

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -  
X·ΘV·EX ·KIIε Γ·κ:|A :||κ·X - X:ΘEOt -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أوحاج  
- البويرة -

Institut de Technologie

معهد التكنولوجيا

*Département Technologie Chimique Industrielle (TCI)*

**Polycopié de cours**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie de la Formulation**

**Niveau : 3<sup>ème</sup> Année Licence**



---

---

## Propriétés de surface

---

---

**Dr. MERAКCHI Akila**

**Grade : MCB**

**Année 2022-2023**

## *Avant-propos*

La surface d'un corps, qu'il soit liquide ou solide, est le siège de phénomènes particuliers, de nature physique ou physico-chimique, nommés phénomènes de surfaces. La science des surfaces est une branche de la science des matériaux dédiée à l'exploration des phénomènes qui se déroulent à l'interface entre deux phases ou entre une phase et le vide. En effet, pourquoi considérer les surfaces comme une catégorie de systèmes distincts et consacrer une science spécifique à leur étude? Les surfaces présentent des propriétés distinctes résultant de leur discontinuité. Contrairement à une molécule (ou un atome) qui se situe dans la masse d'un matériau, une molécule localisée à l'interface subit à des interactions radicalement différentes. Cette discontinuité des interactions engendre des phénomènes particuliers. Les surfaces sont des zones de grande réactivité, ce qui est largement exploité dans divers domaines. En formulation, il est crucial de maîtriser le mouillage afin d'optimiser l'étalement de films, que ce soit dans le contexte de peintures, de pesticides ou encore pour maintenir des poudres en suspension dans des liquides. Dans le domaine du génie chimique, l'utilisation de bulles ou de mousses est courante pour séparer un métal de sa gangue, un processus connu sous le nom de « flottation ». L'extraction du pétrole des roches réservoirs implique souvent l'injection d'eau dans le milieu poreux. Les phénomènes de surfaces trouvent également de nombreuses applications dans des secteurs tels que pour l'industrie chimique (insecticides, peintures...), l'automobile (traitement de surface, traitement des pneus pour l'adhérence,...), l'alimentaire (mise en solution de poudre comme le lait ou le cacao), le bâtiment (protection des monuments, hydrofugation,...), ainsi que les industries cosmétiques et galéniques (étalement des crèmes, du mascara, des shampoings,...).

Ce cours a été spécialement élaboré pour répondre aux exigences du programme d'enseignement destiné aux étudiants en Licence professionnalisante du système LMD, spécialité Génie de la Formulation à l'Institut de Technologie, université de Bouira. Il peut aussi être d'une certaine utilité pour les étudiants de Master en Génie des Procédés ou en Chimie des Matériaux. Son objectif est d'introduire les étudiants (es) aux concepts fondamentaux des phénomènes de surface.

Ce présent polycopié de cours intitulé Propriétés de surface est réparti en quatre chapitres, le contenu de chaque chapitre est consacré à la présentation des acquisitions fondamentales, suivi d'un QCM et d'une série d'exercices d'application dans le but d'évaluer et de renforcer sa compréhension. Le premier chapitre traite les notions de base sur les propriétés interfaciales et la tension superficielle. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des deux principales conséquences de la tension superficielle : la loi de Laplace et la capillarité. Le troisième chapitre présente pour une grande part le phénomène du mouillage. Le quatrième chapitre est dédié à la description des phénomènes d'adhésion et notion de films minces.

Enfin, certaines imperfections peuvent être présentes dans ce document. C'est pourquoi je le mets à la disposition des internautes intéressés par ce domaine, les encourageant à me faire part de leurs remarques et recommandations en m'adressant un courriel à l'adresse suivante : [amal2akila@yahoo.fr](mailto:amal2akila@yahoo.fr)

## SOMMAIRE

### Chapitre I : Propriétés interfaciales et tension superficielle

I.1. Mise en évidence du phénomène de tension superficielle.....	1
I.2. Origine et notion de tension superficielle.....	3
I.3. Définition.....	5
I.4. Paramètres influençant la tension superficielle.....	5
I.4.1. Effet de la température.....	6
I.4.2. Effet des tensioactifs.....	6
I.5. Méthodes de mesure de la tension superficielle.....	7
I.5.1. Méthode de la plaque de Wilhelmy.....	8
I.5.2. Méthode d'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ.....	9
I.5.3. Méthode de pesée de la goutte.....	10
I.5.4. Méthode du stalagmomètre.....	10
I.5.5. Méthode de l'ascension capillaire.....	12
I.6. QCM et exercices d'application.....	13
I.6.1. QCM.....	13
I.6.2. Exercices d'application.....	14

### Chapitre II : Loi de Laplace et capillarité

II.1. Propriétés des interfaces courbées – loi de Laplace.....	15
II.1.1. Surpression dans les gouttes sphériques.....	15
II.1.2. Surpression dans une bulle de savon.....	17
II.1.3. Généralisation de la loi de Laplace.....	18
II.2. Capillarité.....	18
II.2.1. Description.....	19
II.2.2. Loi de Jurin.....	20
II.2.3. Ascension entre deux lames planes parallèles.....	23
II.2.4. Ascension entre deux lames inclinées.....	24
II.2.5. Limite de la loi de Jurin.....	25
II.3. QCM et exercices d'application.....	25
II.3.1. QCM.....	25

II.3.2. Exercices d'application.....	28
--------------------------------------	----

### **Chapitre III : Phénomène du mouillage**

III.1. Travail d'adhésion et travail de cohésion.....	29
III.1.1. Travail d'adhésion.....	30
III.1.2. Travail de cohésion.....	30
III.2. Contact de trois phases.....	31
III.2.1. Notion de mouillabilité.....	31
III.2.2. Angle de contact et la relation de Young.....	33
III.3. Mouillage et coefficient d'étalement.....	35
III.3.1. Définition.....	35
III.3.2. Coefficient d'étalement.....	36
III.4. Agents mouillants.....	37
III.4.1. Définition.....	37
III.4.2. Action d'un agent mouillant.....	37
III.5. Interfaces chargées.....	38
III.5.1. Concepts.....	38
III.5.2. Interactions entre surfaces chargées.....	39
III.6. Modification d'interfaces, application à la formulation.....	39
III.6.1. Définitions et objectifs de la formulation.....	39
III.6.2. Comment obtenir un bon mouillage ?.....	39
III.6.2.1. Modification de surface par des méthodes physiques.....	40
III.6.2.2. Modification de surface par des méthodes chimiques.....	40
III.6.2.3. Additifs pour maîtriser le mouillage.....	41
III.6.3. Comment obtenir un mauvais mouillage ?.....	41
III.7. QCM et exercices d'application.....	42
III.7.1. QCM.....	42
III.7.2. Exercices d'application.....	42

### **Chapitre IV : Phénomènes d'adhésion et notion de films minces**

IV.1. Notion de films minces.....	45
IV.2. Exigence physicochimique pour la formation d'un film.....	46

IV.3. Aptitude à donner un film et coefficient d'étalement.....	47
IV.4. Applications industrielles des films minces.....	49
IV.5. QCM .....	49

## **Références**

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Forces d'attraction des molécules au sein de liquide et à l'interface liquide/air...	3
<b>Figure I.2</b> : Film de savon formé dans un cadre métallique dont un des côtés est mobile.....	4
<b>Figure I.3</b> : Évolution de la tension superficielle de quelques liquides en fonction de la température.....	6
<b>Figure I.4</b> : Structure d'un tensioactif.....	7
<b>Figure I.5</b> : Comportement des tensioactifs en solution et à l'interface eau/air.....	7
<b>Figure I.6</b> : Mesure de la tension superficielle par la méthode de Wilhelmy.....	8
<b>Figure I.7</b> : Méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ.....	9
<b>Figure I.8</b> : Mesure de la tension superficielle par la méthode de Tate.....	10
<b>Figure I.9</b> : (a) Formation progressive d'une goutte liquide par un stalagmomètre. (b) Stalagmomètre.....	11
<b>Figure I.10</b> : Ascension capillaire.....	12
<b>Figure II.1</b> : Suppression de la goutte liquide.....	15
<b>Figure II.2</b> : Expérience de la détente de Laplace : la petite bulle se vide dans la grande bulle.....	16
<b>Figure II.3</b> : Différence de pression pour une goutte et un ménisque.....	17
<b>Figure II.4</b> : Bulle de savon soumise à des forces de pression interne et externe.....	18
<b>Figure II.5</b> : Ascension et dépression capillaires.....	19
<b>Figure II.6</b> : Hauteur d'élévation $h$ dans le cas de l'ascension capillaire.....	20
<b>Figure II.7</b> : Angle de raccordement $\theta$ liquide/solide.....	21
<b>Figure II.8</b> : Variation de la montée capillaire en fonction du diamètre du tube capillaire....	22
<b>Figure II.9</b> : Hauteur d'élévation $h$ dans le cas de la dépression capillaire.....	23
<b>Figure II.10</b> : Ascension entre deux lames planes parallèles.....	24
<b>Figure II.11</b> : Ascension entre deux lames inclinées.....	24
<b>Figure III.1</b> : Illustration du travail d'adhésion.....	29
<b>Figure III.2</b> : Illustration du travail de cohésion.....	30
<b>Figure III.3</b> : Mouillage parfait.....	32
<b>Figure III.4</b> : Mouillage intermédiaire.....	32
<b>Figure III.5</b> : Mouillage nul.....	32

<b>Figure III.6</b> : Représentation schématique d'une goutte de liquide (L) déposée sur un substrat solide (S) dans un environnement assimilé au vide (V), illustrant l'angle de contact $\theta$ et l'action des tensions interfaciales impliquées.....	33
<b>Figure III.7</b> : Principe de mesure du caractère hydrophobe ou non d'une surface.....	34
<b>Figure III.8</b> : Mouillage partiel et mouillage total.....	36
<b>Figure III.9</b> : Étalement d'un pesticide avec ou sans ajout de tensioactif.....	41
<b>Figure IV.1</b> : Formation de films minces sur l'eau.....	46



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Valeurs de tensions superficielles de quelques liquides en contact avec l'air à 20°C.....	5
<b>Tableau I.2</b> : Valeurs de tensions superficielles de l'eau en contact avec l'air à différentes températures.....	6
<b>Tableau III.1</b> : valeurs d'angle de contact pour quelques interfaces.....	32
<b>Tableau III.2</b> : Pouvoir hydrophobe de quelques surfaces.....	34
<b>Tableau IV.1</b> : Schéma de la formation de film sur l'eau pour les acides gras.....	47
<b>Tableau IV.2</b> : Valeurs de quelques coefficients d'étalement E.....	48

# *Chapitre I*

## *Propriétés interfaciales et tension superficielle*

La surface d'un corps qu'il soit liquide ou solide, est le siège de phénomènes particuliers, de nature physique ou physicochimique, nommés phénomènes de surface. Ces derniers se manifestent à la limite entre deux phases solides différentes (comme dans le cas des alliages), entre un état solide et un état liquide, entre un état liquide et un état gazeux, entre deux liquides non miscibles (comme dans les émulsions), ou même entre une phase solide et une phase gazeuse.

Les phénomènes de surface jouent un rôle crucial dans de multiples domaines scientifiques et technologiques. Pour surmonter des défis tels que l'amélioration de l'adhésion entre deux matériaux, la création de matériaux biocompatibles, la conception de biocapteurs, le développement de catalyseurs ou la lutte contre la corrosion (biologique), il est essentiel de s'appuyer sur des méthodes de caractérisation et de modification des surfaces.

Avant d'explorer les différentes facettes des phénomènes de surface, il est nécessaire de donner la définition de deux termes qui sont souvent confondus : la surface et l'interface.

*Comment peut-on définir la surface et l'interface?*

- La surface désigne la partie externe d'un objet, délimitant celui-ci dans toutes les directions et étant directement accessible. Il s'agit ainsi de la frontière physique entre une phase liquide ou solide et sa propre vapeur, ou un vide tel que l'air. A une échelle microscopique, elle consiste en un certain nombre de couches atomiques dotées de propriétés distinctes de celle des couches internes.
- L'interface, quant à elle, correspond à la frontière physique entre deux phases condensées, que ce soit entre deux solides, deux liquides, ou entre une phase condensée et une vapeur différente de la sienne.

### **I.1. Mise en évidence du phénomène de tension superficielle**

Des phénomènes surprenants peuvent être révélés par plusieurs observations simples :

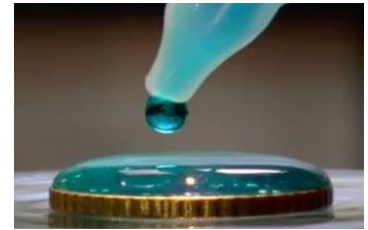
- Un trombone en acier déposé à la surface de l'eau ne coule pas, même s'il a une masse volumique considérablement plus élevée que celle de l'eau.
- Certains insectes, comme les gerris, se déplacent rapidement à la surface de l'eau, semblant glisser sur une sorte de film souple et élastique.



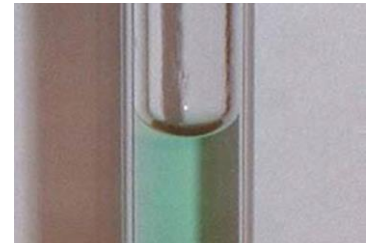
- Formation des gouttes d'eau sur une feuille d'une plante.



