

Chapitre 1 : Notion de tension superficielle

Introduction

La chimie des surfaces, c'est un phénomène qui s'intéresse à l'étude des forces qui se produisent à l'échelle moléculaire dans une interface (liquide-liquide, liquide-solide et liquide-gaz).

Définition de la surface et interface :

Surface : Partie extérieure d'un corps, qui le circonscrit en tous sens ; face apparente.

Interface : Zone limite située entre deux phases adjacentes (solide-solide, liquide-liquide).

L'interface correspond à la zone limite située entre deux phases adjacentes. (Gaz / liquide, Gaz / solide, Liquide/liquide, Liquide/solide, Solide/solide), On distingue deux types d'interface :

- **Les interfaces liquides**; résultant de l'association de deux liquides ou d'un liquide et d'un gaz
- **Les interfaces solides**; présentes dans les systèmes solide-liquide, solide-gaz et solide-solide.

Différents exemples permettent d'illustrer l'influence des phénomènes de surface :

* Bien que l'acier ait une masse volumique plus de 7 fois supérieure à celle de l'eau, on peut poser à la surface de l'eau une aiguille à coudre ou un trombone sans qu'ils ne coulent au fond du récipient.

* Certains insectes se déplacent à la surface de l'eau comme s'ils glissaient sur un film souple.

* On observe des ménisques sur les bords des verreries (verres, pipettes, récipients...) contenant un liquide.

* Lorsqu'on met en contact un milieu poreux ou des tubes très fins (capillaires) avec un liquide, celui-ci monte dans le milieu.

* Des gouttes de liquide posées sur un plan horizontal ne s'étalent pas, mais prennent une forme oblongue.

Tous ces exemples s'expliquent par la présence d'une force complémentaire à la force du liquide : **la force de tension superficielle**

Les applications des phénomènes interfaciaux se rencontrent dans des domaines variés:

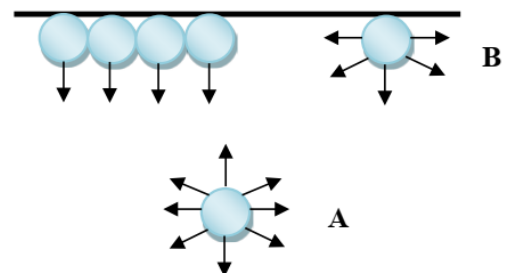
- Les industries alimentaires, cosmétiques utilisent des *émulsions* (suspensions de gouttes d'un liquide au sein d'un autre liquide) qui jouent un rôle déterminant dans la présentation des produits.
- La métallurgie où des *agents moussants* permettent de séparer des minerais.
- L'industrie pétrolière à tous les niveaux : boues de forage, déplacement de l'huile par l'eau dans la roche réservoir, récupération assistée, raffinage pour les extractions fluide-fluide, lubrification pour l'activité des additifs.
- L'industrie agricole pour générer des *produits antimottants* qui vont empêcher, durant le stockage en vrac ou en sacs, l'engrais en granulés de faire s'agglomérer en mottes.
- L'industrie des colles, peintures et vernis cherchera le compromis entre un produit qui s'étale facilement tout en conservant une viscosité adaptée. Les phénomènes d'*adhésion* sont bien sûr à prendre en compte.

L'étude des phénomènes de surface est appliquée à de larges domaines industriels ; tout chimiste devant affronter des *problèmes de formulation* ne saurait en ignorer les bases.

La tension superficielle

La notion de tension superficielle joue un rôle important lorsque deux milieux différents sont au contact sans se mélanger. Elle permet d'expliquer la forme des gouttes et des bulles, la mousse, les problèmes de capillarité et la surfusion.

Les molécules des régions intérieures (A) d'un corps condensé sont attirées uniformément (attraction égale) dans toutes les directions par contre les molécules superficielles (B) ne sont pas dans le même état thermodynamique que celles de l'intérieur et subissent des attractions différentes de la part des couches internes et du milieu adjacent à la couche superficielle.



Donc sur la surface de séparation (interface) liquide-air, les molécules du liquide de la couche superficielle sont attirées plus fortement vers l'intérieur du liquide, ainsi les propriétés des couches superficielles sont distinctes de celles des parties internes

L'interface est une surface de contact entre deux milieux différents. La création d'une interface entre deux milieux est toujours accompagnée d'une consommation d'énergie. Cette énergie de surface est égale à l'aire de la surface multipliée par une quantité appelé tension de surface ou encore tension superficielle. L'énergie de surface s'exprime en J/m^2

Aspect énergétique

Pour augmenter la surface d'un corps condensé, il faut faire du travail contre les forces d'attraction vers l'intérieur donc l'énergie des molécules superficielles est supérieure à celle des molécules internes qui se trouvent dans la masse.

