

Phénomènes de surface

1. Tension superficielle et interfaciale
2. Energie de cohésion
3. Pression des surfaces courbes- loi de Laplace
4. Travail d'adhésion de deux liquides non miscibles
5. Phénomène de capillarité- lois
6. Applications : mousses et émulsions, embolie gazeuse, surfactant pulmonaire

La tension superficielle

Introduction

Bien que l'acier ait une masse volumique plus de sept fois supérieure à celle de l'eau, on peut poser à la surface de l'eau une aiguille à coudre ou une lame de rasoir sans qu'elle ne coule au fond du récipient.

Certains insectes tels que les gerris se déplacent à grande vitesse (1 m/s) à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple.

Ces phénomènes donnent l'impression que la surface des liquides se comporte comme une membrane élastique tendue

Le phénomène de tension superficielle fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, qui revêt une grande importance dans des cas bien définis.

Cette grandeur intervient principalement dans les phénomènes de capillarité et dans la formation des gouttes, des gouttelettes et des bulles, ainsi que dans les propriétés de mouillabilité des surfaces par les liquides.



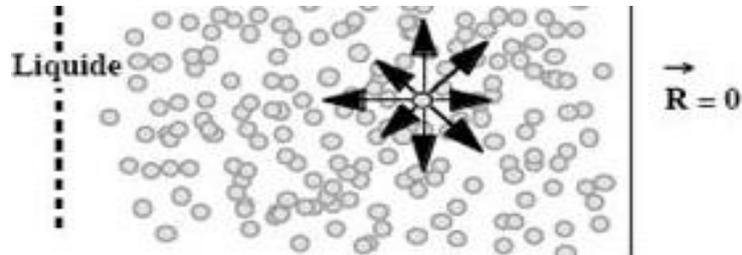
I/ Définition :

Les manifestations les plus courantes de la tension superficielle sont la formation de gouttes, de bulles de gaz qui s'élèvent dans un liquide, le ruissellement de l'eau par exemple sur des tissus imperméables, mais aussi la pénétration de liquides dans des espaces étroits. La montée de l'eau dans des tubes verticaux placés dans l'eau a déjà été observée par Léonard de Vinci. Ce phénomène était appelé capillarité (du latin capillus qui signifie cheveu) ; maintenant, le mot se réfère à tous les phénomènes qui sont liés à la forme d'une surface liquide.

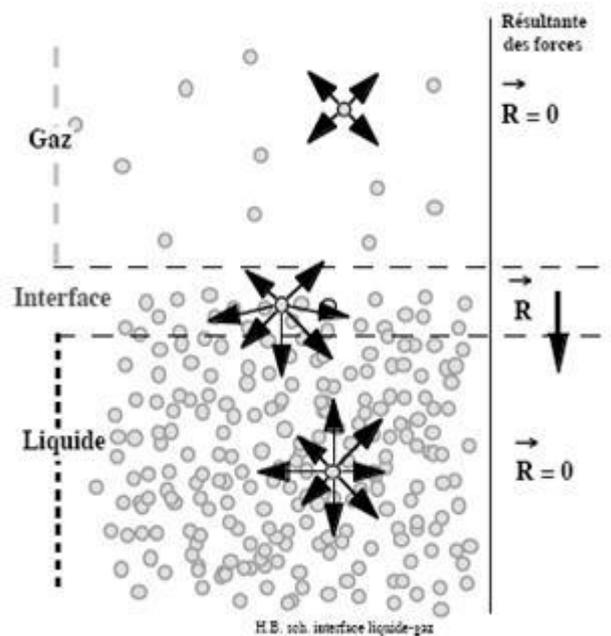
La tension superficielle est définie comme la force, existant à la surface d'un liquide, due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface. La tension superficielle σ est la **force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci**. Ce coefficient est homogène au quotient d'une force par une longueur.

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre.