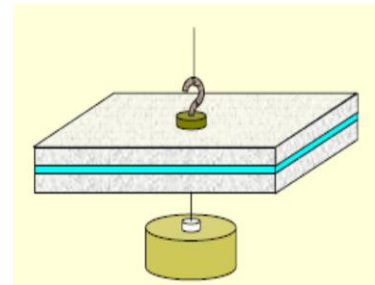
- Un bourrelet se forme autour de la pièce de monnaie lorsqu'elle est en contact avec l'eau. Cela donne l'impression que la surface libre de l'eau agit comme une membrane élastique, retenant le liquide.



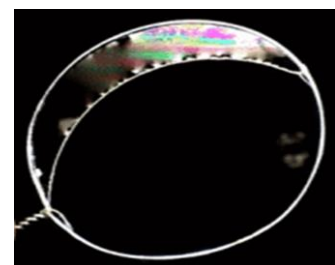
- A proximité des bords d'un tube, la surface libre de l'eau crée un ménisque.



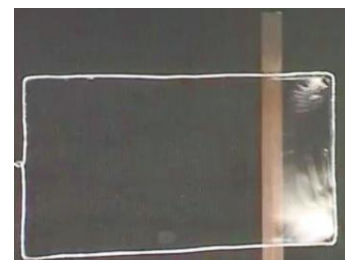
- Deux plaques de verre semblent adhérer étroitement lorsqu'un mince film d'eau déposé entre elles. La plaque inférieure peut résister à une charge de plusieurs centaines de grammes avant de se détacher.



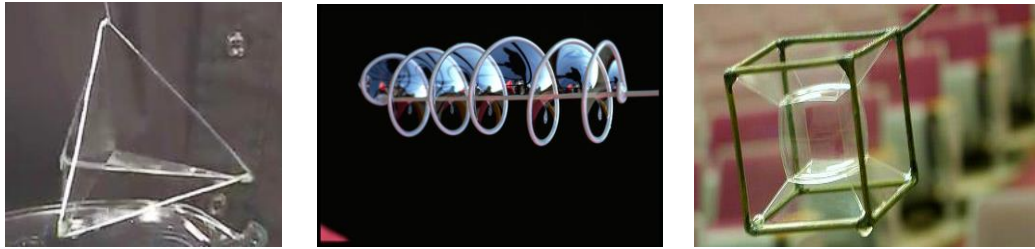
- La bulle de savon réduit au minimum sa surface et étire le fil tel un arc en raison de la tension superficielle.



- Grâce à la tension superficielle, la bulle de savon est capable d'exercer une force sur une petite barre, la mettant ainsi en mouvement, agissant à la manière d'un petit ressort se contractant.



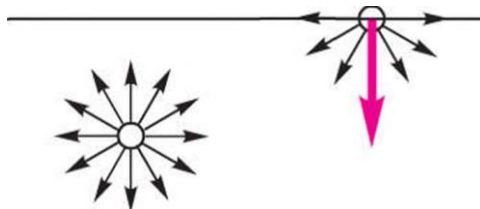
- Le film de savon prend des formes très spéciales pour minimiser sa surface.



Toutes ces observations suggèrent la présence d'une force à la surface du liquide, lui conférant des propriétés distinctes de celle de son volume.

## I.2. Origine et notion de tension superficielle

Chaque molécule au sein d'un liquide est soumise à des interactions attractives provenant des molécules environnantes et la résultante de ces forces est nulle. Cependant, cette équilibre n'est pas observé à la surface du liquide, où les molécules subissent une attraction nette vers le centre de la masse.

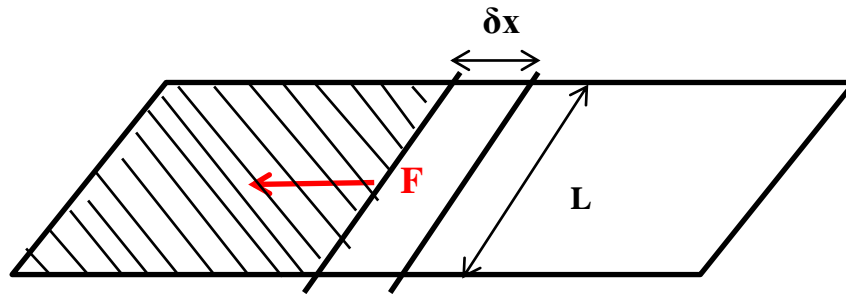


**Figure I.1** : Forces d'attraction des molécules au sein de liquide et à l'interface liquide/air.

Ce constat est universel : toute molécule présente à une interface a la tendance à se diriger vers l'intérieur du liquide, ce qui implique que toute **interface aura toujours la tendance à réduire sa surface**. C'est pourquoi les gouttelettes d'eau, par exemple, adoptent une forme sphérique, la sphère étant la forme géométrique qui offre la plus petite surface pour un volume donné. La surface de la gouttelette est ainsi tendue comme la membrane d'un ballon.

La tension superficielle induit par un liquide engendre des forces pouvant être observées à travers le dispositif suivant : une barre mobile est positionnée sur un cadre rectangulaire fixe. L'ensemble est plongé dans de l'eau contenant du savon, formant ainsi

deux films de chaque côté de la barre mobile. En perforant l'un des deux films, la barre mobile se déplace vers l'extrémité du rectangle liée par le film perforé.



**Figure I.2 :** Film de savon formé dans un cadre métallique dont un des côtés est mobile.

La raison de ce déplacement réside dans le fait que l'interface entre l'eau contenant le savon et l'air cherche à réduire sa surface, engendrant ainsi une force agissant sur la barre mobile.

Si l'on considère  $L$  comme la longueur du barreau et  $\delta x$  comme son déplacement, alors on aura :

$$\delta A = L \delta X$$

Pour augmenter la surface, il est nécessaire d'apporter de l'énergie. Il existe une relation proportionnelle entre le travail  $\delta W$  et l'accroissement  $\delta A$  de la surface liquide ; cela peut être exprimé par la formule :

$$\delta W = 2\gamma L \delta X$$

L'inclusion du coefficient 2 dans l'expression antérieure découle du fait que deux interfaces, à savoir la supérieure et l'inférieure, interviennent dans ce déplacement. La contribution de la force capillaire au travail est :

$$\delta W = F \delta X$$

Par conséquent, on peut conclure que :

$$F = 2 \gamma L$$

$\gamma$  est le coefficient de proportionnalité, est appelé coefficient de tension superficielle.

### I.3. Définition

Le coefficient de 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 dilation de celle-ci. Il s'interprète également comme l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité. Dans le SI, il s'exprime en  $\text{N.m}^{-1}$  (ou en  $\text{J.m}^{-2}$ ).

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre. Elle est associée aux forces de cohésion internes qui s'exercent entre les molécules d'un fluide : forces de van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons ioniques, liaisons métalliques. La valeur de la tension superficielle sera donc très variable suivant la nature des forces qui s'exercent entre les atomes ou les molécules.

Le tableau suivant donne la tension superficielles de quelques liquides en contact avec de l'air.

**Tableau I.1** : Valeurs de tensions superficielles de quelques liquides en contact avec l'air à 20°C.

Liquide	Ar	Ether	CH <sub>3</sub> OH	Glycérol	H <sub>2</sub> O	Hg
$\gamma$ (m N/m)	12	17	22	63	72.7	485

Selon ce tableau, les liquides liés par des forces de van der Waals (comme l'argon, Ether) présentent les tensions superficielles les plus basses; la présence de liaisons hydrogène (CH<sub>3</sub>OH, glycérol et eau) entraîne une augmentation significative de ces valeurs. Enfin, une tension superficielle très élevée est observées dans le cas du mercure, où les liaisons sont de type métallique.

### I.4. Paramètres influençant la tension superficielle

La tension superficielle varie en fonction de type du liquide et de celle du gaz en contact avec le liquide ainsi que de la température et varie considérablement en présence de tensioactifs et d'impuretés.

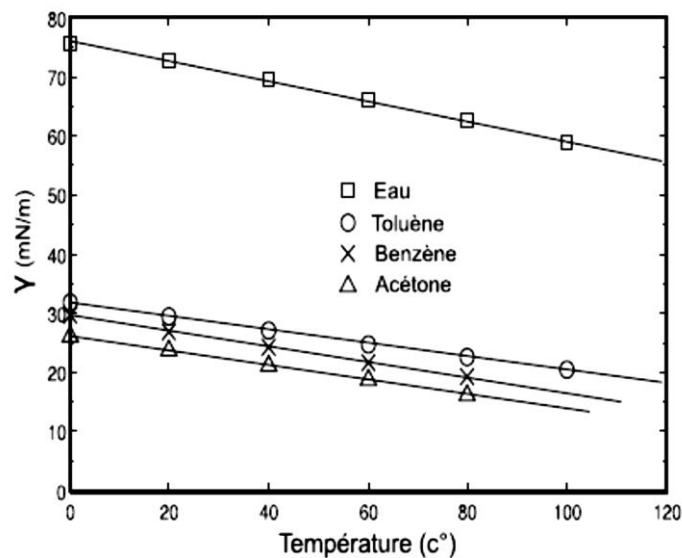
### I.4.1. Effet de la température

Lorsqu'on augmente la température en chauffant un liquide par exemple, on a tendance à le dilater donc les forces d'attraction naturelle de ses molécules internes et celles des molécules superficielles diminuent. Par conséquent la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

**Tableau I.2 :** Valeurs de tensions superficielles de l'eau en contact avec l'air à différentes températures.

Température (°C)	0	10	20	30	80	100
$\gamma_{\text{eau}}$ (m N/m)	75	74.2	72.7	71.2	62	58

La figure suivante donne comment la tension superficielle évolue en relation avec la température pour certains liquides.



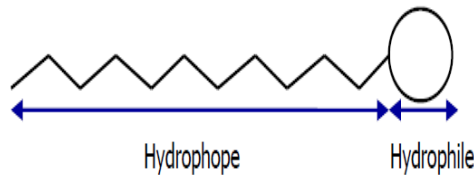
**Figure I.3 :** Évolution de la tension superficielle de quelques liquides en fonction de la température.

### I.4.2. Effet des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui abaissent la valeur de la tension superficielle des liquides dans lesquels sont ajoutés pour les rendre mouillant, moussants, détergents, émulsifiants, ...

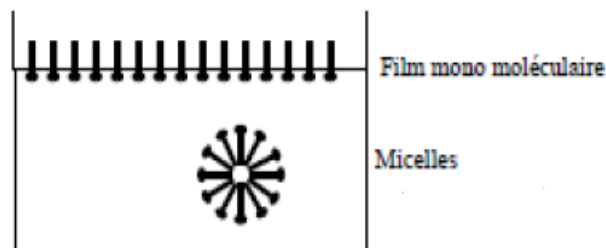


Un tensioactif est composé de deux parties : une tête hydrophile (groupe polaire ou ionique) attirée par l'eau et une partie hydrophobe généralement organique, repoussée par l'eau et orientée vers la surface.



**Figure I.4 :** Structure d'un tensioactif.

Lorsque de l'eau est mélangée à un tensioactif, celui-ci se positionne immédiatement à la surface, sa partie hydrophobe dirigée vers l'extérieur. Ce processus entraîne la stabilisation de la surface et, par conséquent, une diminution de la tension superficielle. Il n'est qu'une fois la surface saturée, ne laissant plus d'espace disponible pour de nouvelles molécules amphiphiles, que les tensioactifs en solution se regroupent en micelles à l'intérieur du liquide pour assurer leur propre stabilité. La concentration micellaire critique est atteinte quand le coefficient de tension superficielle cesse de diminuer.



**Figure I.5 :** Comportement des tensioactifs en solution et à l'interface eau/air.

### **I.5. Méthodes de mesure de la tension superficielle**

La tension superficielle d'une surface de liquide est très sensible à l'état de propreté de cette surface. Les principales sources de contamination d'une interface sont les impuretés chimiques (surtout les tensio-actifs) et la poussière de l'air. Une contamination se traduit en général par un abaissement de la tension superficielle. Dans les expériences de mesure de la tension superficielle, quelques précautions devront être prendre :

- Utiliser des récipients propres et secs ;
- Ne pas laver la verrerie avec un produit détergent quelconque (savon, liquide-vaisselle) ;

- Recouvrir immédiatement les échantillons qui ne sont pas utilisés ;
- Aspirer la surface du liquide, pour avoir une propreté maximale juste avant une mesure.

Il existe plusieurs techniques pouvant être employées pour évaluer et déterminer la tension superficielle :

### **I.5.1. Méthode de la plaque de Wilhelmy**

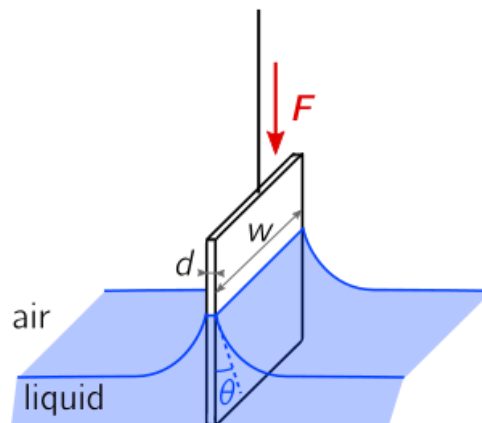
Une lame de platine, parfaitement propre, de longueur  $w$  et d'épaisseur  $d$  ( $d \ll w$ ), plongée dans un liquide de tension superficielle  $\gamma$ , est maintenue par un dynamomètre. On soulève doucement la lame jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide et on mesure alors la force d'arrachement  $F$  et on déduit la valeur de la tension superficielle.

$$F = \gamma l \cos \theta$$

$l$  est la longueur de contact de l'interface,  $l = 2(w + d)$

$$\text{Et donc : } \gamma = \frac{F}{2} (w + d) \cos \theta$$

**Remarque :** dans la pratique, on fait en sorte d'avoir  $\cos \theta \approx 1$  en utilisant une lame spécialement traitée pour être parfaitement mouillée par les liquides usuels. On s'arrange aussi pour que le bas de la lame soit au même niveau que le liquide loin du ménisque, de façon à annuler la différence de pression entre le haut et le bas de la lame (c'est-à-dire pour annuler la résultante de la poussée d'Archimède).



