

Chapitre 1 : Phénomènes de surface

1.1. Introduction

Les phénomènes de surface jouent un rôle fondamental dans de nombreux processus naturels et technologiques. Ils concernent les interactions qui se produisent à l'interface entre deux milieux différents, tels que solide-gaz, liquide-gaz, ou liquide-liquide. Contrairement aux molécules situées à l'intérieur d'un matériau, les molécules à la surface possèdent une énergie et des propriétés spécifiques, dues à leur environnement asymétrique. Ces phénomènes incluent la tension de surface, l'adsorption, le mouillage, et la capillarité.

1.2. Tension de surface et énergie libre de surface

La tension de surface (tension superficielle) et l'énergie libre de surface sont des concepts clés en physique et en chimie, particulièrement en matière de liquides. Ces phénomènes résultent des interactions entre molécules à l'interface entre deux milieux, comme un liquide et un gaz.

1.2.1. Tension de surface (tension superficielle)

La tension de surface est une force par unité de longueur agissant à la surface d'un liquide. Elle provient de la cohésion moléculaire et est responsable de la minimisation de la surface libre d'un liquide.

Origine physique

Les molécules situées à l'intérieur du liquide sont entourées de toutes parts par d'autres molécules, subissant des forces attractives égales. À la surface, les molécules manquent de voisins du côté extérieur, ce qui crée une force résultante dirigée vers l'intérieur du liquide. Cela rend la surface du liquide semblable à une membrane élastique.

Exemples observables

Les gouttes d'eau prennent une forme sphérique.



Figure 1-1: Gouttes d'eau

Les insectes comme les gerris (araignées d'eau) peuvent marcher sur l'eau.



Figure 1-2 : Araignées d'eau

Formule

La tension de surface γ est définie par la force par unité de longueur.

$$\gamma = \frac{F}{L}$$

où F est la force, et L est la longueur sur laquelle la force agit.

Unités

Système international (SI) : newton par mètre (N/m).

1.2.2. Énergie libre de surface

L'énergie libre de surface est l'énergie nécessaire pour augmenter la surface libre d'un liquide de manière réversible. Elle est directement liée à la tension de surface.

Origine physique

La création de nouvelle surface nécessite la rupture de liaisons intermoléculaires. Cela consomme de l'énergie. Plus la tension de surface est élevée, plus il faut d'énergie pour créer une surface supplémentaire.

Formule

La variation de l'énergie libre de surface ΔG est proportionnelle à la variation de la surface ΔA .

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A$$

où γ est la tension de surface et ΔA est l'augmentation de la surface.

Applications pratiques

Les processus industriels (revêtements, fabrication de mousses, etc.). La chimie des détergents qui réduisent la tension de surface pour faciliter le mouillage.

1.2.3 Facteurs influençant la tension de surface

Température

Une augmentation de la température réduit la tension de surface, car l'énergie thermique affaiblit les forces de cohésion.

Présence d'impuretés

Les tensioactifs (comme les savons) réduisent la tension de surface.

Nature du liquide

Les liquides polaires, comme l'eau, ont une tension de surface plus élevée que les liquides apolaires comme l'huile.

1.2.4 Equation thermodynamique générale

Les surfaces et interfaces jouent un rôle fondamental dans de nombreux phénomènes physiques, chimiques et biologiques : mouillage, adsorption, catalyse, formation des bulles, etc. Lorsqu'on crée une surface, on rompt des liaisons entre molécules, ce qui engendre un excès d'énergie. Cet excès se traduit par la tension superficielle.

La tension superficielle (notée γ) est définie comme le travail nécessaire pour créer une unité de surface à température et pression constantes.

$$\gamma = \frac{(\partial G)}{(\partial A)}_{(T,P,n)}$$

Elle s'exprime en N.m^{-1} ou en J.m^{-2}

➤ Energie de surface et travail de formation

Le travail élémentaire pour créer une surface :

$$\delta W = \gamma \cdot dA$$

Donc, pour une surface de surface totale A :

$$W = \gamma A$$

cette énergie correspond à l'énergie libre de surface.

➤ Fonctions thermodynamiques associées

(a) Energie interne :

Définition :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne correspond à la somme de la chaleur échangée et du travail effectué sur le système.

Pour un système possédant une surface :

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA$$

TdS : chaleur reçue (transformation réversible)

$- PdV$: travail des forces de pression.

γdA : travail de création de surface

Ainsi,

U représente l'énergie totale stockée dans le système (thermique, mécanique, de surface...), mais elle ne tient pas compte des conditions extérieures constantes (T, P).

(b) Energie libre de Helmholtz (F)

Définition :

$$F = U - TS$$

Différentielle :

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

Interprétation physique : F représente l'énergie disponible pour effectuer un travail utile à température constante. Lorsque S est constante, le système évolue spontanément vers une valeur minimale de F . On l'utilise surtout lorsque la température (T) et le volume (V) sont constants, (par exemple dans un récipient fermé sans variation de volume).

