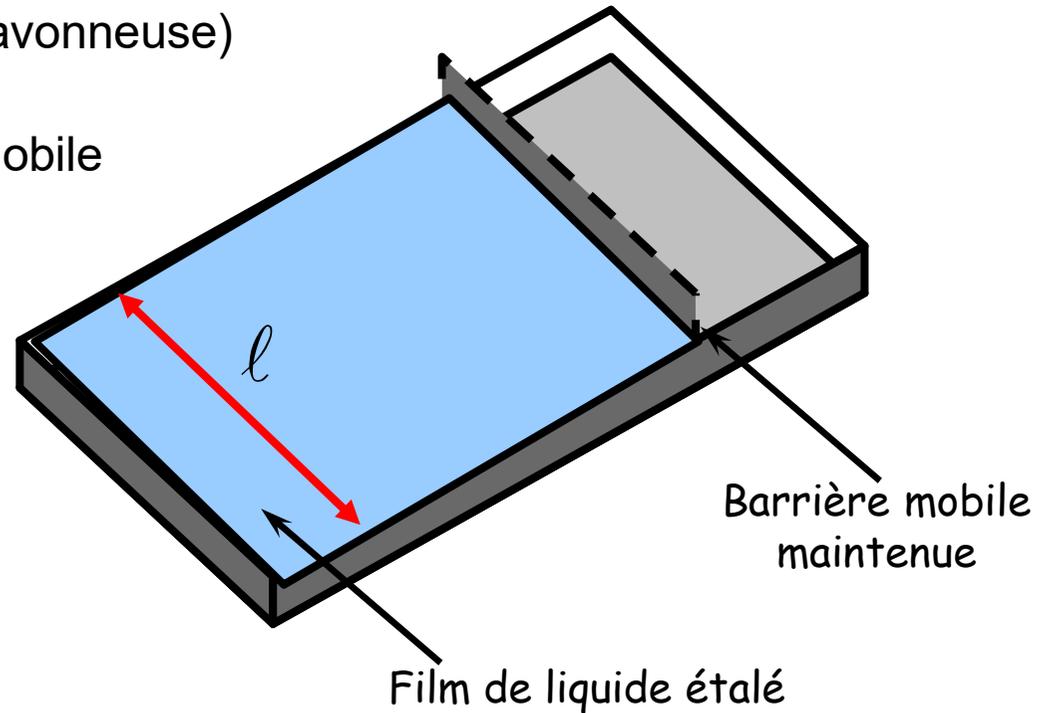
### Expérience de mise en évidence de la tension superficielle

#### Matériel

Boite rectangulaire + barrière mobile  
Film de liquide (eau savonneuse)