**Figure I.6 :** Mesure de la tension superficielle par la méthode de Wilhelmy.

### I.5.2. Méthode d'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ

On tire hors du liquide un anneau en platine tout en mesurant la force exercée par un dynamomètre. On note la valeur de la force juste avant que le ménisque se détache. Pratiquement, l'anneau est soumis de la part du liquide à une force dirigée vers le bas valant :

$$F = 2\pi \gamma (r_{ext} + r_{int}) \cos \theta$$

Pour cette méthode, il est important que le liquide mouille parfaitement l'anneau de telle façon à avoir :

$$\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1$$

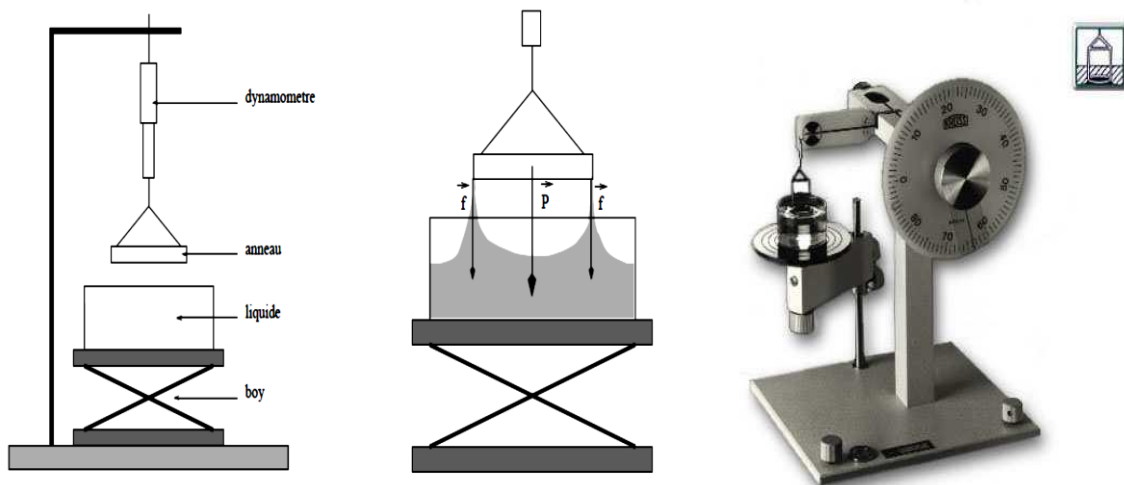
A l'équilibre :

$$F = P \Rightarrow 2\pi \gamma (r_{ext} + r_{int}) = mg$$

Donc :

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi (r_{ext} + r_{int})}$$

En pratique :  $r_{ext} \cong r_{int} = r$ , donc :  $\gamma = \frac{mg}{4\pi r}$



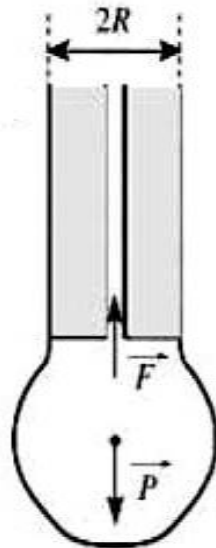
**Figure I.7 :** Méthode de l'arrachement de l'anneau de Du Nouÿ.

### I.5.3. Méthode de pesée de la goutte

Cette méthode implique la mesure du poids d'une goutte tombant d'un capillaire de rayon  $R$  connu. En première approximation, les forces agissant sur la goutte comprennent son poids,  $P = m g$ , et la force résultante la tension superficielle  $\gamma$  au niveau du capillaire,  $F = 2 \pi R \gamma$ . Au moment précis où la goutte se détache, les deux forces s'égalisent,  $P = F$ . On retrouve la loi de Tate :

$$\gamma = \frac{m g}{2 \pi R}$$

Connaissant la masse  $m$  de la goutte, on peut déduire la tension de surface.

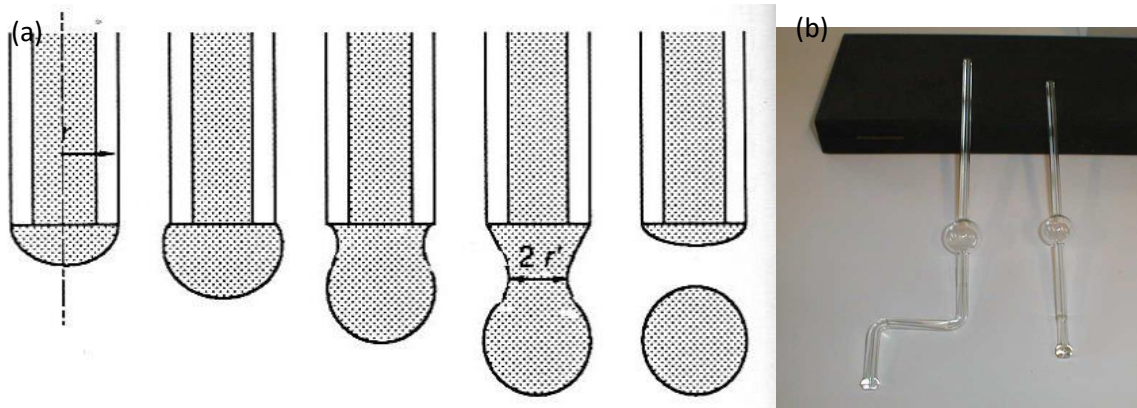


**Figure I.8 :** Mesure de la tension superficielle par la méthode de Tate.

Remarque : Etant donné la difficulté et l'imprécision de la mesure de  $r$ , il est plus pratique de calculer initialement  $r$  en utilisant un liquide dont la tension superficielle est connue.

### I.5.4. Méthode du stalagmomètre

Le stalagmomètre est un tube en verre comportant un réservoir de volume donné et comporte à son extrémité un tube capillaire terminé par une partie plate perpendiculaire au tube (ceci permet de mieux calibrer la formation de gouttes sous l'effet de la pesanteur). La formation progressive d'une goutte peut être représentée comme ci-dessous :



**Figure I.9 :**(a) Formation progressive d'une goutte liquide par un stalagmomètre. (b) Stalagmomètre

Le liquide s'écoule progressivement à travers le capillaire sous l'influence de son poids, goutte à goutte. A l'instant où la goutte se détache, on peut considérer que son poids est équivalent à la somme des forces de tension superficielle agissant sur son périmètre.

$$mg = 2 \pi r \gamma$$

Quand un volume  $V$  de liquide, équivalent à  $N$  gouttes, s'écoule, cela entraîne :

$$\rho V g = N 2 \pi r \gamma$$

Soit :

$$\gamma = \frac{\rho V g}{2 \pi r N} \dots\dots (1)$$

Il est nécessaire de calibrer le stalagmomètre en utilisant un liquide dont la tension de surface est connue :

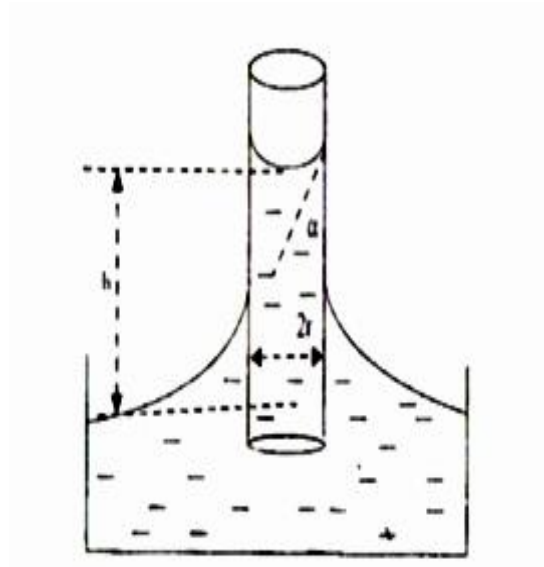
$$\gamma_{eau} = \frac{\rho_{eau} V g}{2 \pi r N_{eau}} \dots\dots (2)$$

En divisons ces deux expressions, on obtient :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{eau}} = \frac{\rho N_{eau}}{\rho_{eau} N}$$

### I.5.5. Méthode de l'ascension capillaire

Lorsqu'on immerge un tube capillaire dans un liquide mouillant, le liquide remonte dans le tube. Il s'attache à la paroi intérieure du tube en créant un « ménisque ».



**Figure I.10 :** Ascension capillaire.

La loi de Jurin offre la possibilité de calculer la montée (h) d'un liquide dont la masse volumique est  $\rho$ , à l'intérieur d'un tube capillaire de rayon (r) :

$$h = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{r \rho g}$$

Où :

$\gamma$  représente tension superficielle du liquide,

$g$  est la gravitation terrestre,

$\alpha$  correspond à l'angle de raccordement entre le liquide et la paroi du capillaire.

La loi de Jurin est employée pour calculer la tension superficielle en fonction de plusieurs paramètres tels que la mouillabilité des parois du tube par le liquide, ainsi que la

hauteur de l'ascension ou de la dépression capillaire. La précision des mesures augmente avec des hauteurs d'élévation plus significatives et une température constante.

## I.6. QCM et exercices d'application

### I.6.1. QCM

#### 1. Quelle (s) proposition (s) est (sont) exacte (s) ?

- a- La tension superficielle ne dépend pas de la nature de l'interface sur laquelle elle existe.
- b- La tension superficielle ne dépend pas de la forme de l'interface.
- c- La tension superficielle ne dépend pas de la longueur de l'interface.
- d- La tension superficielle ne dépend pas de la forme de la capillarité.
- e- La tension superficielle ne dépend pas de la viscosité.
- f- La tension superficielle ne dépend pas de la température.
- g- La tension superficielle s'exprime en N.m dans le système SI.
- h- Les forces de tension superficielle tendent à réduire la surface libre d'un liquide en contact avec l'air.

#### 2. Pour chacune des questions suivantes, cocher la (les) bonne (s) réponse (s) :

##### a. Le coefficient de tension superficielle s'exprime en :

- J/m.
- J.m
- J/m<sup>2</sup>
- N/m
- N.m

##### b. Le coefficient de tension superficielle :

- augmente avec la température.
- diminue avec la température.
- est indépendant de la température.
- augmente généralement en présence d'un tensio-actif.

□ diminue généralement en présence d'un tensio-actif.

### **I.6.2. Exercices d'application**

#### **Exercice n°1 :**

La tension superficielle d'un liquide est mesurée à l'aide d'un stalagmomètre. Lorsque l'on utilise de l'eau à 20°C ( $\rho = 998,2 \text{ kg/m}^3$  et  $\gamma = 0,0724 \text{ N/m}$ ) on laisse tomber 40 gouttes et la masse de l'eau est de 2 g. Avec de l'éthanol, on obtient 100 gouttes pour une masse d'éthanol de 1,588g. Déterminer la tension superficielle  $\gamma_{\text{eth}}$  et la masse volumique  $\rho_{\text{eth}}$  de l'éthanol à 20°C.

#### **Exercice n°2 :**

Un papillon de 0,1 grammes tombe dans l'eau, son périmètre d'aile est de 10 cm. Calculer la force capillaire qui le retient (comparer à son poids).

$\gamma$  (eau à 20 °C) =  $76 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ .



## **Chapitre II**

### **Loi de Laplace et capillarité**

De nombreuses interfaces que l'on rencontre se présentent sous la forme de courbes telles que les émulsions et les bulles d'air. Dans cette section on exposera deux conséquences majeures de la tension superficielle : les forces de pression présentes de part et d'autre des surfaces courbes (exprimée par la loi de Laplace) et le phénomène de capillarité.

## II.1. Propriétés des interfaces courbées – loi de Laplace

Un effet notable de la tension superficielle réside dans la surpression à l'intérieur des gouttes et des bulles. Effectivement, lorsque la frontière physique entre un liquide et un gaz présente une surface courbe, les pressions de chaque côté de cette surface diffèrent. La loi de Laplace établit un lien entre cette différence de pression et le coefficient de tension superficielle du liquide en question.

### II.1.1. Surpression dans les gouttes sphériques

Prenons une goutte de liquide de forme sphérique avec un rayon  $R$  plongée dans un autre liquide ou un gaz. Cette configuration se retrouve, par exemple, dans le brouillard où de petites gouttelettes d'eau sont suspendues dans l'air. La pression à l'intérieur de la goutte diffère de la pression qui règne dans le fluide environnant.

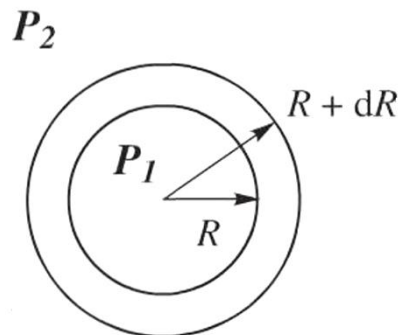


Figure II.1 : Surpression de la goutte liquide.