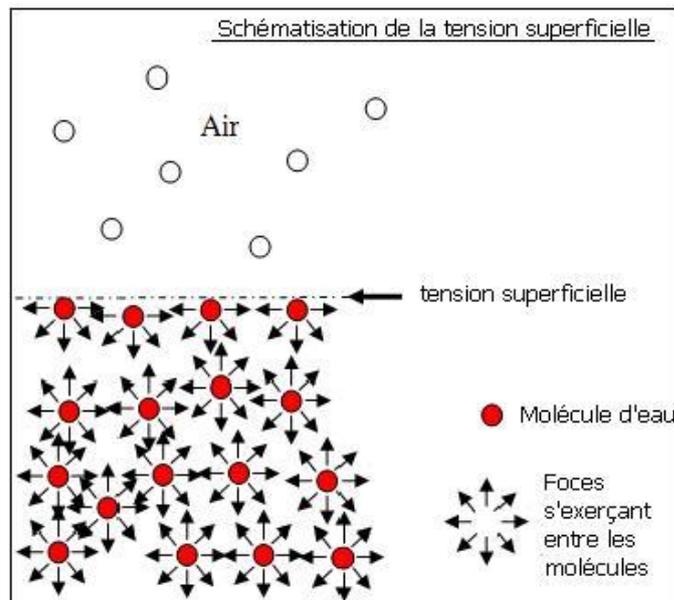
Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle en moyenne



A la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne : chaque molécule subit de la part des molécules placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force.



Ces molécules de surface se comportent donc comme une membrane tendue sur les autres molécules, comme pour les retenir, membrane qui comprime le liquide dans certains cas. D'où le terme de **tension superficielle**. L'épaisseur de cette couche superficielle de molécules varie entre 1 et 100nm



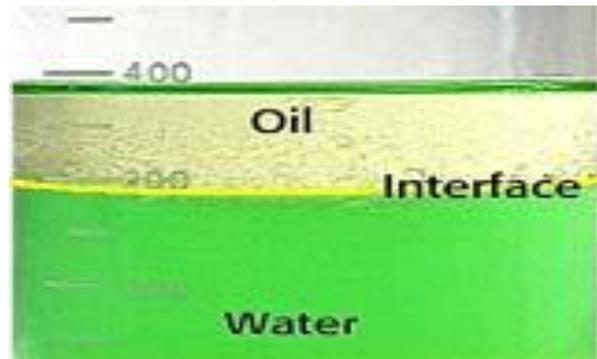
Ceci explique par ailleurs que tout liquide tend spontanément à diminuer sa surface. Ainsi se forment les gouttes et les bulles. La forme sphérique présente **le plus faible rapport surface/volume**.



La tension interfaciale σ_i est la force nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides immiscibles.

Dans le cas des matériaux solides, on considère les autres interfaces gaz-solide, liquide-solide et solide-solide, au voisinage desquelles les propriétés des phases en présence sont modifiées. Bien que la connaissance des propriétés interfaciales des métaux et alliages soit particulièrement importante dans les études de nucléation et de croissance, la cinétique des réactions et la catalyse, les phénomènes de corrosion, le frittage et le mouillage des liquides par les solides, nous n'aborderons pas ces propriétés dans le présent article.

Quand le liquide considéré est en contact avec un autre liquide non miscible, on définit de la même façon un coefficient de proportionnalité que l'on désigne par le terme de **tension interfaciale**.



II/Equations : Energie de cohesion

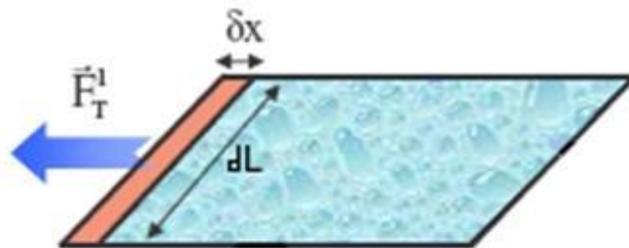
Pour accroître la surface il faut donc apporter de l'énergie. Il y a une proportionnalité entre le travail dW que l'on fournit et l'augmentation dA de l'aire de la surface liquide ; on écrit simplement :

$$dW = \sigma dA$$

le coefficient de proportionnalité σ est appelé coefficient de la **Tension superficielle**

Remarquons que l'énergie dépensée pour augmenter l'aire superficielle correspond au travail d'une force F.

$$dF = \sigma dl$$



La tension superficielle est donc la force de traction par unité de longueur agissant sur un élément de surface, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de celle-ci. Elle est due à l'attraction entre les molécules et elle mesure la résistance à l'augmentation de surface.