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité ΔS ou ΔA , il est nécessaire de fournir une énergie ΔG pour vaincre les forces de cohésion des molécules, tel que :

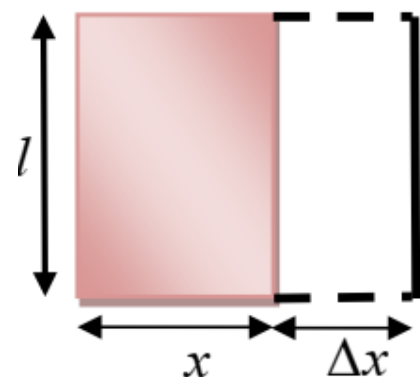
$$\Delta W = \Delta G = \gamma \cdot \Delta A \quad (I.1) \quad \gamma = \frac{\text{Travail}}{\text{unité de surface}}$$

Unités : La grandeur qui caractérise une surface est le travail à fournir pour augmenter la surface libre d'une aire unité. Cette grandeur s'appelle tension superficielle. Son unité est:

$$\gamma = \frac{W}{A} \Rightarrow [\gamma] = \frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m} \quad (I.2)$$

L'unité de mesure de la tension superficielle est: **N/m** qui est équivalent aux (**J.m⁻²**) ou (**dyne/cm**).

$$\left. \begin{array}{l} \Delta W = F \cdot \Delta x \\ \text{Donc; } \Delta W = \gamma \cdot \Delta A \\ \Delta A = l \cdot \Delta x \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{F}{l}$$



*La surface augmente de : $\Delta A = l \cdot \Delta x$

*Le travail nécessaire pour cette augmentation est : $\Delta W = F \cdot \Delta x$

*L'énergie correspondante est : $\Delta W = \sigma \cdot \Delta A$

Tensions superficielles de quelques liquides :

Liquide	γ (N/m)
Eau	73×10^{-3}
Huile végétale	32×10^{-3}
Ethanol	22×10^{-3}
Ether	17×10^{-3}
Mercure	480×10^{-3}

La température de 20°C les valeurs de tension superficielle de quelques liquides

Liquide	γ (N/m) à 20 °C
Eau (à 20 °C)	$73 \cdot 10^{-3}$
Eau (à 0°C)	$75.6 \cdot 10^{-3}$
Huile végétale	$32 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	$22 \cdot 10^{-3}$
Ether	$17 \cdot 10^{-3}$
Mercure	$480 \cdot 10^{-3}$

Valeurs de tension superficielle pour un liquide placé dans l'air

Forme thermodynamique des phénomènes de surface

Les fonctions thermodynamiques de base sont l'énergie interne U et l'entropie S, on montre que

$$dU = TdS + dW + \sum \mu_i dn_i$$

Où, T est la température absolue. dW : le travail élémentaire fourni au système.

μ_i : représente le potentiel chimique du composant i .

$$H = U + PV$$

d_i : le nombre de moles de ce composé présente dans le système à l'instant t .

$$G = H - TS$$

De même, on définit l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs par :

P et V sont la pression appliquée au système et son volume ; à partir des équations précédentes, on montre que :

$$dW = -PdV \quad (I.7)$$

A pression et à température constante, la variation de l'énergie libre est donc égale au travail chimique.

$$dH = TdS + dW + \sum \mu_i dn_i + VdP + PdV \quad (I.8)$$

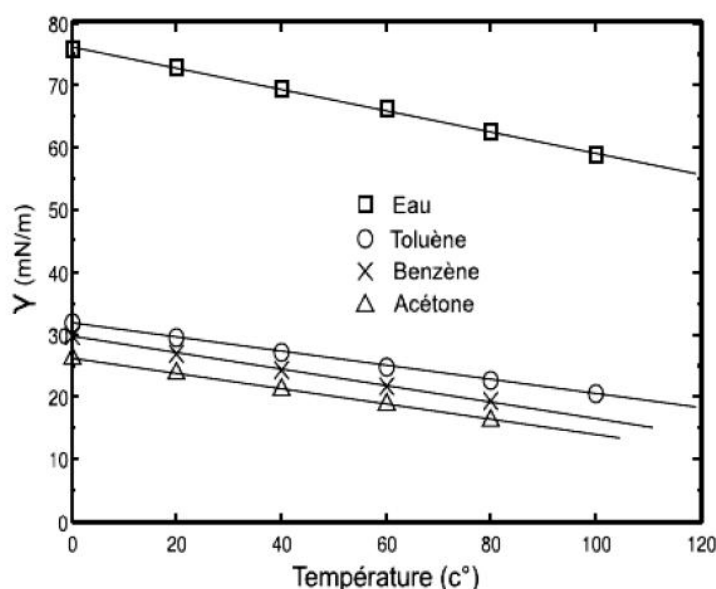
$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (I.9)$$