Si l'on évalue le travail  $\delta W$  nécessaire à l'accroissement  $dR$  du rayon de la goutte, celui-ci provient de trois sources : le travail des forces de pression ainsi que celui de la tension superficielle. On a ainsi :

$$\delta W = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \gamma dA$$

Les deux variations de volume  $dV_1$  et  $dV_2$  sont manifestement opposées et peuvent être calculés de manière simple en utilisant l'expression mathématique décrivant le volume d'une sphère :  $V_1 = \frac{4}{3} \pi R^3$

D'où :

$$dV_1 = 4 \pi R^2 dR$$

De manière similaire, la variation de surface  $dA$  peut être déterminée en utilisant l'expression mathématique décrivant la surface d'une sphère ;  $A = 4 \pi R^2$

D'où :

$$dA = 8 \pi R dR$$

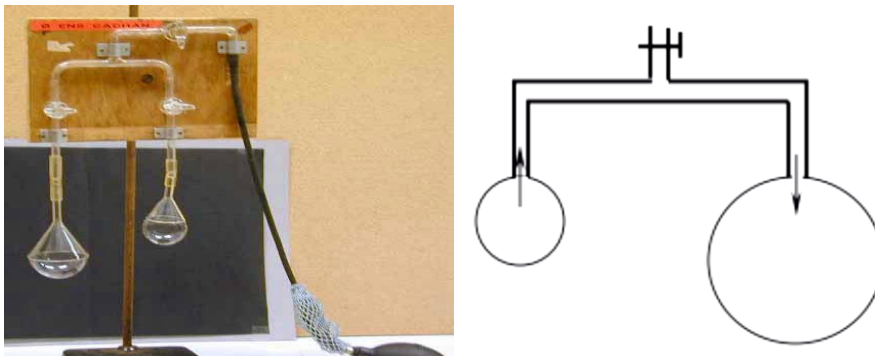
Lorsque la goutte est en équilibre thermodynamique, le travail  $\delta W$  doit être égal à zéro. On obtient ainsi ;

$$-P_1 4 \pi R^2 dR + P_2 4 \pi R^2 dR + \gamma 8 \pi R dR = 0$$

Soit :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 2\gamma/R$$

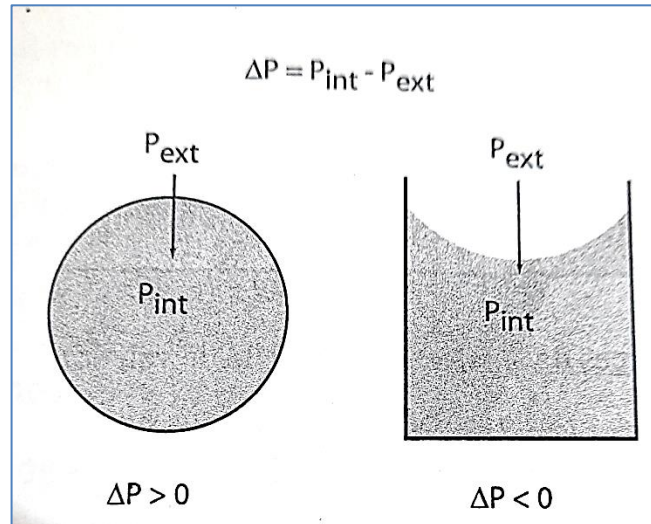
La loi de Laplace, formulée en 1805, stipule qu'une application directe de cette loi est que plus une bulle est petite, plus la pression à l'intérieur est élevée. Par conséquent, une petite bulle tend à se dégonfler au profit d'une bulle plus grande comme observé dans l'expérience de Laplace. C'est la raison pour laquelle, dans une émulsion huile/eau, les petites gouttes ont tendance à disparaître au profit des grandes.



**Figure II.2** : Expérience de la détente de Laplace : la petite bulle se vide dans la grande bulle.

**Remarque :**

- Pour une goutte liquide,  $\Delta P$  est positif : on pénètre dans le liquide par une interface convexe.
- Pour un ménisque,  $\Delta P$  est négatif : on pénètre dans le liquide par une interface concave.



**Figure II.3 :** Différence de pression pour une goutte et un ménisque.

**II.1.2. Surpression dans une bulle de savon**

Une bulle de savon se compose d'une pellicule de liquide qui emprisonne une poche d'air. La cohésion de cette fine couche de liquide est maintenue par la tension superficielle. A l'équilibre, cette bulle prend une forme sphérique de rayon intérieur  $R_i$ , d'épaisseur  $e \ll R_i$  et de rayon extérieur  $R_e = R_i + e \approx R_i = R$ . Si  $P$  désigne la pression dans le film d'eau,  $P_i$  la pression de l'air intérieur et  $P_e$  celle de l'air extérieur, on :

$$\Delta P = P_i - P_e = (P_i - P) + (P - P_e)$$

Donc :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_i} + \frac{2\gamma}{R_e} = \frac{4\gamma}{R}$$

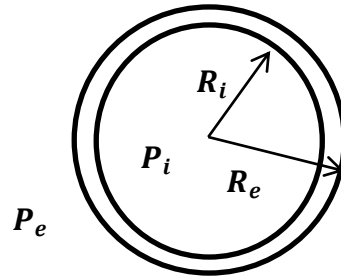


Figure II.4 : Bulle de savon soumise à des forces de pression interne et externe.

### II.1.3. Généralisation de la loi de Laplace

Une surface non plane peut toujours être définie par ses deux rayons de courbures principaux  $R_1$  et  $R_2$ . Lorsque la surface n'est pas plane, il existe une différence de pression entre les deux faces. Cette différence de pression est donnée par la loi de Laplace généralisée.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Pour l'illustration de cette généralisation, quelques cas spécifiques peuvent être envisagés:

- **Interface plane** : Les deux rayons de courbure sont alors infinis :  $R_1 = R_2 = \infty$ . On en déduit que  $P_1 - P_2 = 0$ . On observe ici que, dans le cas d'une surface plane de liquide à l'équilibre, la pression demeure constante des deux côtés de la surface.
- **Interface cylindrique** : Un des rayons de courbure est infini, tandis que l'autre est égal au rayon du cylindre. On a ainsi :  $P = \gamma/R$ .
- **Interface sphérique** : En tout point les deux rayons ont des longueurs égales  $R_1 = R_2 = R$ . On en déduit  $P_1 - P_2 = 2\gamma/R$ , c'est la loi de Laplace.

## II.2. Capillarité

Plusieurs des phénomènes dus à la capillarité sont bien connus : mentionnons entre autre la montée de l'eau dans les sols, la montée de la sève dans les fibres végétales jusqu'à la cime des arbres et l'action d'une mèche qui trempe dans un liquide. On sait par ailleurs que si

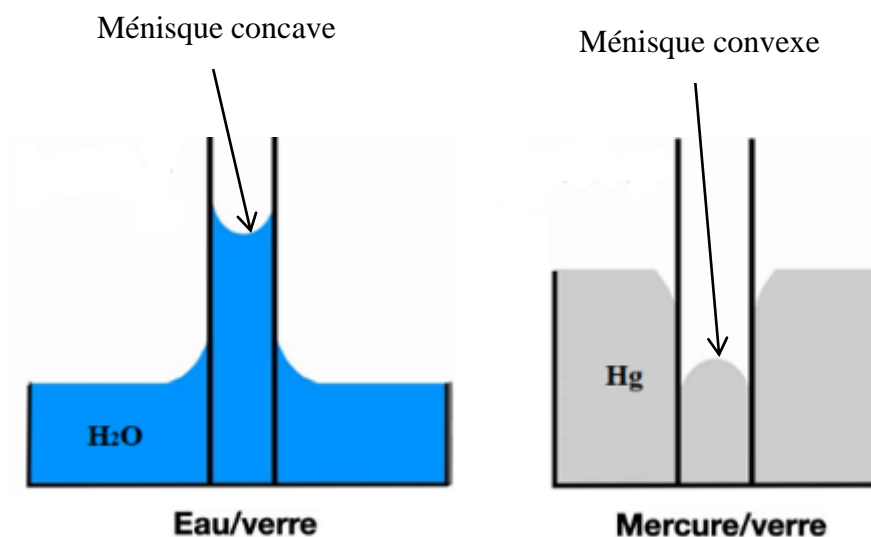
on plonge le bout d'un tube capillaire dans l'eau en le tenant en position verticale, le liquide s'élève dans le tube jusqu'à atteindre une hauteur spécifique, c'est ce qu'on appelle l'ascension capillaire.

On désigne par le mot capillarité l'ensemble des phénomènes semblables qui ont lieu lorsqu'un liquide est mis en présence d'un solide présentant des espaces capillaires. La capillarité est une manifestation de la tension superficielle.

### II.2.1. Description

Quand on immerge un tube capillaire (tube fin) dans un récipient contenant du liquide, on constate que :  $H_2O$

- Le niveau du liquide dans le tube est différent de celui de la surface libre dans le récipient (soit au-dessus comme dans le cas de l'eau, soit en dessous comme dans le cas du mercure par exemple).
- La surface du liquide dans le tube et au contact de la paroi du tube n'est pas horizontale. Il y a formation de ménisques comme le montrent les figures suivantes.

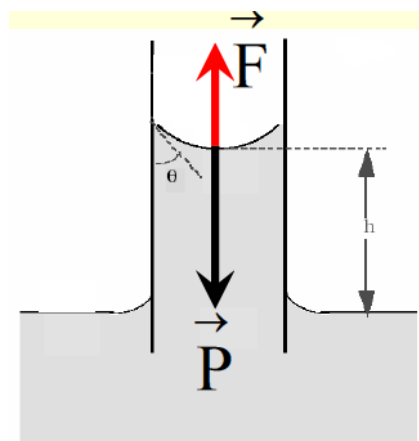


**Figure II.5** : Ascension et dépression capillaires.

Ce phénomène de capillarité est causé par deux types de forces : d'une part, par la force de cohésion, qui est l'attraction entre des molécules semblables (dans ce cas-ci, les molécules du liquide), et, d'autre part, par la force d'adhésion, qui est l'attraction entre des molécules différentes (ici, l'attraction qui s'exerce entre le liquide et le verre (la paroi interne du tube)). Si la force d'adhésion est supérieure à la force de cohésion, le liquide sera attiré par le verre, ce qui aura pour effet de le faire monter dans le tube. Ce processus s'arrête quand la force d'adhésion et le poids de l'eau contenue dans le tube sont en équilibre. Ce phénomène ne se produit pas avec tous les liquides. Prenons le mercure : la force de cohésion y est supérieure à la force d'adhésion qui s'exerce entre le mercure et le verre ; il se crée donc une dépression du niveau du liquide quand on y plonge un tube capillaire.

### II.2.2. Loi de Jurin

La hauteur d'élévation  $h$  du liquide dans le tube capillaire de rayon  $r$  peut être calculée en étudiant l'équilibre de la colonne du liquide dans le tube capillaire. Le ménisque formé fait un angle  $\theta$  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 ».



**Figure II.6 :** Hauteur d'élévation  $h$  dans le cas de l'ascension capillaire.

#### 1- Poids de la colonne du liquide dans le tube :

$$P = mg = \rho Vg$$

La colonne du liquide est sous forme d'un cylindre et son volume est :

$$V = \pi r^2 h \text{ (cylindre)}$$

Donc :

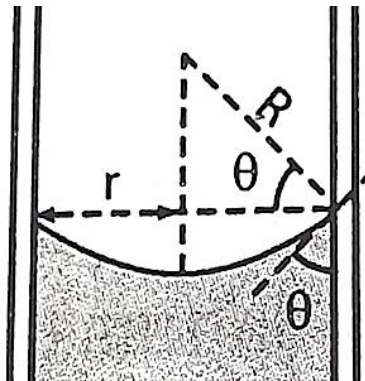
$$P = \rho \pi r^2 h g$$

**2- Force d'attraction du liquide vers le haut.**

$$F = \Delta P \cdot S = \frac{2\gamma}{R} \pi r^2$$

On note que le rayon de courbure R et le rayon du capillaire r sont liés par :

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



**Figure II.7 :** Angle de raccordement  $\theta$  liquide/solide.

$\theta$  est l'angle de raccordement liquide/solide.

D'où :

$$F = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

A l'équilibre :  $F = P$

$$\rho \pi r^2 h g = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad \text{Loi de Jurin}$$



Avec :

$r$  : rayon interne du tube capillaire ;

$h$  : hauteur d'élévation du liquide dans le tube capillaire ;

$\rho$  : masse volumique du liquide ;

$g$  : gravité ;

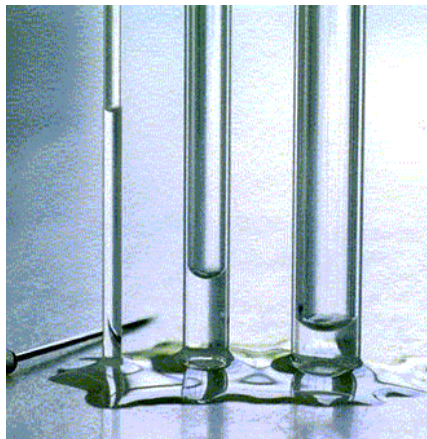
$\gamma$  : tension superficielle du liquide ;

$\theta$  : angle de contact entre le liquide et la paroi du tube.

La loi de Jurin donne la hauteur à laquelle un liquide monte ou descend dans un tube capillaire. Cette loi a été énoncée en 1717 par le médecin anglais James Jurin.

### Remarques

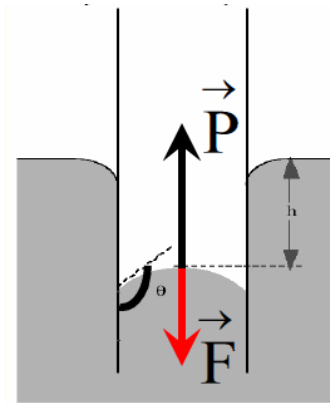
- La loi de Jurin indique que la hauteur  $h$  varie en raison inverse du rayon interne du tube capillaire  $r$ .