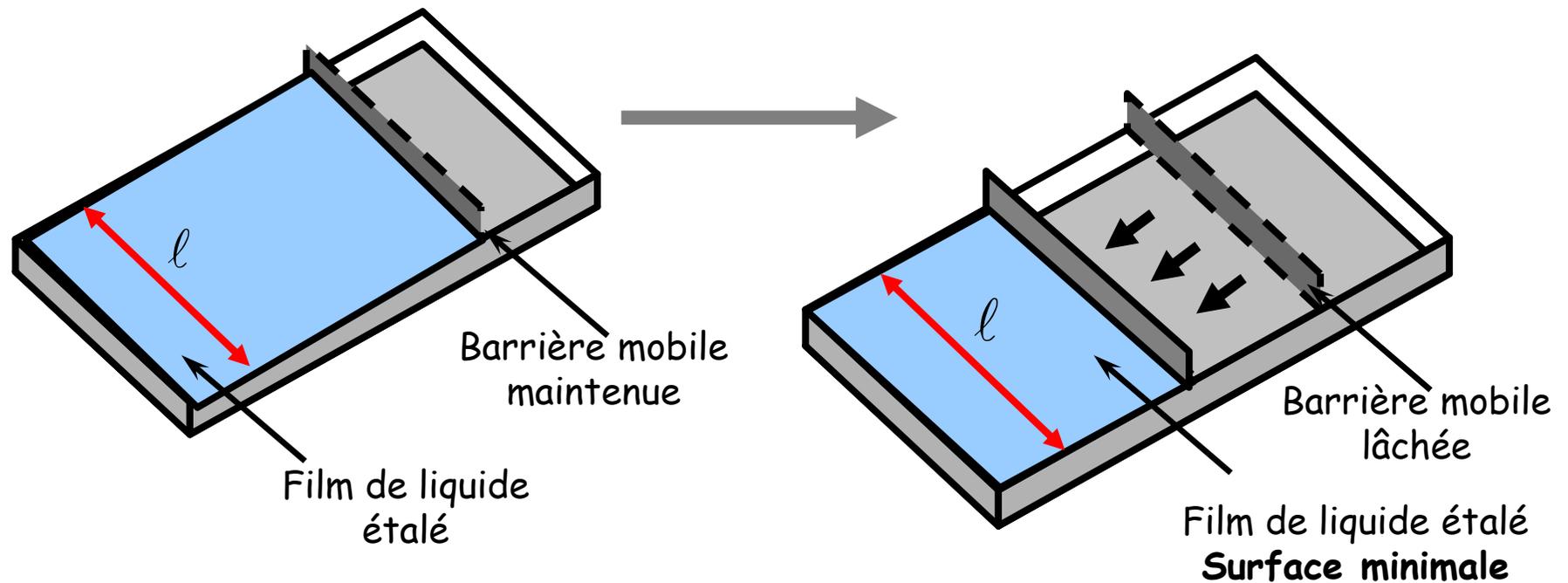
#### Méthode

On lâche la barrière mobile  
On observe



Résultats

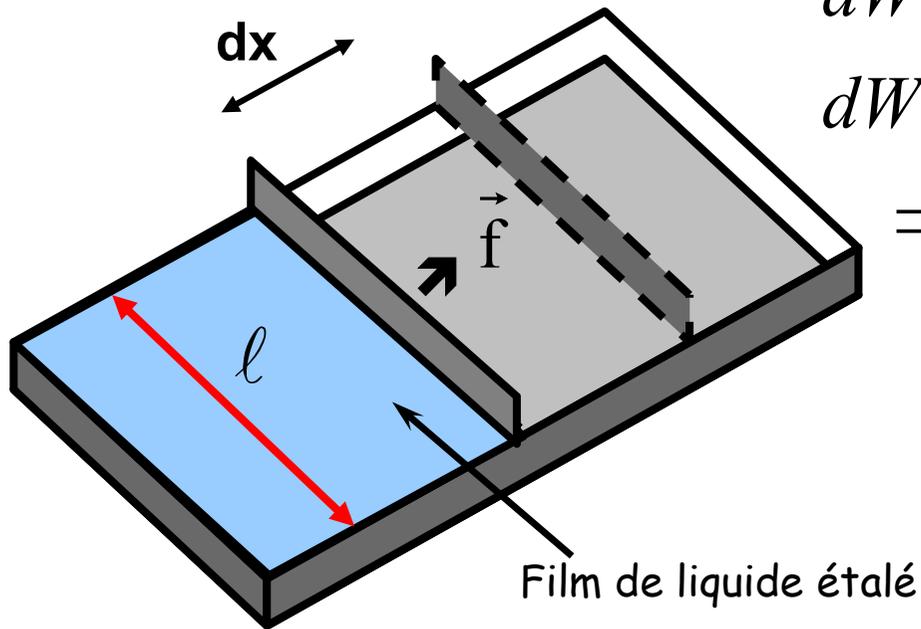
Barrière mobile se déplace de façon à diminuer la surface du film\*



\* même si boîte non horizontale

Conclusion

Nécessité d'exercer une force  $f$  pour maintenir en place la barrière  
 Donc pour accroître la surface il faut fournir une énergie  $dW$   
 $dW = f \cdot dx$  travail mécanique de la force  $f$



$$dA = \ell \cdot dx$$

$$dW = \gamma \cdot dA$$

$$dW = \gamma \cdot \ell \cdot dx \quad \text{or} \quad dW = f \cdot dx$$

$$\Rightarrow f \cdot dx = \gamma \cdot \ell \cdot dx$$

$$\gamma = \frac{f}{\ell}$$

**$\gamma$  = tension superficielle  
 en  $\text{N.m}^{-1}$**

## ***Tension superficielle ( $\gamma$ )***

= Force qui exprime la tension de la couche superficielle tendue et qui tend à s'opposer à tout accroissement de la surface ( $\text{N.m}^{-1}$  ou  $\text{J.m}^{-2}$ )