Relation entre de la tension superficielle et la température

La tension superficielle diminue donc avec la température. En effet, lorsque la température augmente, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent, donc, la tension superficielle diminue. La tension superficielle s'annule à la température critique qui le point de séparation entre la phase liquide et sa vapeur). Ainsi, Eotvos a démontré expérimentalement la relation:

Avec, T_c est la température critique et γ_0 est une caractéristique du liquide considéré.

$$\gamma(T) = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$



Relation entre la tension superficielle et la viscosité

a. Relation entre la tension superficielle et la viscosité

Guggenheim a établi la formule suivante pour composés organiques :

$$\gamma^{1/4} = \frac{\log(\log \eta) + 2,9}{I/[P]} \quad (I.11)$$

γ : en dynes/cm.

η : viscosité en millipoises à la même température que γ .

I : constante.

$[P]$: parachor.

a.1. Corrélation de Mac-Leod-Sugden

Propose une équation de la forme :

$$[P] = \frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} \quad (\text{I.12})$$

Si $\rho' \ll \rho$: $\rho - \rho' \simeq \rho$

Avec : M : masse molaire du liquide.

ρ : masse volumique du liquide.

ρ' : masse volumique de la vapeur.

$[P]$: Parachor.

Le parachor est un volume molaire comparatif si on néglige la masse volumique ρ' par rapport à ρ et que la température est telle que $\gamma = 1$, alors le parachor est égal à $\frac{M}{\rho} = V_m$; donc le parachor est le volume molaire d'une substance lorsque sa tension superficielle est égale à 1.

V.2. Relations de la tension superficielle avec la concentration

Les expériences ont montré que si on ajoute une substance soluble (soluté) à un liquide pur, on constate que la solution qui en résulte a une tension superficielle différente de celle du liquide initiale. Il existe deux types du comportement des solutés.

A/ Si $\gamma > \gamma_{liq.}$. Le soluté aura tendance à s'accumuler au fond de la solution. Cette accumulation au fond de la solution est dite *Adsorption négative*.

Exemple : $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

C (%)	0	10.2	18.7	26.2
γ (dyne/cm)	72.8	77	80.7	84.3

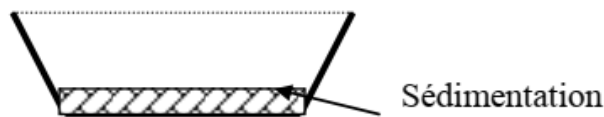


Figure I.8 : Accumulation du soluté au fond de la solution : Sédimentation

B/ Si $\gamma < \gamma_{liq.}$, le soluté aura tendance à s'accumuler sur la surface du liquide, cette accumulation est dite *Adsorption positive*.

Exemple : eau + isopropanol

C (g/l)	0	2	4	10
γ (dyne/cm)	72.8	57	52.5	43



Figure I.9 : Accumulation du soluté a la surface du liquide: Flottation

V.2.1. Abaissement de la tension superficielle par adsorption positive

Il est intéressant d'examiner comment il varie en fonction de la concentration et de la nature du soluté. La figure montre l'influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés.

La figure (I.10) montre l'influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés.

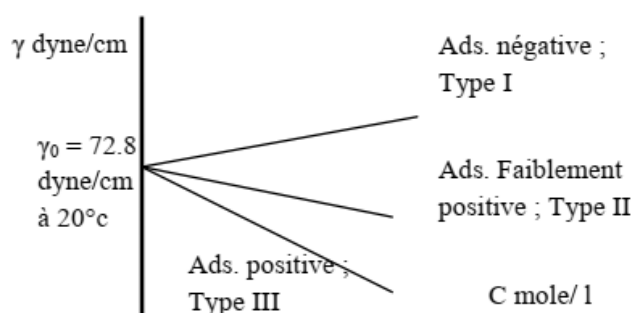


Figure I.10. : Influence sur la tension superficielle de l'eau des additions de divers types de composés

Les courbes du *types I* sont obtenues avec des sels minéraux adsorbés négativement tandis que celle du *type II* s'obtiennent pour les substances organiques neutres ou peu ionisés par exemple les alcools solubles.