**Figure II.8 :** Variation de la montée capillaire en fonction du diamètre du tube capillaire.

- Si  $0 \leq \theta < \pi/2$ , le liquide s'élève dans le tube (ascension capillaire).
- Si  $\theta = \pi/2$ , le ménisque est plat et au même niveau que le liquide à l'extérieur du tube. Dans ce cas, il n'y a ni montée ni descente capillaire.
- Si  $\theta > \pi/2$ , le liquide ne mouille pas le solide, la loi de Jurin donne la valeur de  $h$  négative. On parle alors de **dépression capillaire**. C'est le cas du mercure au contact du verre et de tous les liquides non mouillants. Dans ce cas, les forces de cohésion

l'emportent sur les forces d'adhésion, empêchant ainsi le liquide de mouiller les parois du tube. En conséquence, le niveau du liquide diminue dans le tube, passant en dessous de la surface libre du récipient. Le ménisque adopte une forme convexe et forme l'angle  $\theta > 90^\circ$  avec la paroi du tube en raison de l'action des forces de tension superficielle, qui attirent le liquide vers le bas.



**Figure II.9** : Hauteur d'élévation  $h$  dans le cas de la dépression capillaire.

### **II.2.3. Ascension entre deux lames planes parallèles**

Si on plonge deux lames de verre parfaitement mouillées dans un récipient contenant de l'eau, de manière que les deux lames soient verticales, parallèles et voisines l'une de l'autre, on constate que l'eau s'élève entre les deux lames.

Soit  $l$  la largeur des deux lames et  $e$  l'épaisseur entre elles.

On considère que l'eau adhère parfaitement au verre ( $\theta = 0$ ).

La force produite par la tension superficielle est :

$$F = 2 \gamma l$$

Le poids du liquide soulevé est :

$$P = \rho g h e l$$

A l'équilibre, on écrit :

$$2 \gamma l = \rho g h e l$$

Soit :

$$h = 2\gamma / \rho g e$$

$h$  est donc inversement proportionnelle à  $e$ . Plus les deux lames sont rapprochées, plus l'ascension est grande.

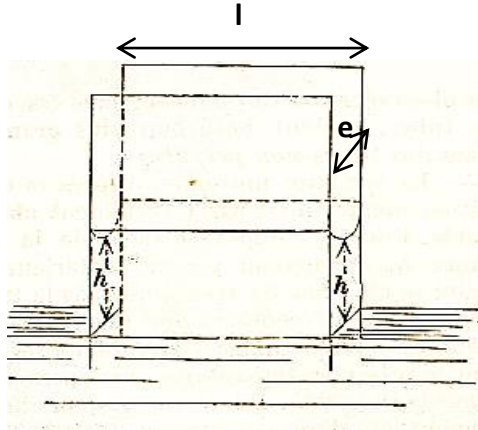


Figure II.10 : Ascension entre deux lames planes parallèles.

#### II.2.4. Ascension entre deux lames inclinées

Entre deux lames inclinées l'une sur l'autre (d'un très petit angle), plongée verticalement dans un liquide qui les mouille, celui-ci s'élève de manière que sa surface terminale concave ait pour section verticale, dans le plan bissecteur, une hyperbole équilatère.

Cette loi ne se confirme que dans le cas où l'angle  $\alpha$  des deux lames AB et BC est suffisamment petit. On voit alors le liquide soulevé le long de l'arête verticale du dièdre, et deux courbes analogues à des hyperboles équilatères se dessinent sur les faces B et C.

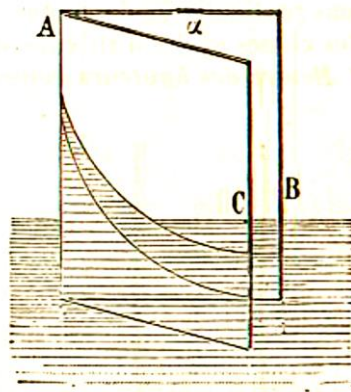


Figure II.11 : Ascension entre deux lames inclinées.

### II.2.5. Limite de la loi de Jurin

La loi de Jurin a été établie dans le cas où il se forme un ménisque assimilable à une calotte sphérique, ce qui est le cas avec des capillaires fins pour lesquels  $r < l$ . Lorsqu'on utilise un tube de plus grande section, l'interface adopte une forme complètement différente : il est aplati au milieu et se raccorde aux parois du capillaire en formant un ménisque. Selon le rayon du capillaire, on aura ainsi principalement deux régimes :

- $r \ll l$  : c'est un régime de capillarité et la loi de Jurin est valide.
- $r \gg l$  c'est un régime de gravité et le liquide ne monte plus dans le capillaire  $h = 0$ .  
La loi de Jurin n'est plus valide.

### II.3. QCM et exercices d'application

#### II.3.1.QCM

**1. Quelle (s) proposition (s) est (sont) exacte (s) ?**

- a. La loi de Jurin fait intervenir la masse volumique du liquide.
- b. La loi de Jurin permet de calculer l'abaissement de l'eau dans un tube capillaire.
- c. L'élévation de l'eau dans un tube capillaire est proportionnelle à la tension superficielle.
- d. L'abaissement de l'eau dans un tube capillaire est proportionnel au rayon du tube.
- e. L'abaissement de l'eau dans un tube capillaire est inversement proportionnel au rayon du tube.
- f. Si on fait plonger un tube capillaire verticalement dans une cuve contenant du mercure, il monte dans le capillaire d'une hauteur  $h$ , que l'on peut calculer avec la loi de Jurin.
- g. La loi de Jurin fait intervenir la tension superficielle.
- h. La loi de Jurin fait intervenir la masse volumique du liquide.

**2. En ce qui concerne la loi de Jurin, quelle (s) proposition (s) est (sont) exacte (s) ?**

- a. Le liquide est soumis à deux forces : le poids et la force en rapport avec la tension superficielle.

- b. Pour un liquide mouillant la hauteur  $h$  correspond à une élévation de liquide.
- c. La loi de Jurin s'applique aux tubes capillaires.
- d. L'angle de raccordement est égal à  $90^\circ$ .
- e. La hauteur  $h$ , correspondant à la variation de hauteur de liquide dans le capillaire, dépend de la pression atmosphérique.
- f. La loi de Jurin n'est applicable qu'aux liquides mouillants.
- g. La loi de Jurin fait intervenir le sinus de l'angle de raccordement.

**3. Concernant la loi de Laplace, quelle (s) proposition (s) est (sont) exacte (s) ?**

- a. La loi de Laplace s'écrit  $\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$ ,  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbures principaux de la surface.
- b. Pour une sphère, la loi de Laplace s'écrit:  $\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R} \right)$ ,  $R$  est le rayon de la sphère.
- c. Pour une sphère, la loi de Laplace s'écrit:  $\Delta P = P_1 - P_2 = 2\gamma \left( \frac{1}{R} \right)$ ,  $R$  est le rayon de la sphère.
- d. Pour une surface plane, la loi de Laplace s'écrit:  $\Delta P = \infty$ .
- e. Pour un cylindre, la loi de Laplace s'écrit:  $\Delta P = P_1 - P_2 = 2\gamma \left( \frac{1}{R} \right)$ ,  $R$  est le rayon du cylindre.

**4. Pour la loi de Laplace, choisir la (les) proposition (s) exacte (s)**

- a. Pour une surface non plane, la différence de pression entre les deux faces est inversement proportionnelle à la somme des deux rayons de courbure.
- b. Pour une surface non plane, la différence de pression entre les deux faces est proportionnelle à la tension superficielle.
- c. Pour une surface plane, la différence de pression entre les deux faces est égale à 0.
- d. Pour une sphère de rayon  $R$ , la différence de pression entre les deux faces est égale à  $\gamma/R$ ,  $\gamma$  est la tension superficielle.
- e. Pour un cylindre de la longueur  $L$  et de rayon  $R$ , la différence de pression entre les deux faces est égale à  $\gamma/(1/R + 1/L)$ ,  $\gamma$  est la tension superficielle.

5. Pour chacune des questions suivantes, cocher la (les) bonne (s) réponse (s) :

a. On plonge verticalement dans du mercure (propre et non-mouillant) un tube capillaire de diamètre intérieur  $r = 0,2$  mm. Le niveau de mercure dans le tube se déplace d'une hauteur (en cm)...

- 1,57.                       6,3  
 3,15                       -3,15                       -6,3

b. On plonge verticalement dans de l'huile d'olive ( $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$ ) deux tubes capillaires de diamètres intérieurs  $r_1 = 0,2$  mm et  $r_2 = 0,3$  mm. La différence de niveau entre les deux tubes est de 27,2 mm. En supposant que l'huile d'olive mouille parfaitement le verre, le coefficient de tension superficielle de l'huile  $\gamma_h$  vaut (en  $\text{J/m}^2$ )...

- 16                       24  
 20                       32                       36

c. Une goutte d'eau a un diamètre de 1 mm, la pression à l'intérieur de la goutte est  $P_i$  et  $P_e$  à l'extérieur. On donne  $P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\gamma = 70 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ .

- $(P_e - P_i) = 140 \text{ Pa}$ .                        $(P_i - P_e) = 35 \text{ Pa}$   
  $(P_i - P_e) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$                         $(P_i - P_e) = 140 \text{ Pa}$                         $(P_e - P_i) = -35 \text{ Pa}$ .

d. La surpression à l'intérieur d'une bulle de savon de rayon  $R$  et de coefficient de tension superficielle  $\gamma$  vaut:

- $\gamma / R$                         $R/\gamma$   
  $2\gamma/R$                         $2R/\gamma$   
  $4\gamma/R$

### **II.3.2. Exercices d'application**

#### **Exercice 1 :**

Dans les tubes capillaires, le niveau d'un liquide s'élève ou s'abaisse d'une façon sensible.

- 1- Quelle est la loi qui donne la hauteur d'élévation  $h$  d'un liquide dans un tube capillaire et donner son expression.
- 2- Montrer qu'un liquide  $L$  formant un angle  $\theta$  :
  - Inférieur à  $\pi/2$  avec la paroi d'un tube capillaire monte dans celui-ci.
  - Supérieur à  $\pi/2$  avec la paroi d'un tube capillaire descend dans celui-ci.

#### **Exercice 2 :**

Soit une bulle de savon de rayon intérieur  $R$  et d'épaisseur  $dR$ .

- 1- Donner la relation entre  $P_{\text{int}}$  et  $P$  d'une part et la relation entre  $P$  et  $P_{\text{ext}}$  d'autre part en fonction de la tension superficielle  $\gamma_L$  du liquide, du rayon  $R$  et de l'épaisseur  $dR$ , sachant que  $P_{\text{int}}$ ,  $P$  et  $P_{\text{ext}}$  représentent les pressions à l'intérieur, dans l'épaisseur et à l'extérieur de la bulle de savon.
- 2- Nommer cette loi.
- 3- En déduire la relation entre les pressions  $P_{\text{int}}$  et  $P_{\text{ext}}$  en fonction de  $\gamma_L$  et de  $R$ .

## **Chapitre III**

### **Phénomène du mouillage**



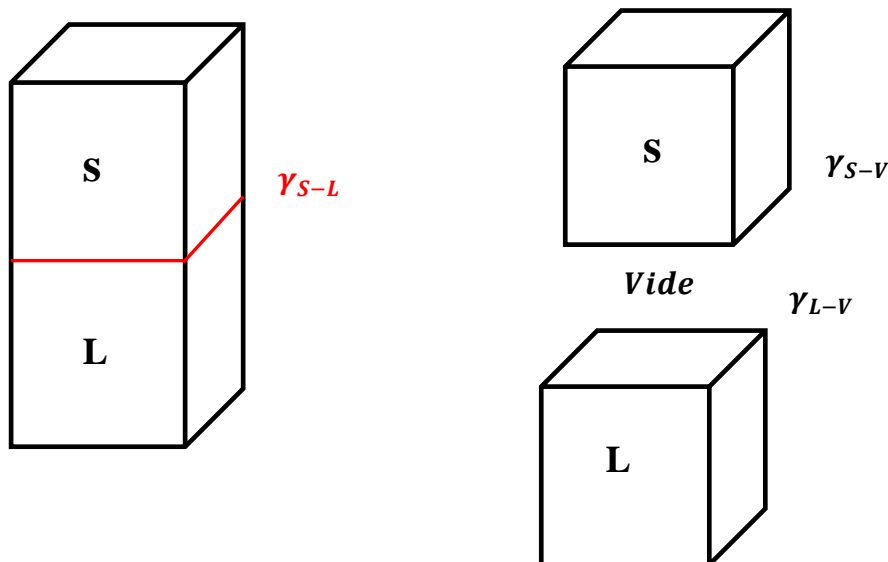
Le mouillage consiste à examiner le comportement des gouttes déposées sur une surface solide ou liquide. Lorsque l'on place une goutte de liquide sur une surface plane, elle peut s'étaler pour former un film nanoscopique (mouillage total) ou rester regroupée sous forme de gouttes distinctes (mouillage partiel). Ce phénomène touche de nombreux domaines de l'industrie (chimique, automobiles, verre, alimentaire...). Il joue aussi un rôle en science de la vie : ainsi le gonflement des poumons à la naissance est rendu possible par des molécules dites "tensioactives" qui abaissent l'énergie de surface.

### III.1. Travail d'adhésion et travail de cohésion

#### III.1.1. Travail d'adhésion

Considérons deux surfaces en contact avec une interface solide-liquide (S-L). Ces deux phases sont nécessairement en interaction, et pour les séparer il sera nécessaire de fournir un certain travail.