**Tension superficielle et énergie libre de surface  
sont équivalentes**

**et**

**les phénomènes interfaciaux sont étudiés en  
terme de ***tension superficielle.*****

## Caractéristiques de $\gamma$

- $\gamma$  est indépendante de l'étendue de la surface du liquide
- $\gamma$  est une constante du liquide / température et gaz
- $\gamma$  diminue lorsque la température augmente

car si  $T \nearrow$   $\nearrow$  mouvement Brownien  
 $\searrow$  forces intermoléculaires

$$\gamma \cong f/T$$

eau à 20°C  $\gamma = 73 \text{ mN.m}^{-1}$  ou  $\text{mJ.m}^{-2}$   
eau à 80°C  $\gamma = 62 \text{ mN.m}^{-1}$  ou  $\text{mJ.m}^{-2}$

# Interfaces liquides

**1. Interfaces liquide - gaz**

**2. Interfaces liquide - liquide (liquides non miscibles)**

**3. Interfaces courbes : loi de LAPLACE**

**4. Relation entre tensions superficielles et interfaciales et interactions moléculaires**

**5. Adsorption aux interfaces liquides**

**6. Méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales**

## 2.1. Grandeur caractéristique

Déséquilibre énergétique entre molécules de l'**interface** et molécules à l'intérieur des liquides



Surface séparant les deux liquides aura :  
- **un excès d'énergie libre**  
- **tendance à se contracter spontanément**



**TENSION INTERFACIALE**  $\gamma_i$  (mN.m<sup>-1</sup>)

## TENSION INTERFACIALE $\gamma_i$ (mN.m<sup>-1</sup>)

- dépend de la miscibilité des deux liquides en présence
- $\gamma_i <$  tension superficielle du liquide la plus élevée
- évolution de  $\gamma_i$  pour des liquides  
non miscibles / peu miscibles / miscibles