Les courbes du *type III* sont obtenues avec des électrolytes tensioactifs tels que les savons, adsorbés positivement.

Tension superficielle de solutions aqueuses :

Si les tensions superficielles de deux liquides sont différentes, alors l'addition de petites quantités de liquide de plus faible tension superficielle peut tomber la tension superficielle d'une manière sensible.

Raison : Une substance qui diminue la tension de surface tend à s'accumuler à l'interface ou la tension superficielle est mesurée. L'interface est donc plus riche en constituant de faible tension superficielle qu'en milieu du liquide. Par contre, si le soluté augmente la tension superficielle, sa concentration est plus faible que dans le reste de la solution, on parle du premier cas adsorption positive et d'une adsorption négative dans le deuxième cas. Ce type de comportement est présenté par les électrolytes ; puisqu'une substance qui diminue la tension superficielle s'accumule à l'interface, la tension superficielle de la solution s'approchera de la tension superficielle du soluté, cependant lorsque la tension superficielle augmente par addition de soluté, le soluté est rejeté de la surface et donc la tension superficielle de la solution ne va pas être très différente de celle du solvant pur.

Interfaces et phénomène de mouillage

La surface libre d'un liquide pur ou d'une solution est une interface liquide-air (liquide –gaz), il y a aussi les interfaces liquide-liquide et liquide – solide qui interviennent dans le mouillage et la détercion.

Travail d'adhésion et de cohésion

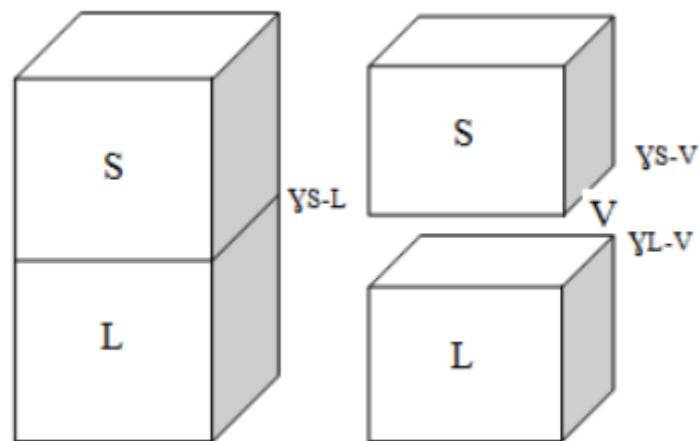
Le bilan des tensions de surface peut être exprimé, en termes de travail d'adhésion et de travail de cohésion. Dans ce cas, il est essentiel de définir les deux travaux.

Lorsqu'on a deux surfaces en contact, il faudra fournir un travail pour les séparer, ce travail qui est en fonction de tension superficielle de différentes interfaces, on l'appelle le travail d'adhésion ;

c'est le travail nécessaire pour séparer un solide et un liquide d'une aire unité

Donc le travail d'adhésion est :

$$W_{adhésion(L-S)} = \gamma_{L-V} + \gamma_{S-V} - \gamma_{L-S}$$



Séparation de deux phases solide – liquide S – L

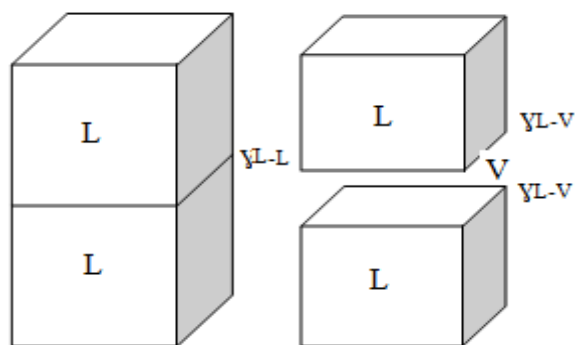
Cette équation (la relation de DUPRE), elle est valable quelque soit la nature de deux phases en présence ; S peut être un autre liquide.

De la même façon le travail de cohésion, qui définit entre les molécules du même liquide, comme étant

le travail nécessaire qu'il faut fournir pour séparer les molécules d'un liquide d'une aire unité.

Le travail de cohésion se définit par

$$W_{cohésion(L-L)} = 2 \gamma_{L-V}$$



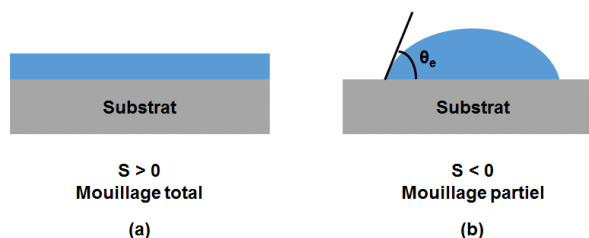
Séparation de deux phases liquide – liquide.