La séparation de ces deux phases donne naissance à deux autres interfaces : une interface liquide-vapeur et une interface solide-vapeur.



**Figure III.1 :** Illustration du travail d'adhésion.

Le travail  $W_a$  d'adhésion nécessaire pour séparer les deux phases est donné par la relation de DUPRÉ.

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

Avec :

$\gamma_{L-V}$  : Tension superficielle liquide-vapeur.

$\gamma_{S-V}$  : Tension superficielle solide-vapeur.

$\gamma_{L-S}$  : Tension superficielle liquide-solide.

D'après la relation de DUPRÉ, il est observable que le travail d'adhésion est élevé, la phase liquide démontre une affinité plus marquée envers la phase solide. En revanche, à mesure que la tension superficielle  $\gamma_{L-S}$  augmente, le travail nécessaire pour surmonter les forces d'adhésion diminue.

### III.1.2. Travail de cohésion

A l'intérieur d'une phase donnée, on évoque plutôt les forces de cohésion existant entre les molécules. La cohésion est définie comme l'énergie nécessaire pour diviser en deux un liquide.

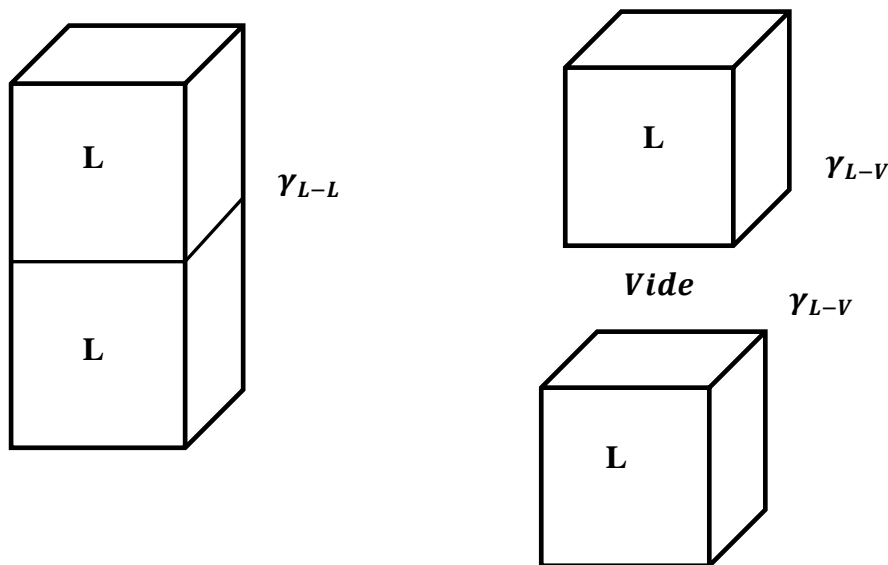


Figure III.2 : Illustration du travail de cohésion.

La relation de DUPRÉ est valable quelle que soit la nature des deux phases en contact et s'écrit dans ce cas-là comme suit :

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

$$\gamma_{L-L} = 0$$

Donc :

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

Avec :

$\gamma_{L-V}$  : Tension superficielle liquide-vapeur.

Le travail de cohésion d'un composé égale au double de sa tension superficielle.

## **III.2. Contact de trois phases**

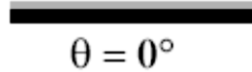
### **III.2.1. Notion de mouillabilité**

Lorsqu'on place une goutte de liquide sur la surface d'un matériau solide, la configuration adoptée par la goutte dépendra de l'équilibre qui va s'établir entre la tendance à la cohésion du liquide qui constitue la goutte et sa tendance à adhérer au solide. En cas de répulsion, le liquide tend à adopter une forme globule sphérique. En revanche, en présence d'une bonne adhésion, la goutte s'étale sur la surface solide.

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. On peut évaluer la mouillabilité en mesurant l'angle de contact du liquide sur la surface solide. L'angle de contact également appelé angle de mouillage  $\theta$  représente l'angle formée entre le plan de la surface solide et la tangente à la goutte, définie au point de contact triple entre les trois phases solide, liquide et gazeuse. Ainsi, le mercure présentera un angle de contact considérablement élevé ( $\theta \sim 140^\circ$ ) sur la plupart des substrats solides, alors que l'angle de contact de l'eau sera faible sur les substrats plus polaires, appelés hydrophiles, et élevé sur les substrats apolaires, qualifiés d'hydrophobes. En réalité, lorsque les molécules d'eau sont capables de former des liaisons hydrogènes avec la surface solide, la tendance à adhérer sur à cette surface l'emporte sur la cohésion élevée de l'eau.

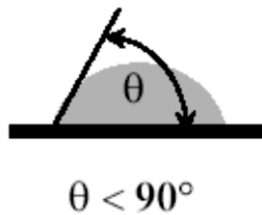
Selon la nature du solide et du liquide, trois phénomènes peuvent être observés :

- **1<sup>er</sup> cas :  $\theta \approx 0$**  : La goutte liquide s'étale totalement sur le solide. Dans ce cas on dit que le liquide mouille parfaitement la surface du solide.



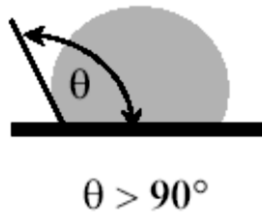
**Figure III.3** : Mouillage parfait.

- **2<sup>ème</sup> cas :  $\theta < \pi/2$**  : Dans ce cas le liquide mouille imparfaitement la surface du solide.



**Figure III.4** : Mouillage intermédiaire.

- **3<sup>ème</sup> cas :  $\theta > \pi/2$**  : Le liquide ne mouille pas la surface du solide.



**Figure III.5** : Mouillage nul.

Dans le tableau suivant, sont énumérées quelques valeurs de l'angle de contact.

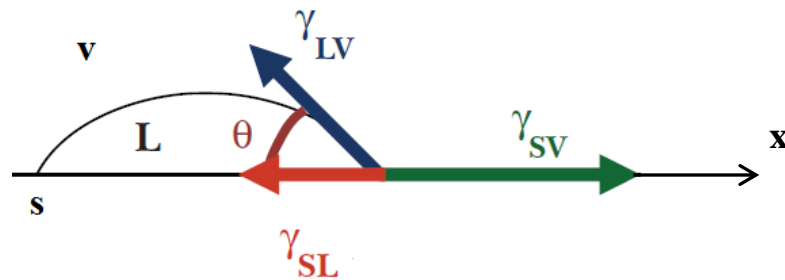
**Tableau III.1** : valeurs d'angle de contact pour quelques interfaces.

Interface	Angle de contact $\theta$
Eau-verre	$0^\circ$
Mercure-verre	$140^\circ$
Eau-paraffine	$107^\circ$
Eau-acier	$90^\circ$
Eau-bois	$0^\circ$

### III.2.2. Angle de contact et la relation de Young

Déposons une goutte liquide sur une surface solide horizontale. Il faut considérer trois interfaces : gaz/liquide, gaz/solide et liquide/solide. A l'équilibre, la goutte liquide est délimitée par une surface convexe qui touche le solide selon un angle de contact  $\theta$ .

Le point triple (point de contact) entre les trois phases est sous l'influence des trois tensions interfaciales :  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  comme le montre la figure suivante.



**Figure III.6 :** Représentation schématique d'une goutte de liquide (L) déposée sur un substrat solide (S) dans un environnement assimilé au vide (V), illustrant l'angle de contact  $\theta$  et l'action des tensions interfaciales impliquées.

A l'équilibre : la résultante de ces trois tensions interfaciales est nulle.

$$\vec{\gamma}_{LV} + \vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{SV} = \vec{0}$$

La projection de ces trois vecteurs selon l'axe des abscisses donne :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0$$

D'où la loi de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Cette équation établit des liens entre les différentes tensions interfaciales impliquées. L'angle de contact  $\theta$  peut être directement mesuré en utilisant un système qui capture l'image du profil d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide. Cette image est ensuite analysée pour déterminer la valeur de l'angle  $\theta$ . Ces mesures sont à la fois rapides et

économiques. Les données ainsi obtenues, avec une connaissance préalable de la tension superficielle  $\gamma_{LV}$  du liquide, permettent de classer les surfaces solides en fonction de leur affinité pour le liquide utilisé, indiquant ainsi leur caractère hydrophobe ou non.

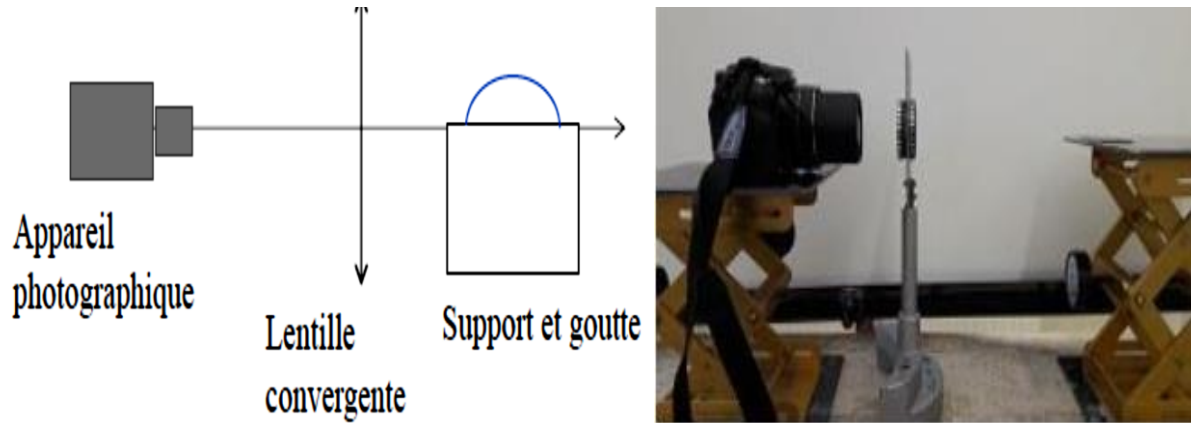


Figure III.7 : Principe de mesure du caractère hydrophobe ou non d'une surface.

Tableau III.2 : Pouvoir hydrophobe de quelques surfaces.

<b>Nature de la surface</b>	Cire	Plastique	Téflon
<b>Angle de mouillage</b>	$\theta = 82^\circ \pm 2^\circ$	$\theta = 96^\circ \pm 2^\circ$	$\theta = 109^\circ \pm 2^\circ$

Cire < Plastique < Téflon

→  
Pouvoir hydrophobe

- **Relation entre l'angle de contact et le travail d'adhésion**

On a la relation de DUPRÉ :

$$W_{a(L-S)} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

Et d'après la relation de Young :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

On a donc :

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

Le travail d'adhésion atteint son maximum lorsque  $\theta \rightarrow 0$ , indiquant que le liquide a tendance à s'étaler au maximum sur la surface solide. En revanche, le travail d'adhésion minimal ne peut être nul. On n'atteint pas l'angle de  $180^\circ$ , représentant un étalement nul, et l'angle le plus élevé connu est celui du mercure sur du fer, avec  $\theta = 154^\circ$ .

### **III.3. Mouillage et coefficient d'étalement**

#### **III.3.1. Définition**

Le mouillage se réfère au déplacement de l'air déjà présent sur une surface propre par un liquide. Il est crucial de faire une distinction entre trois types de mouillage :

- Mouillage par adhésion ;
- Mouillage par étalement ;
- Mouillage par immersion.

Si l'on abaisse un solide ayant l'apparence d'un bloc jusqu'à ce que sa face inférieure entre en contact avec la surface du liquide, on observe initialement un mouillage par "adhésion". De plus, si le liquide a une forte affinité pour le solide, il aura tendance à s'étaler sur les faces verticales du bloc, induisant ainsi un mouillage par "étalement". Lorsque le bloc est immergé dans le liquide, on observe un mouillage par "immersion".

### III.3.2. Coefficient d'étalement

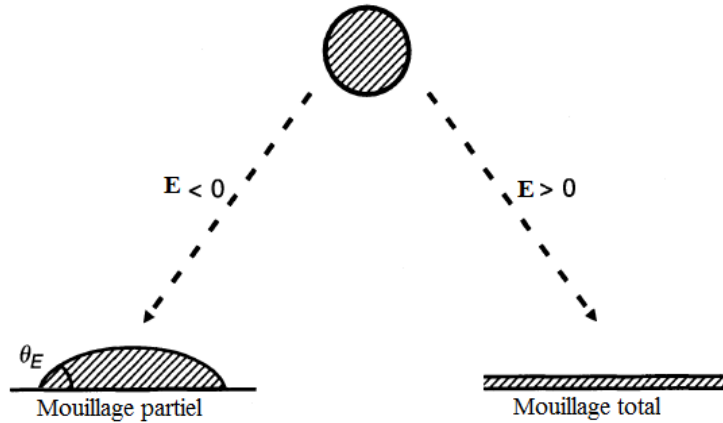


Figure III.8 : Mouillage partiel et mouillage total.

Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur du verre très propre, on la voit s'étaler complètement. En revanche, sur une feuille de plastique, le liquide reste rassemblé en goutte. Il y a donc deux régimes de mouillage représentés sur la figure. La grandeur qui les distingue est le paramètre d'étalement  $E$ , qui mesure la différence entre l'énergie de surface du substrat sec et mouillé (par unité de surface) :

$$E = \text{Energie}_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - \text{Energie}_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}}$$

D'après HARKNIS, le coefficient d'étalement  $E$  est donné par la relation suivante :

$$E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

Où les trois tensions sont successivement la tension superficielle solide/gaz, solide/liquide et liquide/solide.