**Es** : énergie superficielle

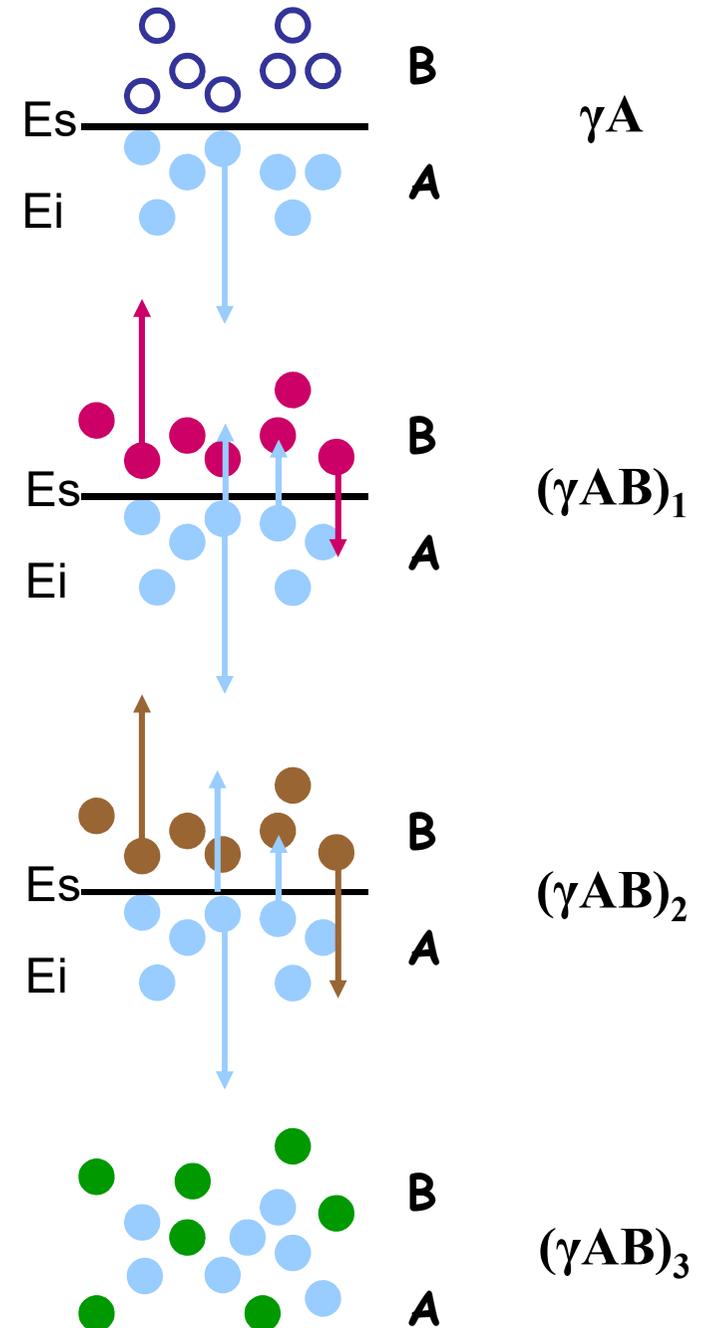
**Ei** : énergie interne

**$\gamma_A$**  : tension superficielle

**( $\gamma_{AB}$ )** : tension interfaciale entre liquide A et liquide B

**$\gamma_A > \gamma_B$**

Phase A	Phase B	Tension
liquide	<b>gaz</b>	$E_s \gg E_i$ $\Delta E_0 > 0$ $\gamma_A$
liquide	<b>liquide non miscible</b>	$E_s \gg E_i$ $\Delta E_1 > 0$ $\Delta E_1 < \Delta E_0$ $(\gamma_{AB})_1 < \gamma_A$
liquide	<b>liquide peu miscible</b>	$E_s > E_i$ $\Delta E_2 < \Delta E_1$ $(\gamma_{AB})_2 < (\gamma_{AB})_1$
liquide	<b>liquide miscible</b>	$E_s = E_i$ $\Delta E_3 = 0$ $(\gamma_{AB})_3 = 0$



**Comparaison de tensions superficielle et interfaciale**

<b>Liquide (20°C)</b>	<b>Tension superficielle (mN.m<sup>-1</sup>) <math>\gamma_0</math></b>	<b>Tension interfaciale /eau (mN.m<sup>-1</sup>) <math>\gamma_i</math></b>
eau	72,8	-
benzène	28,9	35,0
acide acétique	27,6	-
acide oléique	32,5	15,6
éthanol	22,3	-
n.octanol	27,5	8,5
n.hexane	18,4	51,1
mercure	485	475

## Conclusions

- **la tension interfaciale est d'autant plus grande que les liquides sont moins miscibles**
  - Importance du degré d'interaction des deux liquides
- **Plus la miscibilité entre deux liquides augmente :**
  - Plus le déséquilibre énergétique diminue
  - Plus la tension interfaciale diminue
- **Complète miscibilité**
  - Tension interfaciale nulle

## Conclusions

- Liquides polaires = fortes tensions superficielles  
car fortes liaisons intermoléculaires  
→ eau a une tension superficielle élevée
- Forces intermoléculaires responsables des tensions superficielles et interfaciales

Forces de Van der Waals (*London* : dipôles induits / attraction)

+/- Liaisons hydrogène (ex : eau)

+/- Liaisons métalliques (ex : mercure)



$$\gamma = \gamma^L + \gamma^X$$

L : London  
H : Hydrogène  
M : Métallique



$$\gamma_{\text{eau}} = \gamma_{\text{eau}}^L + \gamma_{\text{eau}}^H$$



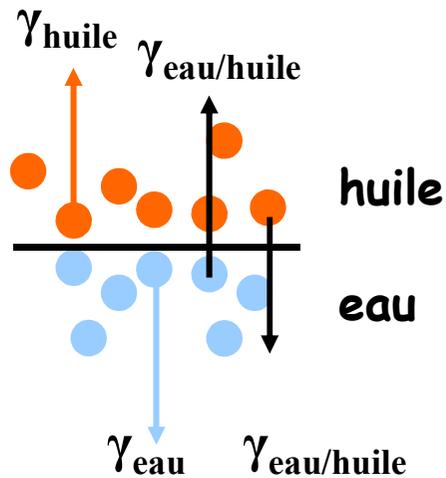
$$\gamma_{\text{huile}} = \gamma_{\text{huile}}^L$$



$$\gamma_{\text{Hg}} = \gamma_{\text{Hg}}^L + \gamma_{\text{Hg}}^M$$

## 2.2. Forces intermoléculaires aux interfaces

**But :** établir une relation entre les tensions interfaciales et les tensions superficielles de chaque liquide



### Molécules d'eau

attirées vers intérieur phase eau :  
forces London et Hydrogène  
attirées vers intérieur phase huile :  
forces London

### Molécules d'huile

attirées vers intérieur phase huile :  
forces London  
attirées vers intérieur phase eau :  
forces London

## Théorie de FOWKES

Interactions huile-eau à l'interface sont égales à la moyenne géométrique des forces d'attraction de London huile-huile et eau-eau.