III/ Unités :

La tension superficielle est mesurée par le quotient de la norme de la force f par la longueur l sur laquelle elle s'exerce.

L'unité de mesure de la tension superficielle est: $\mathbf{N.m^{-1}}$

qui est équivalent aux $(\mathbf{J.m^{-2}})$ ou $(\mathbf{dyne/cm})$.

On notera que la tension superficielle **diminue** lorsque la **température augmente** : cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique

Ordres de grandeur (dans le cas d'interface liquide-air)

Liquide	σ (N·m ⁻¹) à 20 °C
eau (à 20 °C)	73 x 10 ⁻³
eau (à 0 °C)	75,6 x 10 ⁻³
huile végétale	32 x 10 ⁻³
Ethanol	22 x 10 ⁻³
Ether	17 x 10 ⁻³
Mercure	480 x 10 ⁻³

IV/ Conséquences de la tension superficielle

1/ Pression des surfaces courbes (Loi de LAPLACE)

Prenons l'exemple d'une bulle de gaz au sein d'un liquide. Supposons, pour simplifier, que cette bulle est sphérique

Soit une membrane sphérique remplie d'un liquide. La résultante de toutes les forces de tension superficielle a pour effet d'exercer une compression de façon à réduire la surface de la sphère. Il existe donc une **surpression** à l'intérieur de la sphère

L'existence de cette bulle suggère que la pression interne P_i est supérieure à la pression externe P_e . Calculons $P_i - P_e$ en prenant un élément de surface de la bulle.

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

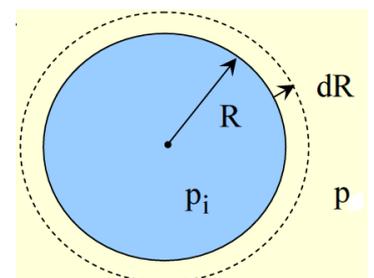
Si on augmente le rayon R de la goutte de dR , son volume augmente de $S \cdot dr = 4\pi R^2 dR$, où S est la surface de la goutte.

Travail des forces de pression au cours de cette opération :

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

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

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



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

La surface d'une sphère vaut : $S = 4\pi R^2$

Son augmentation dS est égale à : $dS = 8\pi R dR$.

Il s'ensuit : $\Delta p = P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R}$

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

Remarque :

Cette relation montre qu'il n'y a pas de variation de pression à la traversée d'une surface plane puisque dans ce cas R est infini

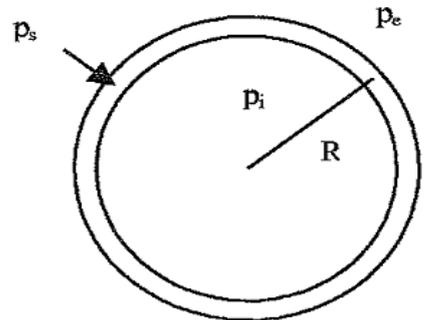
2/ Application : Bulle de savon :

Une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation

$$P_i - P_s = \frac{2\sigma}{R} \dots\dots\dots(1)$$

$$P_s - P_e = \frac{2\sigma}{R} \dots\dots\dots(2)$$

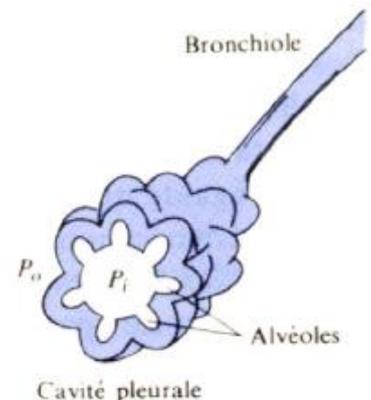
$$P_i - P_e = \frac{4\sigma}{R}$$



Si R augmente, $P_i - P_e$ diminue : la pression est plus grande dans une petite bulle que dans une grande. En conséquence, si on met deux bulles en contact, la plus petite va se dégonfler dans la plus grande

Application en Biologie : la respiration chez les êtres vivants

La surface des poumons est augmentée par la présence des alvéoles. La dilatation des poumons 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.