En utilisant les relations précédentes :

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \\ W_c &= 2\gamma_{LV} \\ W_{a(L-S)} &= \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \end{aligned}$$



On écrit :

$$E = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$$

Et :

$$E = W_a - W_c$$

Lorsque l'on dépose une goutte sur un substrat, il existe donc deux régimes :

- $E > 0$  : mouillage total, le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle (l'angle de contact est nul :  $\theta = 0$ ). L'état final est un film d'épaisseur nanoscopique qui résulte d'une compétition entre les forces moléculaires et capillaires ;
- $E < 0$  : mouillage partiel : le travail d'adhésion du liquide avec le solide est inférieur au travail de cohésion du liquide, la goutte ne s'étale pas et forme à l'équilibre une calotte sphérique qui s'appuie sur le substrat en faisant un angle de contact  $\theta_E$ .

### **III.4. Agents mouillants**

#### **III.4.1. Définition**

Un agent mouillant est un additif permettant de diminuer la tension superficielle de l'eau. Le pouvoir mouillant constitue une qualité essentielle des détergents. L'addition de ceux-ci à l'eau multiplie jusqu'à cinq fois son pouvoir de pénétration. Dans l'industrie chimique, l'huile de lin soufflée, l'huile de ricin, l'essence de pin, la lécithine sont utilisés comme agents mouillants.

#### **III.4.2. Action d'un agent mouillant**

L'addition d'un agent mouillant à l'eau produit une adsorption de cette substance non seulement à la surface de l'eau mais aussi à l'interface eau-solide. Par conséquent,  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{LS}$  diminuent. Cette diminution produit une augmentation du coefficient d'étalement ( $E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$ ) d'une part et d'autre part et d'après la relation de Young : une

diminution de  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{LS}$  doit être compensée par une augmentation de  $\cos \theta$  puisque  $\gamma_{SV}$  est une constante. Par conséquent  $\theta$  doit diminuer.

### **III.5. Interfaces chargées**

#### **III.5.1. Concepts**

Parmi les interactions faibles qui sont à la base notamment des processus d'adsorption, les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant. Ces interactions électrostatiques découlent de la présence de charges électriques aux interfaces. En réalité, pratiquement toutes les surfaces portent une charge électrique.

La présence de charges à la surface peut être expliquée par :

- 1- des réactions acide-base s'y manifestant par la déprotonation de groupes acides, induisant des charges négatives, ou la protonation de groupes basiques, engendrant des charges positives ;
- 2- la dissolution ciblée d'un ion constituant d'un sel : en principe, l'électroneutralité est maintenue au sein d'un cristal ionique, mais une surface de ce cristal peut présenter un enrichissement en l'un de ses ions si la propension à se dissoudre n'est pas uniforme pour les différents ions qui constituent le cristal ;
- 3- des irrégularités structurelles dans le matériau se manifestent, notamment dans le cas des argiles gonflantes connues sous le nom de smectites, dans lesquelles des substitutions telles que  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , ou d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ , entraînent l'apparition de charges négatives en surface. ces charges sont équilibrées par des ions basiques mobiles entre les feuillets de ces argiles ;
- 4- l'adsorption préférentielle d'ions qui modifient le potentiel électrique intrinsèque de la surface, comme l'illustre l'accumulation d'ions phosphate à la surface de divers métaux. Il est important de souligner que la même surface peut porter à la fois des charges négatives et positives, ce qui est appelé surface zwitterionique, comme c'est souvent le cas pour les surfaces biologiques.

### **III.5.2. Interactions entre surfaces chargées**

Lorsque deux surfaces chargées s'approchent, le résultat dépend des diverses interactions susceptibles de se produire, en particulier des interactions électrostatiques. Dans le cas de deux surfaces de nature similaire, portant la même charge électrique, l'impact des interactions électrostatiques sera répulsif. Ainsi ces surfaces n'adhéreront que si d'autres interactions attractives potentielles sont assez puissantes pour compenser l'effet de la répulsion électrostatique.

### **III.6. Modification d'interfaces, application à la formulation**

#### **III.6.1. Définitions et objectifs de la formulation**

La formulation désigne l'ensemble des procédés employés lors du mélange ou de la mise en forme d'ingrédients, généralement incompatibles entre eux, dans le but d'obtenir un produit commercial défini par sa fonction d'utilisation (par exemple, laver du linge, soigner un malade, peindre une voiture, etc.). en d'autres termes, il s'agit de définir la composition d'un dentifrice, d'une peinture, d'un médicament, etc.

#### **III.6.2. Comment obtenir un bon mouillage ?**

L'utilisation d'un mouillage efficace revêt une importance cruciale dans la formulation des adhésifs, nécessitant une répartition uniforme sur la surface des pièces à coller afin d'assurer une adhésion optimale. De même, les peintures doivent s'étaler de manière complète sur la surface à peindre, tout comme les pesticides qui doivent se répandre uniformément sur les feuilles, par exemple. Il existe deux catégories de méthodes pour garantir un mouillage complet : augmenter la tension de surface du solide par des moyens physiques ou chimiques ou réduire la tension de surface du liquide. Dans tous les cas, le but est de maintenir les propriétés en masse du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques, tout en altérant les interactions du matériau avec son environnement, ce qui se produit à l'interface.

### **III.6.2.1. Modification de surface par des méthodes physiques**

La tension de surface d'un solide réduite par la présence d'impuretés sur sa surface. Pour accroître cette tension, il est possible de polir la surface solide. Dans le cas des métaux, l'utilisation d'un solvant organique tel que le dichlorométhane peut être employée pour dégraisser la surface. Une autre méthode consiste à chauffer le métal jusqu'à ce qu'il devienne rouge. Pour le verre on peut améliorer la tension de surface en frottant la surface avec des cristaux de soude ou en utilisant une solution « piranha » (acide sulfurique + eau oxygénée, dans les bonnes proportions pour éviter les risques d'explosion). L'efficacité de ces approches peut être facilement testée avec le verre : l'eau ne mouillera pas complètement le verre sale (comme les vitres), mais elle mouillera intégralement le verre nettoyé à la soude.

### **III.6.2.2. Modification de surface par des méthodes chimiques**

- **Conversion chimique des métaux**

Les procédés de conversion chimique impliquent en la création de composés inorganiques complexes qui adhèrent parfaitement à la surface du métal traité. Dans le cas de l'acier, par exemple les châssis de voiture, la phosphatation est une méthode couramment utilisée. Elle consiste à immerger l'acier dans un bain phosphatant principalement composé de phosphate de zinc  $Zn(H_2PO_4)_2$  (procédé appelé bondérisation) ou de phosphate de manganèse  $Mn(H_2PO_4)_2$  (parkérisation) et d'acide phosphorique  $H_3PO_4$ .

- **Traitement des matières plastiques**

Afin d'accroître la valeur de  $\gamma$  pour une surface en plastique, on recourt aux procédés de traitements au plasma et de traitement corona. Dans les deux méthodes, la surface subit une oxydation provoquée par un plasma, également appelé « combustion froide. Ce plasma est généré à l'aide d'un générateur de haute tension. Le traitement au plasma s'effectue dans une atmosphère inerte (argon), tandis que le traitement corona se déroule à l'air libre, ce qui diminue le transfert d'énergie. L'avantage de ces procédés réside dans leur capacité à modifier uniquement la surface tout en préservant les propriétés volumiques du plastique telles que la résistance mécanique. L'apparence du plastique demeure également inchangée.

### **III.6.2.3. Additifs pour maîtriser le mouillage**

Afin d'optimiser le mouillage, une option consiste à incorporer un agent tensioactif au liquide. On peut par exemple, introduire des tensioactifs siliconés aux pesticides afin d'améliorer l'étalement du produit sur les feuilles, et dans les peintures pour favoriser un meilleur étalement sur le substrat. L'avantage des tensioactifs siliconés réside dans leur capacité à améliorer le mouillage sans entraîner une formation excessive de mousse.



**Figure III.9 :** Étalement d'un pesticide avec ou sans ajout de tensioactif.

### **III.6.3. Comment obtenir un mauvais mouillage ?**

Il n'est pas toujours bénéfique d'atteindre un bon mouillage. Par exemple, il est essentiel que l'eau soit évacuée le plus efficacement possible de la surface d'un pneu pour prévenir le phénomène d'aquaplaning. De même, Il est avantageux d'appliquer un traitement hydrofuge sur le béton afin de prévenir les infiltrations d'eau.

Une méthode pour conférer des propriétés hydrophobes au verre ou au béton consiste à greffer des molécules contenant des groupements silicone à la surface du solide. Ces groupements réduisent la tension de surface et présentent des interactions peu favorables avec l'eau.

### III.7. QCM et exercices d'application

#### III.7.1. QCM

**1. Quelle (s) proposition (s) est (sont) exacte (s) ?**

- a. Déposé sur une plaque de verre, le mercure a tendance à s'étaler.
- b. Le mercure est un liquide mouillant.
- c. L'angle de raccordement d'une interface verre-mercure dans l'air est aigu.

**2. Pour chacune des questions suivantes, cocher la (les) bonne (s) réponse (s) :**

**1- Le mouillage d'un solide par un liquide est parfait si l'angle de contact  $\theta$ , vérifie :**

- $0 < \cos \theta < 1$
- $-1 < \cos \theta < 0$
- $\cos \theta = 1$ .

**2- Le mouillage d'un solide par un liquide est parfait si :**

- $W_{\text{adhésion}} > W_{\text{cohésion}}$
- $W_{\text{adhésion}} < W_{\text{cohésion}}$

#### III.7.2. Exercices d'application

**Exercice 1 :** A partir des données ci-après indiquer si l'eau (E) s'étale ou ne s'étale pas sur le liquide L. Déduire le travail d'adhésion correspondant.

Données : L'eau (E) et le liquide L ne sont pas miscibles.

A  $\gamma_E = 72,6 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_L = 30 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{EL} = 53 \text{ mJ/m}^2$  où  $\gamma_E$ ,  $\gamma_L$  et  $\gamma_{EL}$  représentent les tensions superficielles de l'eau et du liquide L et la tension interfaciale eau-liquide respectivement.

**Exercice 2 :** La valeur de l'angle de contact  $\theta$  du mercure (Hg) avec différents matériaux (S) à 298K est donnée par le tableau suivant :

Matériaux (S)	Chromate de baryum	Oxyde d'antimoine	Carbone	Silice
$\theta$ (°)	140	147	155	163

- 1- Classer ces matériaux par ordre croissant du travail d'adhésion à partir de :
  - a- L'angle de contact  $\theta$ .
  - b- L'expression du travail d'adhésion  $W_a$ .
- 2- Calculer le coefficient d'étalement E pour chaque matériau.

On donne :  $\gamma_{Hg} = 480 \text{ mJ/m}^2$ .

### Exercice 3 :

A partir des données ci-après indiquer si l'eau (E) s'étale ou ne s'étale pas sur le liquide L. Déduire le travail d'adhésion correspondant.

Données :

L'eau et le liquide L ne sont pas miscible.

$\gamma_E = 72,6 \text{ mJ/m}^2$  ;  $\gamma_L = 30 \text{ mJ/m}^2$  ;  $\gamma_{EL} = 53 \text{ mJ/m}^2$  où  $\gamma_E$ ,  $\gamma_L$  et  $\gamma_{EL}$  représentent les tensions superficielles de l'eau, du liquide L et la tension interfaciale eau-liquide respectivement.

### Exercice 4 :

On donne la relation de Young suivante relative au solide S et aux liquides L et L' non miscibles.

$$\gamma_{SL'} = \gamma_{SL} + \gamma_{LL'} \cos \theta$$

Où :  $\gamma_{SL'}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LL'}$  et  $\theta$  représentent les tensions interfaciales solide-liquide L', solide-liquide L, liquide L-liquide L' et l'angle de contact respectivement.

- 1- Donner le schéma correspondant à cette relation.
- 2- Comparer  $\gamma_{SL'}$  et  $\gamma_{SL}$ , dans le cas où le liquide L s'étale totalement sur le solide S.

- 3- Déterminer l'angle de contact  $\theta_{SL'/L}$  que forme le liquide L' avec le solide S en présence du liquide L sachant que l'angle de contact  $\theta_{SL/L'}$  que forme le liquide L avec le solide S en présence du liquide L' vaut  $\pi/2$  et que les masses volumiques  $\rho_L$  et  $\rho_{L'}$  des deux liquides L et L' respectivement sont voisines.

**Exercice 5 :**

Expliquer qualitativement les observations suivantes et donner le schéma correspondant à chaque cas :

- 1- On pose délicatement une aiguille sèche en acier sur une surface d'eau au repos : on constate qu'elle flotte.
- 2- On ajoute à l'eau un tensio-actif : cette fois-ci, l'aiguille coule.
- 3- On mouille l'aiguille avec de l'eau et on refait la même expérience qu'en 1 : l'aiguille ne flotte plus.



## **Chapitre IV**

### **Phénomènes d'adhésion et notion de films minces**

Les surfaces jouent un rôle déterminant en science des matériaux. Leur étude, couplée à la mise au point de techniques de dépôts de films minces, a permis de faire émerger des champs applicatifs très vastes : anticorrosion, traitements antireflets, composant et nanocomposants électroniques...

#### IV.1. Notion de films minces

Si de petites quantités de certaines substances organiques liquides ou solides, comme les acides gras à longues chaînes, les amines, les alcools, les cétones, sont mises en contact avec de l'eau propre, elles ont tendance à s'étendre rapidement pour couvrir la surface de l'eau. On dit qu'il y a formation de films.