### A l'interface eau/huile

<b>Eau</b>	<b>eau-eau</b> <b>eau-huile</b>	$\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} + \gamma_{\text{eau}}^{\text{H}}$ $(\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}})^{1/2}$
<b>Huile</b>	<b>huile-huile</b> <b>huile-eau</b>	$\gamma_{\text{huile}}^{\text{L}}$ $(\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}})^{1/2}$

$$\gamma_{\text{eau/huile}} = \text{eau/eau} - \text{eau/huile} + \text{huile/huile} - \text{huile/eau}$$

$$\gamma_{\text{eau/huile}} = \gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} + \gamma_{\text{eau}}^{\text{H}} - (\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}})^{1/2} + \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}} - (\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}})^{1/2}$$

## Théorie de FOWKES à l'interface eau/huile

$$\gamma_{\text{eau/huile}} = \gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} + \gamma_{\text{eau}}^{\text{H}} + \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}}}$$

- À l'interface, les interactions eau-eau ou huile-huile s'exercent de façon opposée aux interactions eau-huile ou huile-eau
- Plus  $(\gamma_{\text{eau}}^{\text{L}} \cdot \gamma_{\text{huile}}^{\text{L}})$  est grand, plus  $\gamma_{\text{eau/huile}}$  est petit
- Plus les deux liquides ont une affinité, plus le  $\gamma_i$  est faible

# Interfaces liquides

**1. Interfaces liquide - air**

**2. Interfaces liquide - liquide (liquides non miscibles)**

**3. Interfaces courbes : loi de LAPLACE**

**4. Relation entre tensions superficielles et interfaciales et interactions moléculaires**

**5. Adsorption aux interfaces liquides**

**6. Méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales**

- jusqu'à présent étude d'interfaces liquide/gaz PLANES  
désormais interfaces COURBES
- exemple : goutte de liquide dans l'air

Évolution du système



*Volume interne diminue*  
*Pression interne augmente*

Aire minimale



Etat d'équilibre : surface constante

Énergie libérée par la  
diminution de surface

=

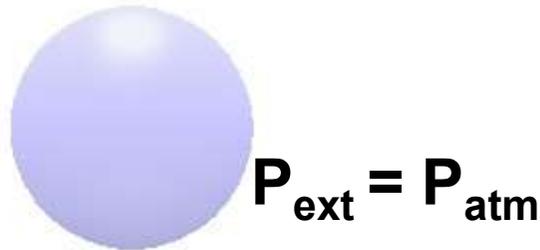
Travail des forces de  
pression

De part et d'autre d'une surface liquide courbe

→ il existe une différence de pression

→  $P_{\text{int}} > P_{\text{atmosphérique}}$

→ cette différence de pression  $\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{atm}}$   
= pression de LAPLACE



$$\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$$

Pression de Laplace



Relation entre excès de pression  $\Delta P$  et la tension superficielle du liquide

① Travail correspondant à la diminution de surface

$$dW = \gamma dA$$

② Travail des forces de pression s'exerçant sur les éléments de la surface

$$dW = f \cdot dl$$

③ Surpression dans la goutte : pression de LAPLACE

$$\Delta P = f/S \text{ soit } f = \Delta P \cdot S$$

→ Equilibre

$$\gamma dA = f \cdot dl$$

$$\gamma dA = \Delta P \cdot S \cdot dl$$

$$\gamma dA = \Delta P \cdot dV$$

## Application à une goutte

$$\gamma dA = \Delta P \cdot dV$$

$$A = 4 \pi r^2$$

$$dA = 8 \pi r dr$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$dV = 4 \pi r^2 dr$$

$$\gamma (8 \pi r dr) = \Delta P \cdot 4 \pi r^2 dr$$

$$2 \gamma = \Delta P \cdot r$$

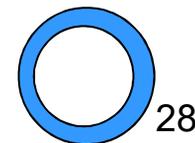
Equation de LAPLACE pour une goutte

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$



pour une bulle

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r}$$



Formule générale de LAPLACE pour toute surface courbe :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