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.

4/ Phénomène de capillarité

4.1/ Observation

Dans un tube de verre étroit (tube à essai), l'interface air-liquide est bombée vers le bas : la surface forme un ménisque concave ; de plus, l'eau s'élève le long des parois.

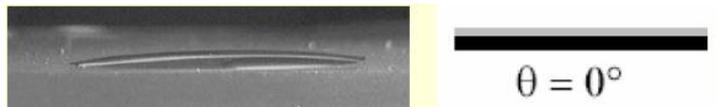
- L'eau monte aussi le long des fibres d'une feuille de papier trempée dans un verre d'eau. Il peut donc avoir ascension de l'eau, malgré les forces de gravité.



4.2/ Interprétation

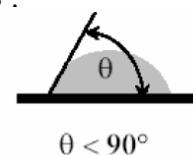
Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut :

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

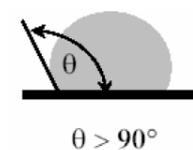
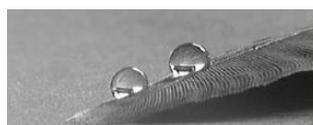


- soit former une lentille, avec deux cas de figure :

- le liquide **mouille imparfaitement** le solide $\rightarrow \theta < 90^\circ$.



- le liquide **ne mouille pas** le solide $\rightarrow \theta > 90^\circ$

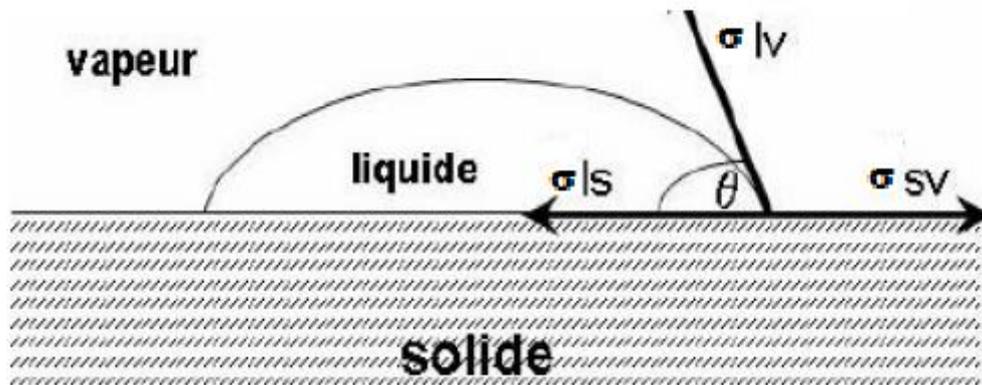


4.3/ Modélisation

L'angle θ s'appelle angle de contact. Il dépend à la fois du liquide, du solide qui le supporte ou le contient, et du gaz qui environne les deux. Trois paramètres sont donc à prendre en compte :

- La tension superficielle σ_{sl} entre le solide et le liquide ;
- La tension superficielle σ_{lv} entre le liquide et sa phase vapeur ;
- La tension superficielle σ_{sv} entre le solide et la vapeur.