On obtient des films "monomoléculaires" (épaisseur d'une molécule) par étalement d'un liquide sur un autre de plus forte tension superficielle. Cet étalement est lié au fait que les molécules du liquide sont attirées par les molécules du liquide sous-jacent, ou substrat, plus qu'elles s'attirent entre elles. Les molécules de substances filmogéniques, par suite des forces d'ancrage suivent les molécules du substrat dans leurs mouvements désordonnés de telle sorte que le liquide s'étale.

Les films minces sur l'eau se forment de deux (02) façons :

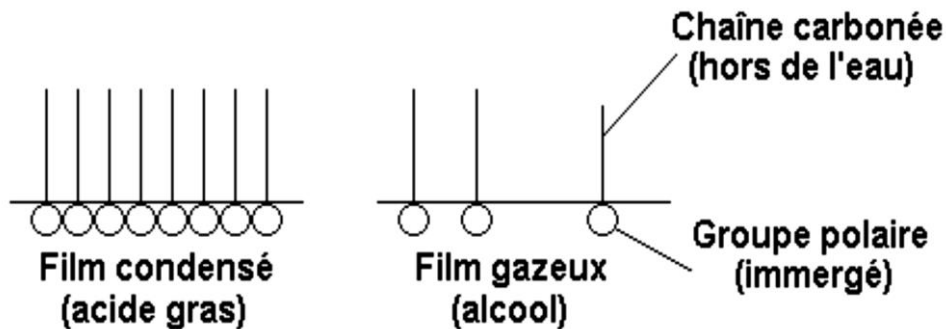
- Soit avec des corps solubles, mais fortement tensioactifs, qui s'adsorbent en surface : ce sont les **couches d'adsorption** ;
- Soit avec des corps insolubles en profondeur, mais qui possède une affinité suffisante pour l'eau pour pouvoir s'étaler à la surface (énergie d'adhésion > énergie de cohésion) : ce sont les **couches d'étalement**.

Toutes les molécules qui réalisent des couches superficielles sont caractérisées par l'existence de deux parties dont l'affinité pour l'eau est très différente :

- Une partie hydrophile constituée par un groupe polaire : - COOH, - CH<sub>2</sub>OH, - NH<sub>2</sub>, qui assure l'ancrage (la fixation) de la molécule à la surface de l'eau ;

- Une partie hydrophobe, par exemple, une longue chaîne aliphatique qui rend la solubilité d'autant plus faible qu'elle est plus longue.

Très souvent, les molécules sont disposées à la surface de l'eau de façon à tourner vers celle-ci leur partie hydrophile, et vers l'air leur partie hydrophobe. Dans le cas des acides gras, ceci donne aux molécules une disposition perpendiculaire à la surface, les molécules étant ancrées par leur groupe acide (figure ci-dessous).



**Figure IV.1** : Formation de films minces sur l'eau.

## **IV.2. Exigence physicochimique pour la formation d'un film**

L'aptitude à former un film est liée à la solubilité de la molécule amphiphile dans l'eau. La solubilité dans l'eau d'un composé amphiphile dépend d'un équilibre qui existe entre les groupements hydrophobe et hydrophile de la molécule (balance lipophile, hydrophile: B.L.H).

La solubilité décroît quand la chaîne hydrocarbonée croît et elle est nulle quand l'effet du groupement hydrophobe est suffisamment prononcé, la substance deviendra donc très peu soluble, sans perdre pour autant sa capacité de s'accrocher au solvant au moyen de son groupement hydrophile. Il en résulte donc que la substance aura tendance à s'étaler sur la surface d'un liquide sous forme de film, les groupements hydrophobes étant en dehors de l'eau.

**Exemple :** Considérons à température ambiante, la série homologue des acides gras  $C_nH_{2n+1}COOH$ .

- n allant de 1 à 15 : les acides gras sont solubles dans l'eau. Cette solubilité diminue quand la longueur de chaîne croît et leur adsorption positive à la surface devient progressivement plus facile.
- Pour n=11 : l'acide laurique est le premier composé à donner un film superficiel.
- Quand n varie de 11 à 15 : il y a formation de film et la solubilité décroît toujours.
- Pour n=15 : la solubilité devient négligeable.

**Tableau IV.1 :** Schéma de la formation de film sur l'eau pour les acides gras

<b>n</b>	1	11	15	20
<b>Solubilité</b>	Elevée	Faible	Presque nulle	Insoluble
<b>Film</b>	Non	Instable	Stable	Stable

### **IV.3. Aptitude à donner un film et coefficient d'étalement**

Considérons un liquide organique (L) placé à la surface d'un substrat liquide (S). Le liquide L ne s'étalera sur le substrat S que si l'attraction entre les molécules (L)-(S) est supérieure à l'attraction (L)-(L). En effet, pour qu'une substance donnée forme un film superficiel, il faut que son adhésion au substrat soit supérieure à sa propre cohésion.

Dans le cas où l'adhésion de la substance à l'état solide et filmogénique au substrat, est tellement forte qu'elle s'étale immédiatement au contact de l'eau. C'est ainsi qu'il est bien connu que du camphre solide s'étale rapidement sur l'eau. En effet, un petit cristal de camphre déposé à la surface de l'eau, s'y étale en exécutant de rapides mouvements irréguliers désignés sous le nom de dance du camphre.

Le coefficient d'étalement E en fonction des travaux d'adhésion et de cohésion est donné par la relation suivante :

$$E = W_a - W_c$$

Pour pouvoir former un film, il faut que le travail d'adhésion soit supérieur au travail de cohésion.

$$W_a > W_c \Rightarrow E > 0$$

Le coefficient d'étalement mesurant cette aptitude à former une couche superficielle devrait être positif.

**Tableau IV.2** : Valeurs de quelques coefficients d'étalement E.

Composé	E (dynes/cm)
Propanol C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	+49,1
Hexane C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	+3,4
n octane C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	+0,2
Sulfure de carbone CS <sub>2</sub>	-6,94
Bromoforme CHBr <sub>3</sub>	-9,58

L'aptitude à former un film sera d'autant plus importante que le coefficient E aura des valeurs élevées. D'après le tableau :

- Le coefficient d'étalement du propanol étant élevé, la goutte de propanol avant même de se dissoudre, aura tendance à s'étaler presque instantanément sur la surface, étant ancré à l'eau par sa fonction alcool.
- L'hexane et l'octane bien que n'ayant pas de groupements fonctionnels hydrophiles sont capables de s'étaler sur l'eau car leur adhésion est supérieure à leur cohésion.
- D'autre part, on remarque que malgré leurs groupements polaires, le sulfure de carbone et le bromoforme ne peuvent pas donner de film car leur cohésion l'emporte sur leur adhésion. Des composés de cette sorte donnent soit des lentilles à la surface de l'eau, soit des globules au fond du bain, suivant la densité de la substance.

En règle générale, la nature du groupement fonctionnel influe de façon très marquée sur l'adhésion, mais beaucoup moins sur la cohésion de la substance ; la solubilité du film devrait donc être conditionnée par la nature de ce groupement.

#### **IV.4. Applications industrielles des films minces**

Les premières constatations de l'utilité des films, ont été rapportées par le savant Romain GAIUS PLINIUS SEGUNDUS, qui décrit l'effet calmant de certaines huiles sur une mer agitée. En 1765, FRANKLIN remarqua l'effet calmant d'une petite cuillère d'huile étalée sur un étang ; l'huile s'étale carrément jusqu'à donner une épaisseur de  $25\text{Å}$ . Les  $25\text{Å}$ , correspondent à la longueur de la chaîne hydrocarbonée, il suffit donc d'une couche monomoléculaire pour produire un effet calmant.

La première application de ces films est la réduction de l'évaporation de l'eau dans les zones rides. Mais aussi dans les pays tempérés où les pertes annuelles par évaporation peuvent abaisser le niveau d'un réservoir de 2 à 3 mètres. Ce procédé est économiquement rentable, car il suffit d'une très faible quantité de substance pour couvrir d'une couche monomoléculaire une grande surface d'eau. La substance qu'on utilise doit pouvoir reconstituer le film, chaque fois qu'il se déchire, elle doit pouvoir donner un film condensé et elle ne doit pas réagir avec les impuretés éventuellement présentes dans l'eau. L'un des meilleurs retardateurs d'évaporation est l'hexadécanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ ), ce composé réduit de 30 à 35% la vitesse d'évaporation dans les réservoirs naturels.

La technique du film ou exactement de couche mince est très utilisée actuellement et ouvre à une technologie devenue indispensable pour le développement de nouveaux objets qu'ils soient de grandes diffusion (écrans tactiles, téléphonie mobile, vitres intelligentes, cellules solaires...) ou à forte valeur ajoutée (revêtements de prothèses médicales...).

#### **IV.5. QCM et exercices d'application**

##### **IV.5.1. QCM**

**Pour chacune des questions suivantes, cocher la (les) bonne (s) réponse (s) :**

**1- Pour qu'une substance donnée forme un film mince sur l'eau, il faut que :**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> W adhésion > W cohésion | <input type="checkbox"/> $E > 0$                 |
| <input type="checkbox"/> $E < 0$                 | <input type="checkbox"/> W adhésion < W cohésion |
| <input type="checkbox"/> $E = 0$                 |  |

**2- Pour un acide gras  $C_nH_{2n+2}COOH$ , la formation d'un film mince stable sur l'eau est possible si :**

- Sa solubilité est nulle
- Sa solubilité est élevée
- Sa solubilité est presque nulle.
- n=20
- n=1.

## Références

Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces. H. Yildirim Erbil. Ed. Blackwell Publishing (2006)  
ISBN-13: 978-1-4051-1968-9

Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition. Drew Myers.  
Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1999). ISBNs: 0-471-33060-4

HANDBOOK of Surface and Colloid Chemistry. Second Edition. K.S. Birdi. Ed. CRC Press  
LLC (2003). ISBN 0-8493-1079-2

Surface and Interfacial Forces. Hans-Ju`rgen Butt and Michael Kappl. Ed. WILEY-VCH  
Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010). ISBN: 978-3-527-40849-8

Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Hans L`uth. Fifth Edition. Ed. Springer (2010).  
ISBN 978-3-642-13591-0

SURFACE AND INTERFACIAL TENSION - Measurement, Theory, and Applications.  
Stanley Hartland. Ed. Marcel Dekker, Inc. (2004). ISBN: 0-8247-5034-9

Physico-chimie des surfaces (Tome I). Les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide dans les  
solutions aqueuses. Chems Eddine CHITOUR. 2<sup>ème</sup> édition. Office des publications  
universitaires (Algérie) 2004. ISBN : 9961-0-0683.6

Recueil d'exercices corrigés de chimie des surfaces. Abdelhamid ADDOUN. Office des  
publications universitaires (Algérie) 2006. ISBN : 9961-0-0583.X

Chimie générale. Tout le cours en fiches. Licence, PACES, CAPES. Brochard-Wyart,  
Françoise Dézarnaud-Dandine et al. Ed. Dunod (2016). ISBN 978-2-10-074480-0

Chimie générale. 4<sup>e</sup> édition. Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby. Ed. Chenelière Éducation  
inc. (2014). ISBN 978-2-7651-0680-7

Mécanique des fluides appliquée. JEAN-PAUL BEAUDRY, JEAN-CLAUDE ROLLAND.  
2<sup>ème</sup> ed. Berger (2009). ISNB : 978-2921416788

Physique et biophysique. Rappels de cours, exercices et QCM corrigés. Jean-Marie  
ESCANYE, Alain DURAND. Ed. Ellipses (2010). ISBN : 978-2729855802

BIOPHYSIQUE tome I. Hémodynamique, Tension superficielle. R. Atlani, R. Attal. Ed.  
Robert Atlani (2008). ISBN : 978-2907283557



Introduction à la chimie des surfaces. Cours et applications. Abdelmounaïm Safer. Polycopié de cours. Université des Sciences et de technologie-Oran, 2016.

Cours et applications Chimie des surfaces et catalyse. Sarra BOURAHLA. Polycopié de cours. Université Abdelhamid Ibn Badis-MOSTAGANEM, (2020-2021).

Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène. Samir KENOUCHE. Polycopié de cours université de Biskra, 2016.

Phénomènes de Surface et Catalyse Hétérogène. HAID Slimane. Polycopié de cours. Université Ahmed Ben Yahia El Wancharissi – Tissemsilt, (2021-2022).

Phénomènes de surface et catalyse hétérogène. HENINI GHANIA. Polycopié de cours. Université Hassiba Benbouali de Chlef, (2017-2018).

Chimie des Surfaces et Catalyse. Cours & Exercices. KOURAS Sofia. Polycopié de cours. Université Mohamed Seddik Ben Yahia – JIJEL, (2018-2019).

Cours de Mécanique des fluides .J.ROUSSEL C.P.I.2 - Chem.I.St2 : 2005-2006

COMPORTEMENT DES MATERIAUX LIQUIDES ET SOLIDES. Travaux Pratiques. Marina Pasquet, J. Wailliez et F. Giorgiutti. Université de Paris.

LP n°10 : PHENOMENES INTERFACIAUX IMPLIQUANT LES FLUIDES. Kevin NUCKHIR. Université de Bordeaux, (2016-2017).

Physicochemical surface modification of materials used in medicine. Ratner B. et al. (2004)  
In: Biomaterials Science – an introduction to materials in medicine, Eds, Elsevier Academic Press, San Diego, 201-218.

Surface modification of biomaterials. Atala A. et al.. (2011) In: Principles of Regenerative Medicine, Eds, Academic Press, 663-673.