(c) Energie libre de Gibbs (G)

Définition :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Différentielle :

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

Interprétation physique : G représente l'énergie libre utile d température et pression constantes. À T et P constantes, le système tend vers une valeur minimale de G à l'équilibre. c'est la fonction la plus utilisée en chimie et dans les systèmes ouverts à pression constante (conditions expérimentales courantes).

Exemple d'interprétation :

Si la température varie (chauffage d'un liquide) → on étudie plutôt U .

Si le volume est constant et T fixée → $+ F$ est la fonction la plus utile.

Pour les réactions chimiques à pression constante → G est la fonction la plus pertinente.

1.2.5 Tension superficielle vs température

➤ *Équation d'Eötvös (relation théorique)*

Le physicien Eötvös (1886) a montré expérimentalement que, pour la plupart des liquides :

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T)$$

où :

- γ = tension superficielle ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
- V_m = volume molaire du liquide ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
- T_c = température critique du liquide (K)
- T = température absolue (K)
- k = constante d'Eötvös $\approx 2,1 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-2/3}$

➤ *Interprétation physique*

L'équation montre que la tension superficielle diminue linéairement avec la température.

À la température critique T_c , la tension superficielle devient nulle : $\gamma = 0$.

Cela signifie qu'à ce point, la distinction entre phase liquide et vapeur disparaît.

➤ *Simplification de la relation*

Pour un liquide donné, V_m et T_c sont constants, donc :

$$\gamma = k' \cdot (T_c - T)$$

$$\text{avec } k' = k / V_m^{2/3}$$

$$\rightarrow \gamma = -k' \cdot T + k' \cdot T_c$$

Si on note $\gamma_0 = k' \cdot T_c$ et $a = k'$, on obtient :

$$\gamma = \gamma_0 - a \cdot T$$

➤ *Exemple numérique (eau)*

Pour l'eau :

- $T_c = 647 \text{ K}$
- $V_m \approx 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
- $k = 2,1 \times 10^{-7}$

Alors :

$$k' = k / V_m^{2/3} \approx 1,5 \times 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\gamma_0 = k' \cdot T_c \approx 0,075 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\gamma = 0,075 - 1,5 \times 10^{-4} \cdot T \text{ (cette relation est utilisée dans le TD série n°1.)}$$

1.2.6. Équation de Laplace

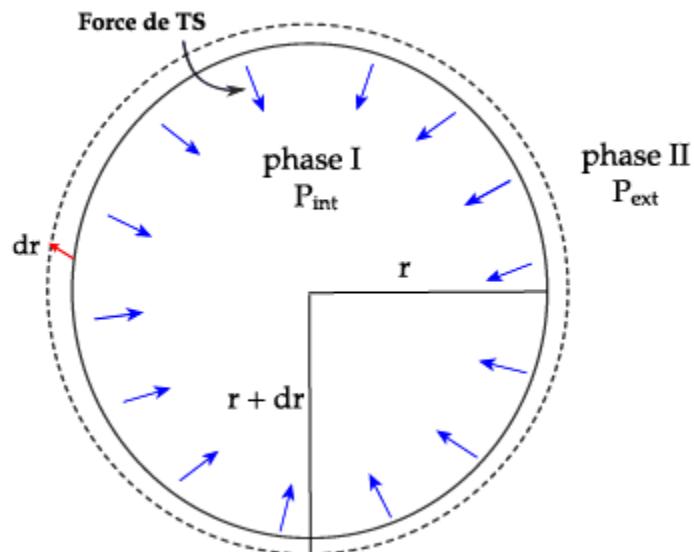
Beaucoup d'interfaces rencontrées sont sous forme de courbes (émulsions, bulles d'air, ...).

Dans cette section on décrira les forces de pression qui y règnent de part et d'autre de ces surfaces courbes.

Lorsque la frontière physique de séparation entre un liquide et un gaz est une surface courbe, les pressions de part et d'autre de cette surface sont différentes. La loi de Laplace relie cette différence de pression à la constante de tension superficielle du liquide considéré.

$$(P_{int} - P_{ext}) = \frac{2\gamma}{r}$$

La loi de Laplace stipule que la pression du côté concave (phase I) est plus forte que celle du côté convexe (phase II). C'est cette force de pression qui équilibre la force de tension superficielle.