Le schéma ci-dessous montre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes :



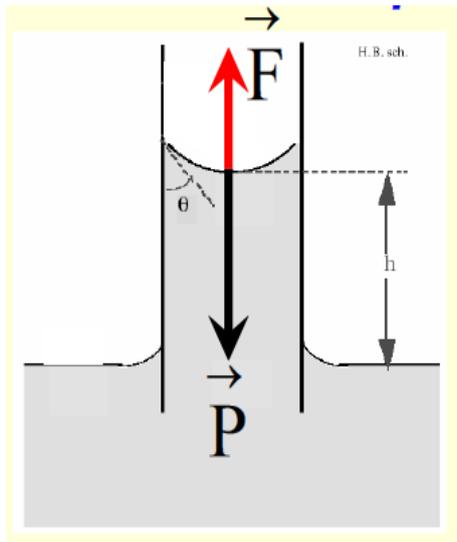
L'équilibre de la goutte se traduit par :

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos\theta$$

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

Ainsi, les phénomènes de capillarité sont liés à un équilibre entre les énergies de surface liquide –vapeur, liquide –solide et solide-vapeur.

4.4/ Ascension capillaire (du latin capillus : cheveu)



Un tube de verre de faible diamètre est plongé dans un liquide mouillant, de l'eau par exemple. Dans le tube, le niveau du liquide est supérieur au niveau de la surface libre du récipient.

Le ménisque concave fait un angle θ avec la surface du tube.

L'ascension capillaire est due aux forces superficielles appliquées en tout point du contour du ménisque. La résultante F de ces forces équilibre le poids P du liquide soulevé.

L'élévation du liquide dans le tube compense la différence de pression entre les deux côtés de la paroi. (Loi de Laplace).

Le poids de la colonne de liquide dans le tube $P = mg = \pi R^2 \rho g h$

est équilibré par la force de tension superficielle $F = 2\pi R \sigma \cos\theta$

s'exerçant sur la ligne de raccordement entre le liquide et la paroi du tube.

On obtient ainsi la relation

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

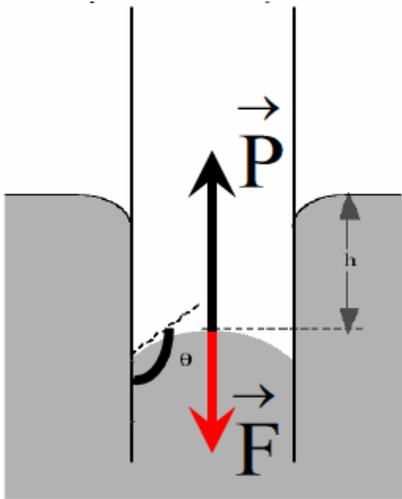
que l'on appelle **Loi de Jurin**

R : rayon intérieur du tube, ρ : masse volumique du liquide, g : accélération de la pesanteur, σ : tension superficielle du liquide, θ : angle de raccordement liquide/solide, $\cos\theta$: parce que seule la composante verticale contribue à la résultante F .

Dans le cas du mouillage parfait, $\cos\theta = 1$.

Remarque :

Si l'angle θ dépasse 90° , la loi de Jurin donne h négatif. On parle alors de **dépression capillaire**. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants.



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.

Quelques valeur de l'angle de contact :

Interface dans l'air	Ange de contact θ	Ascension capillaire
Eau - verre	0	↑
Liquide org. - verre	0	↑
Alcool - verre	0	↑
Mercure - verre	140	↓

Interface dans l'air	Ange de contact θ	Ascension capillaire
Kérozène - verre	26	↑
Eau - paraffine	107	↓
Eau - acier	90	nulle
Eau - bois	0	↑