- si r diminue,  $\Delta P$  augmente,  $P_{\text{int}}$  augmente /  $P_{\text{atm}}$
- si  $\gamma$  est grand,  $\Delta P$  est grande
- si surface plane :  $r_1$  et  $r_2 = \infty$ , alors  $\Delta P$  nulle

Quand aurons nous une surface sphérique ?



quand on peut négliger la pesanteur

Forces superficielles  $\gg$  forces de pesanteur



petites dimensions

### 3. Interfaces courbes

Forces  
superficielles



Forces de  
pesanteur



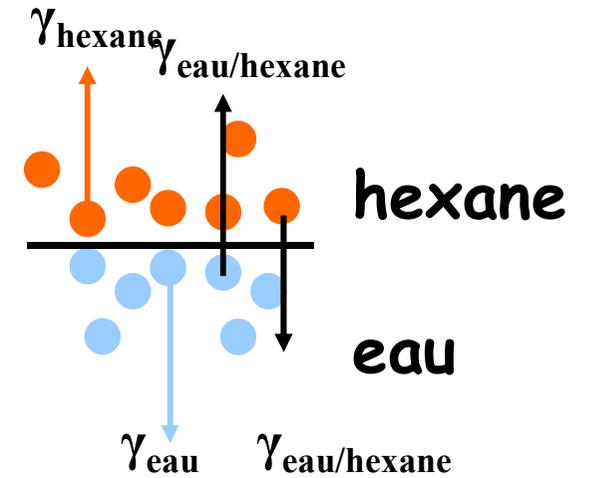
	<b>Surface</b> $4 \pi r^2$	<b>Volume</b> $4/3 \pi r^3$	
$r = 10^2$	$10^4$	$10^6$	<b>S&lt;P</b>
$r = 10$	$10^2$	$10^3$	<b>S&lt;P</b>
$r = 1$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>S=P</b>
$r = 10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	<b>S&gt;P</b>
$r = 10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	<b>S&gt;P</b>



sphères

## Exercice 1

Pour l'interface eau/hexane, quelle est la contribution de la liaison H dans les forces d'attraction ?



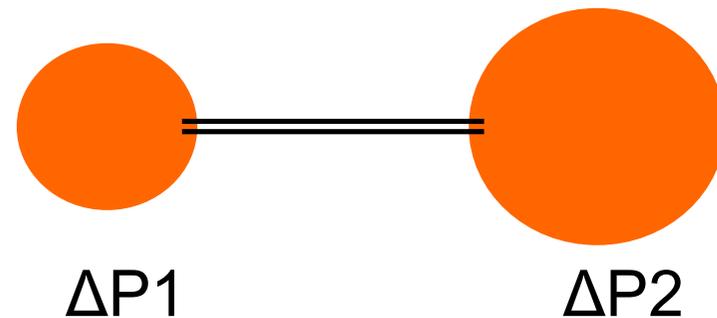
$\gamma_{\text{eau}}$	<b>72,8 mN.m<sup>-1</sup></b>
$\gamma_{\text{eau-hexane}}$	<b>51,1 mN.m<sup>-1</sup></b>
$\gamma_{\text{hexane}}$	<b>18,4 mN.m<sup>-1</sup></b>

$$\gamma_{\text{eau/hexane}}^i = \text{eau/eau} - \text{eau/hexane} + \text{hexane/hexane} - \text{hexane/eau}$$