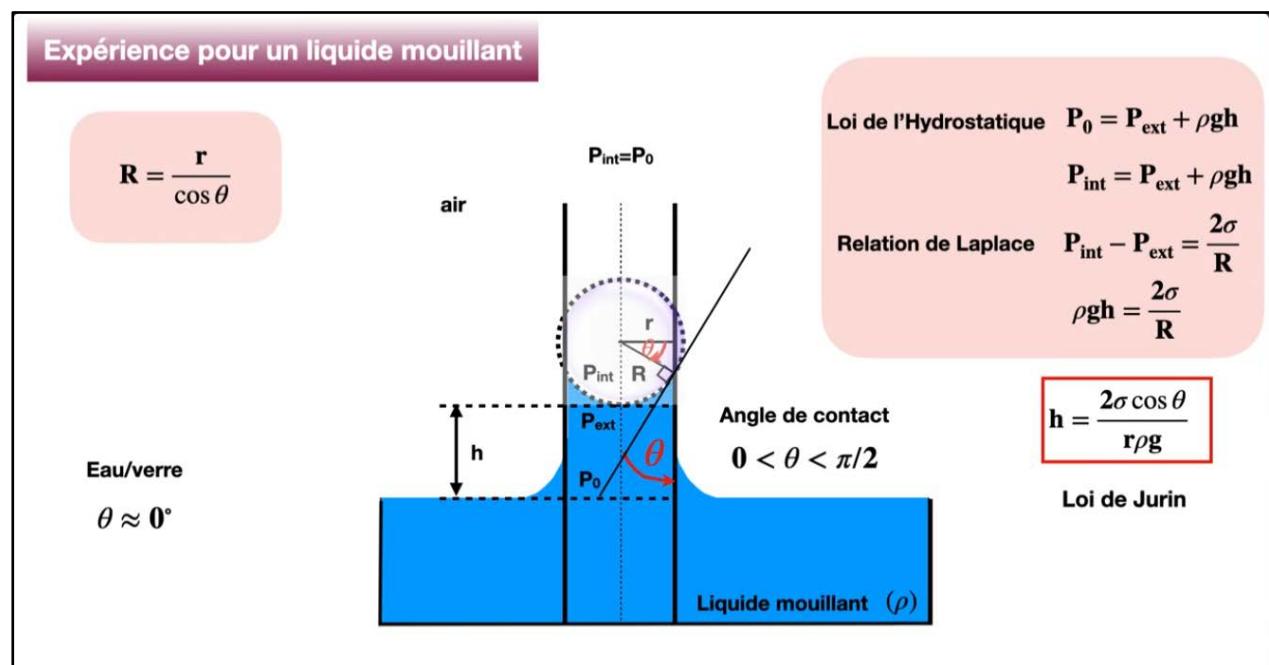


1.2 Méthodes de mesure de la tension superficielle

1.2.1 La loi de Jurin

➤ *Introduction*

La **capillarité** désigne l'élévation (ou l'abaissement) d'un liquide dans un tube fin (capillaire) en raison des forces de tension superficielle et des interactions liquide-solide. Le phénomène s'explique par l'équilibre entre la **pression de Laplace** due à la courbure du ménisque et la **pression hydrostatique** liée à la colonne de liquide.



➤ *Definitions et notations (figure)*

- **r** : **rayon interne du tube capillaire** (demi-diamètre du tube).
- **R** : **rayon de courbure du ménisque** (la sphère qui approime la ménisque).
- **θ** : **angle de contact** (angle liquide–solide mesuré dans le liquide).
- σ : tension de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$).
- ρ : masse volumique du liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).
- g : accélération de la pesanteur ($\approx 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$).
- h : hauteur d'élévation (positive si le liquide monte dans le tube).

Remarque géométrique (figure) : pour un ménisque sphérique et un tube droit, la géométrie donne :

$$R = r / \cos \theta$$

ce qui relie le rayon du tube r , l'angle de contact θ et le rayon de courbure R .

➤ *Relation de Laplace (pression due à la courbure)*

La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la courbure (ménisque) est donnée par la loi de Laplace pour une surface sphérique :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = 2\sigma/R$$

➤ *Loi hydrostatique*

La différence de pression entre deux points à une hauteur h s'écrit :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \rho gh$$

(Ici on compare la pression juste en dessous du ménisque dans le tube à la pression extérieure au niveau de la surface libre du réservoir.)

➤ **Équilibre — Déduction de la loi de Jurin**

Égaliser la pression de Laplace et la différence hydrostatique :

$$\rho gh = 2\sigma/R$$

En remplaçant R par $r/\cos\theta$:

$$Pgh = 2\sigma \cos\theta/r$$

D'où la **loi de Jurin** :

$$h = 2\sigma \cos\theta / \rho g$$

➤ *Interprétation physique*

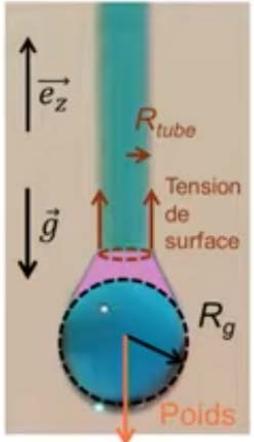
- Si $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ (liquide mouillant, p. ex. eau sur verre), $\cos\theta > 0 \rightarrow h > 0$: le liquide **monte** dans le tube.
- Si $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0 \rightarrow h = 0$: pas d'élévation.
- Si $\theta > 90^\circ$ (liquide non mouillant), $\cos\theta < 0 \rightarrow h < 0$: **dépression** (le liquide est abaissé dans le tube).