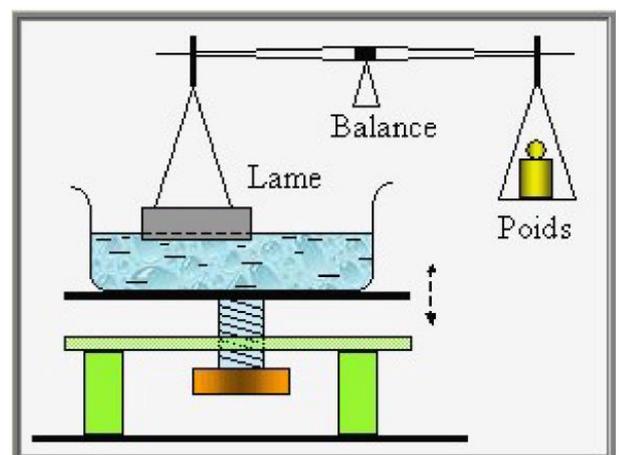
5/ Mesure de la tension superficielle

5.1/Méthode du capillaire

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

5.2/ Traction sur une lame immergée

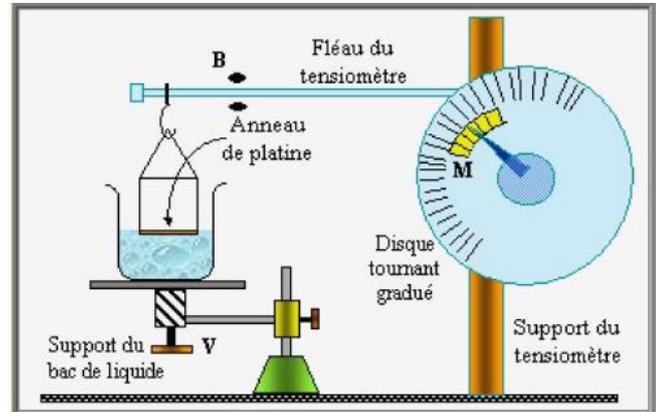
On installe sur une extrémité d'un fléau de balance une lame métallique dont on connaît la masse. Une fois l'équilibre atteint, la lame étant hors du liquide, à l'aide d'une vis sans fin on remonte lentement un bac chargé du liquide. Au moment où il y a contact entre la lame et le liquide, une force 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.

5.3/Arrachement d'un anneau immergé

On remplace la lame précédente par un anneau en platine. Cette fois on immerge l'anneau dans le liquide. On positionne le fléau de la balance à l'équilibre. Avec la vis sans fin on abaisse lentement le réservoir. Lorsque l'anneau tend à sortir du liquide, la tension de surface se développe : l'anneau est attiré vers le liquide et suit le mouvement descendant du niveau de liquide. Il faut alors ajouter des poids sur l'autre plateau de la balance pour le maintenir en position horizontale, jusqu'au moment où on obtient l'arrachement.



6/ Effets de la tension superficielle

6.1 Le surfactant :

Le poumon est constitué de petites cavités grossièrement sphériques appelées "alvéoles". Avant la naissance, ces alvéoles sont presque collabées et remplies de liquide amniotique. A la naissance, le nouveau-né va, pour la première fois, remplir ses poumons d'air et gonfler ses alvéoles. Il va donc créer une interface alvéole-air très importante. La paroi de l'alvéole étant recouverte d'un liquide, le nouveau-né doit donc dépenser une énergie libre importante pour créer cette interface afin de remplir ses poumons. Selon la loi de Laplace, plus la taille des sphères est petite, plus la pression nécessaire pour gonfler la sphère est importante. Chez le fœtus, les alvéoles sont repliées les unes sur les autres donc très petites et l'effort fourni lors de la toute première inspiration à la naissance est donc très important. Par la suite, il est moins difficile de gonfler ses alvéoles lors des inspirations suivantes puisqu'on part d'alvéoles déjà partiellement gonflées .

Chez les enfants nés à terme, les alvéoles sont recouvertes d'une substance naturelle tensioactive appelée le surfactant* . Cette substance, en réduisant la tension superficielle de l'interface alvéole- air, va réduire le travail fourni par le nouveau-né.

Chez certains prématurés, le surfactant n'est pas encore formé : à la naissance, il est donc beaucoup plus difficile au bébé de gonfler ses poumons ce qui peut se traduire par une insuffisance respiratoire sévère.