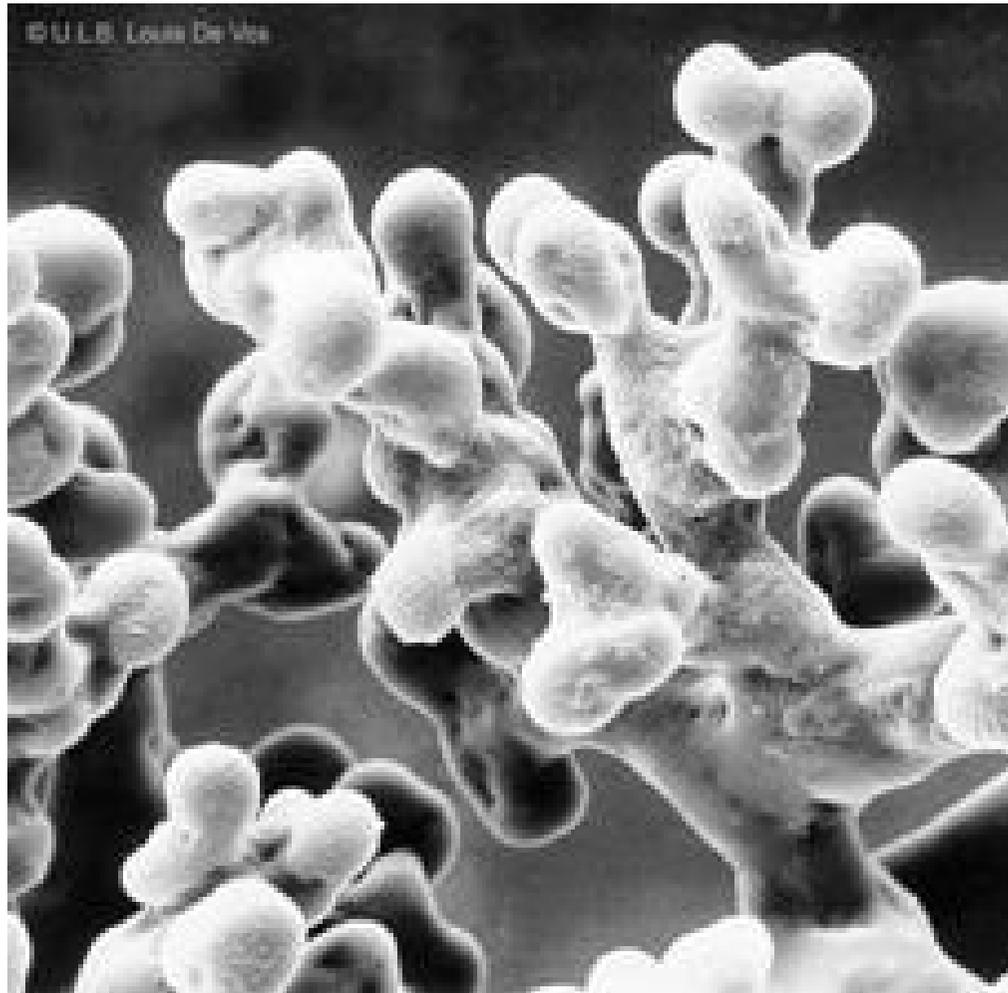
## Exercice 2

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Calculer la pression de Laplace pour deux gouttes d'huile ( $\gamma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ ) de rayon 1 et  $10 \mu\text{m}$ . On relie ces deux gouttes à l'aide d'un capillaire, que se passe-t-il ?



**Phénomène de dégradation très important pour les émulsions :  
le mûrissement d'Ostwald**



## Questions examens sur Interfaces liquides

# Examen mai 2013

## Partie 1. Interfaces liquides

1. Définir chaque terme et chaque valeur de ce tableau en expliquant ce qui se passe au niveau énergétique.

<b>Liquide (20°C)</b>	<b>Tension superficielle (mN.m<sup>-1</sup>) <math>\gamma_0</math></b>	<b>Tension interfaciale /eau (mN.m<sup>-1</sup>) <math>\gamma_i</math></b>
eau	73	-
acide acétique	27,6	-
acide oléique	32,5	15,6
mercure	485	475

2. Calculer les composantes de la tension superficielle du mercure à l'aide de la théorie de FOWKES et de la formule de la tension interfaciale  $\gamma_i$  (utiliser les valeurs du tableau).

Interaction eau-eau		$\gamma_{\text{eau}}^L + \gamma_{\text{eau}}^H$
	avec $\gamma_{\text{eau}}^L = 22 \text{ mN.m}^{-1}$	
Interaction eau-mercure		$(\gamma_{\text{eau}}^L \cdot \gamma_{\text{mercure}}^L)^{1/2}$
Interaction mercure-mercure	$\gamma_{\text{mercure}}^L + \gamma_{\text{mercure}}^M$	
Interaction mercure-eau		$(\gamma_{\text{eau}}^L \cdot \gamma_{\text{mercure}}^L)^{1/2}$

# Examen mai 2011

## **Partie 1.**

**1. Interface liquide/air : décrire ce qu'il se passe au niveau moléculaire à l'interface liquide/air, et en déduire l'état énergétique.**