1.2.2 La goutte suspendue

➤ *Description de l'expérience*

Une goutte de liquide est suspendue à l'extrémité d'un tube capillaire de rayon R_{tube} .

La goutte est retenue grâce à la **tension de surface** exercée le long du **ménisque** qui relie le liquide au bord du tube.



Analyse simplifiée :

$$\vec{F}_{tension\ de\ surface} = 2\pi R_{tube} \cdot \gamma \vec{e}_z$$

$$\overrightarrow{Poids} = m\vec{g} = \rho \cdot \frac{4\pi R^3}{3} g \vec{g}$$

A l'équilibre :

$$\rho \cdot \frac{4\pi R^3}{3} g = 2\pi R_{tube} \cdot \gamma \Rightarrow \gamma \approx \rho \cdot \frac{2R^3}{3R_{tube}} g$$

Mais le poids de la goutte est sous-estimé !

- R_{tube} : rayon intérieur du tube.
- R_g : rayon approximatif de la goutte.
- γ : tension de surface du liquide.
- ρ : masse volumique du liquide.
- g : accélération de la pesanteur.

Élément	Expression	Direction
Tension de surface au bord du ménisque	$F = 2 \pi R_{tube} \gamma$	vers le haut
Poids de la goutte	$P = 4/3 \pi R_g^3 \rho g$	vers le bas
Condition d'équilibre	$P = F$	—
Résultat final	$2 \pi \rho g R_g^3 / 3 R_{tube}$	—

En effet, la forme réelle de la goutte n'est pas parfaitement sphérique, et une partie du liquide reste accrochée au bord du tube après la rupture.

Ainsi, le calcul théorique donne une **valeur de γ légèrement plus faible** que la valeur réelle (erreur systématique).

1.2.3 Méthode de mesure de la tension superficielle par la méthode de l'anneau de Du Noüy

➤ *Introduction*

Le but de cette méthode est de mesurer la tension superficielle (γ) d'un liquide, en déterminant la force nécessaire pour détacher un anneau métallique de la surface du liquide.

➤ *Appareillage*

- Un **anneau métallique** (souvent en alliage platine–iridium) de rayon R connu,
- Un **tensiomètre** équipé d'un **capteur de force précis** et d'un dispositif de **déplacement vertical** à vitesse contrôlée,
- Un **récipient** contenant le liquide,
- Une **flamme d'alcool** pour le nettoyage de l'anneau,
- Des **pince**s pour manipuler l'anneau sans le contaminer,
- Un **thermomètre** pour contrôler la température du liquide,
- Des **solvants de nettoyage** et de l'eau distillée.

➤ *Nettoyage et préparation de l'anneau*

Cette étape est cruciale pour obtenir des mesures précises.

1) Chauffer brièvement l'anneau dans une flamme douce d'alcool jusqu'à ce qu'il rougit légèrement.

2) Laisser refroidir à l'air sans le toucher.

Ce chauffage détruit les impuretés organiques (graisses, poussières, détergents). Ne jamais toucher l'anneau avec les doigts après nettoyage pour éviter toute recontamination

➤ *Préparation du liquide*

1) Maintenir la température constante (la tension superficielle dépend de la température).

2) Éliminer toute bulle ou impureté flottante à la surface.

➤ *Procédure expérimentale*

1) Abaisser lentement l'anneau jusqu'à ce qu'il soit **immergé juste sous la surface** du liquide.

2) Régler le zéro du tensiomètre à ce moment.

3) Remonter l'anneau lentement à vitesse constante.

4) Observer la courbe de la force mesurée :

- la force augmente progressivement,
- atteint une **valeur maximale** F_{max} ,
- puis chute brusquement lorsque le film liquide se rompt.

5) Noter la valeur F_{max} .

6) Répéter la mesure au moins **3 à 5 fois** et calculer la moyenne.

➤ ***Calcul de la tension superficielle***

$$\gamma = \frac{F_{max}}{4\pi R f}$$

où :

- γ : tension superficielle ($N \cdot m^{-1}$ ou $mN \cdot m^{-1}$),
- F_{max} : force maximale mesurée (N),
- R : rayon moyen de l'anneau (m),
- f : **facteur de correction**.

Le terme $4\pi R^4$ représente la circonférence totale des deux bords de l'anneau (interne et externe).