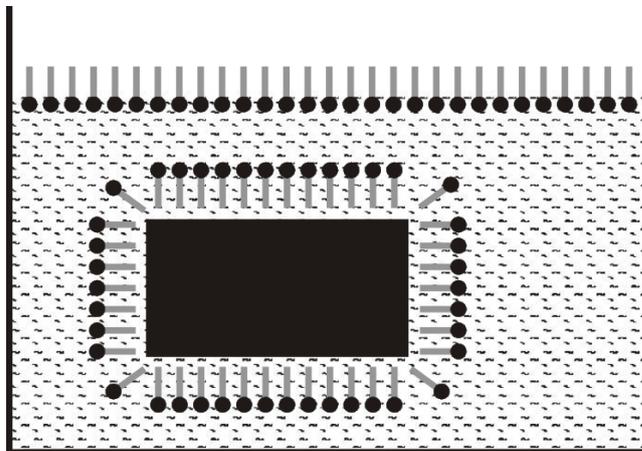
Chez l'adulte, le surfactant minimise le travail respiratoire nécessaire à l'inspiration (les alvéoles augmentent de taille) et limite ainsi l'effort fourni ainsi que le développement de l'emphysème. La présence de mousse dans les crachats est un signe de la présence du surfactant (de même que l'eau savonneuse fait de la mousse).

6.2 Tensioactifs – Emulsions - Micelle

Les agents tensioactifs sont des produits chimiques qui modifient la tension superficielle ; en pratique, ils diminuent la tension superficielle des liquides dans lesquels on les dissout. On les appelle aussi selon les circonstances : savons, détergents, surfactants, lessives.

Mécanisme d'action

Le mécanisme de leur action est une structure amphiphile : ils sont composés d'une partie (ou pôle) hydrophile et d'une partie (ou pôle) hydrophobe. Ils ont donc tendance à s'interposer au niveau des interfaces pour minimiser l'énergie libre.



Principe des tensioactifs : ils sont composés d'un pôle hydrophile (représenté par un cercle) et d'un pôle hydrophobe (représenté par un trait), ils viennent s'interposer aux interfaces. Ici, la formation de l'interface air-eau ne coûte pas d'énergie puisque les liaisons eau-eau rompues sont remplacées par des liaisons eau-tensioactif. De même, à l'interface solide hydrophobe (noir) – eau, les liaisons eau-eau rompues sont remplacées par des liaisons eau-tensioactif. Le tensioactif tourne son pôle hydrophile vers l'eau et son pôle hydrophobe vers l'air ou vers les solides hydrophobes.

Lorsque leur concentration augmente, ces agents s'organisent alors en micelles qui sont de petites sphères dont la surface est constituée des pôles hydrophiles et le cœur des queues hydrophobes.



Micelle

Typiquement, la tension superficielle de l'eau (autour de 70 mN/m pour de l'eau pure) descend à 40 mN/m lorsqu'on lui ajoute un savon.

6.3 Effets des tensioactifs

- **Stabilisation des colloïdes**

Les tensioactifs en minimisant les tensions d'interface, favorisent la formation des colloïdes qui, on l'a vu, ont une grande surface de contact. Par là même, ils les stabilisent.

On peut citer pour exemple les bulles de savon, la caséine (protéine tensioactive) du lait qui le stabilise, la moutarde ajoutée à la mayonnaise pour l'aider à "tenir"...

- **Effets détergent**

Lorsqu'on veut laver une surface solide sur laquelle se trouvent des particules (graisse par exemple), il est en général insuffisant de rincer avec de l'eau pure. En effet, l'eau aura tendance à glisser sur les particules hydrophobes, sans pouvoir les détacher de la surface. C'est la raison pour laquelle on utilise des savons ou détergents. Ceux-ci vont favoriser l'extraction des particules dans l'eau en les entourant par leurs pôles hydrophobes. Pour avoir une efficacité, il suffit que les savons tapissent la surface hydrophobe par une couche monomoléculaire ; il faut donc peu de savon pour obtenir un effet notable ("quelques gouttes suffisent"...).

- **Agents mouillants**

L'utilisation de tensioactifs permet aussi de favoriser le mouillage de surfaces. Par exemple, la cornée qui tapisse la surface externe de l'œil, est hydrophobe. De l'eau pure ne mouillerait donc pas la cornée. Il existe donc dans les larmes des glycoprotéines appelées mucines. Une anomalie qualitative des larmes peut donc conduire à une sécheresse de l'œil.

- **Effet antibactérien**

Certains agents antibactériens (ammoniums quaternaires) sont en fait des agents tensioactifs qui dissolvent la membrane bactérienne.