Mouillage

Supposons qu'un liquide L repose sur la surface d'un solide S et qu'il vienne en équilibre avec l'angle de contact mesuré dans le liquide. A l'équilibre des forces agissant aux interfaces doivent s'équilibrer, et en supposant que celles-ci peuvent être représentées par les tensions superficielles agissant dans la direction des surfaces.

Mesure de l'angle de contact

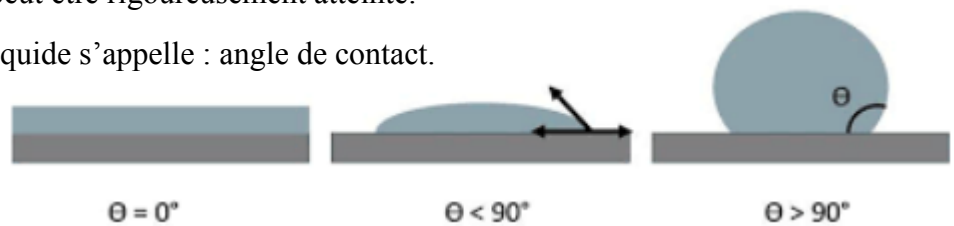
Le pouvoir d'un liquide qui s'étale sur une surface par mouillabilité offre la possibilité de mesure de l'angle de contact. La méthode de mesure de l'angle de contact permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.



Lorsqu'une petite quantité d'un liquide, est placée sur une surface plane, l'aspect de la goutte dépendra de la nature des forces entre les deux phases. S'il y a répulsion, le liquide aura tendance à former un globule à angle θ élevé : solide non mouillable.

Par contre, si l'adhésion du liquide est bonne, θ est petite, la goutte s'aplatit, on dit que le solide est mouillable par le liquide. Le cas extrême de la mouillabilité $\theta = 0$, est réalisable en pratique. Par contre, la mouillabilité nulle $\theta = \pi$, ne peut être rigoureusement atteinte.

L'angle entre le solide et le liquide s'appelle : angle de contact.



Différentes classes du mouillage.

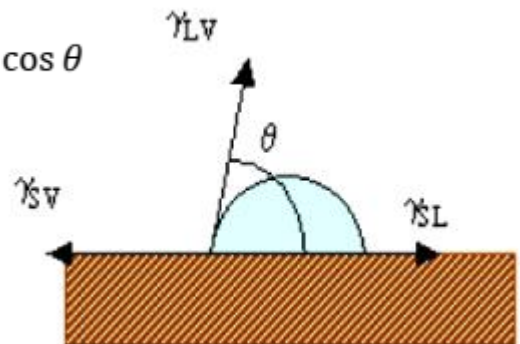
À l'équilibre les forces agissant aux interfaces doivent s'équilibrer, et en supposant que celle-ci peuvent être représentées par les tensions superficielles agissant dans la direction des surfaces, il vient :

- ✓ La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} .
- ✓ La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} .
- ✓ La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} .

$$\Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \Rightarrow \text{Equation de Young}$$

* Si le liquide mouille le solide le ménisque est concave (vers le bas).

* S'il ne le mouille pas, il est convexe (vers le haut)



Coefficient d'étalement S

Le terme qui caractérise la capacité d'étalement d'une phase (1) sur une surface libre d'une phase (2), est appelée le coefficient d'étalement :

$$S = W_{adhésion} - W_{cohésion}$$

$$S = \gamma_{L2V} - (\gamma_{L1L2} + \gamma_{L1V}) \quad S = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1)$$

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

Lorsque $S < 0$, dans ce cas on parle de mouillage partiel et $S = 0$ on a un mouillage parfait. L'étalement à lieu de façon spontanée lorsque, $S > 0$:

$$W_{adhésion(L-S)} > W_{cohésion(L-L)}$$

Relation entre l'angle θ et le travail d'adhésion

L'angle de contact θ dépend des valeurs relatives du travail d'adhésion du solide et du liquide et du travail de cohésion du liquide.

$$W_{adhésion(L-S)} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$$

Le travail d'adhésion maximum, s'obtient quand $\theta \rightarrow 0$, c'est-à-dire, que le liquide aura tendance à s'étaler au maximum sur le solide (l'attraction relative du solide et du liquide et entre les molécules du liquide est la même).