

## TENSION SUPERFICIELLE OU CAPILLARITE.

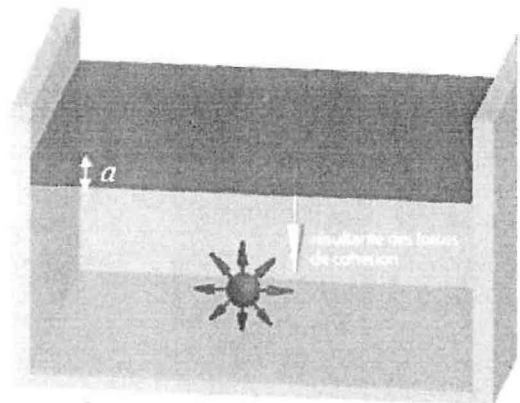
**Objectifs :** - Mesurer un coefficient de tension superficielle.  
- Utiliser l'expression de l'énergie de tension superficielle pour interpréter un protocole expérimental.

### I. MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE DE TENSION SUPERFICIELLE.

Une molécule au sein d'un liquide (pris dans le volume) bénéficie des liaisons intermoléculaires attractives de type liaisons Van der Waals, de liaisons ioniques et/ou de liaisons hydrogène au niveau d'une molécule de la part de toutes ses voisines. En revanche, une molécule située à la surface d'un liquide (ex : interface liquide-gaz) perd la moitié de ses interactions cohésives avec des molécules de même nature.

Une molécule « de surface » est donc dans un état énergétique défavorable. La **tension superficielle** (ou tension de surface) est une mesure de ce défaut en énergie par unité de surface.

Les interactions attractives entre molécules d'un liquide sont des forces à courte portée ( $a$  = entre 0,1 et 1 nm de l'ordre de grandeur des diamètres moléculaires, 0,3 nm pour l'eau). Pour des molécules situées dans la couche superficielle d'épaisseur  $a$ , la résultante des forces attractives est dirigée vers l'intérieur du liquide.



Remarque pour toutes les expériences :

Le nettoyage de la verrerie doit se faire soigneusement et systématiquement avec de l'**acétone** et du papier essuie-tout.

#### 1. Existence et direction des forces de capillaires, de l'énergie de tension superficielle.

- **Expérience 1 :** Plonger dans le liquide (eau + liquide vaisselle = surfactant ou tensioactif) un anneau métallique auquel est fixé un morceau de fil à coudre. Retirer le liquide et percer la mince pellicule d'un côté du fil. Observer et noter la forme prise par le fil. Conclure.
- **Expérience 2 :** Remplacer l'anneau métallique précédent par un cadre métallique en forme de U horizontal. A l'aide d'un « fétu de paille »  $MM'$  former une pellicule d'eau avec surfactant. Constaté que si on abandonne  $MM'$ , il se met en mouvement. Conclure en interprétant énergétiquement l'expérience.
- **Expérience 3 :** Prendre enfin le dispositif constitué de deux tiges métalliques  $CD$  et  $C'D'$  horizontales reliées par du fil à coudre. Observer la forme prise par la pellicule d'eau quand le plan du système est vertical.

## Tension superficielle



Appel professeur pour la validation de la modélisation théorique des observations.

### Conclusions 1 :

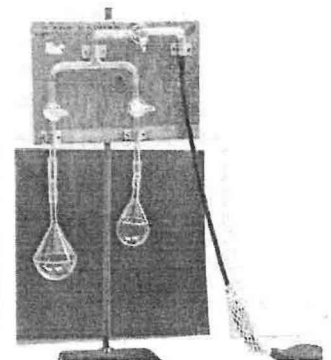
- **P.1.** Les forces de tension superficielle ou capillaires, tendent à *diminuer* la surface libre vers une valeur *minimale*.
- **P.2.** Dans quel plan s'exercent ces forces ? Sont-elles normales ou tangentielles ?
- Pour augmenter d'une quantité élémentaire  $dS$ , l'aire de la surface libre d'un liquide, il faut qu'un opérateur extérieur lui apporte de façon quasi-statique, un travail proportionnelle à  $dS$ , tel que : (1)  $\delta W_{op} = dE_{p.T.S} = \gamma_{LG} \cdot dS$  (car  $\vec{F}_{op} + \vec{F}_{capillaire} = \vec{0}$ ) avec  $\gamma_{LG}$  la tension superficielle, homogène à une énergie par unité de surface.
- La tension superficielle est aussi égale à la norme de la force capillaire tangentielle par unité de longueur exercée par le liquide perpendiculairement au contour de sa surface libre.
- **T.1.** Ordre de grandeur ; on peut estimer  $\gamma_{LG}$  en cherchant le coût énergétique de la création d'une interface liquide-vapeur en imaginant que l'opérateur sépare un volume de liquide en deux moitiés qu'il éloigne ensuite à l'infini. Montrer que  $\gamma_{LG} = \frac{k_B T}{a^2}$  et en donner une application numérique. Comparer aux quelques valeurs classiques :

liquide	Tension superficielle $\gamma_{LG}$ en $\text{mN.m}^{-1}$ ou $\text{mJ.m}^{-2}$
Eau pure à 20°C	72
Alcool à 20 °C	20
Etain fondu 259 °C	526
Mercure à 18 °C	500

**Remarques :** Comment peut-on modifier la tension superficielle de l'eau ?  $\rightarrow$  *changer T*

### 2. Expérience 4 des bulles de savon et la loi de Laplace.

- En utilisant la manœuvre des robinets réaliser deux bulles de savon de diamètre différents  $R_1$  et  $R_2$ .
- Les mettre ensuite en relation l'une avec l'autre. Que constate-t-on ? *La + petite bulle est aspirée par l'autre*



- **T.2.** Expliquer, en vous servant de la loi de Laplace pour une bulle de savon de rayon  $R$   $\Delta P_{capillaire} = P_{int} - P_{ext} = \frac{4\gamma_{LG}}{R} < \frac{1}{R}$  (2), et donner un ordre de grandeur de la surpression dans chacune des bulles. Comparer la dépression capillaire à la dépression hydrostatique existant entre le haut et le bas de la bulle.

## Tension superficielle

- T.3. Introduire une longueur dite capillaire  $L_c$  permettant de comparer ces deux phénomènes. Conclure.



Appel professeur pour la validation de la modélisation théorique des observations.

**Conclusions 2 :** Prenons l'exemple d'une goutte d'eau liquide sphérique, de rayon  $R$ . La géométrie sphérique d'une goutte d'eau (cas des effets de pesanteur négligeables) témoigne d'une variation de pression entre l'intérieur et l'extérieur du liquide. En effet les forces capillaires (de tension superficielle) à la surface de la goutte, qui sont dirigées vers l'intérieur de la goutte, exercent une compression à l'intérieur de celle-ci. La pression  $p$  dans la goutte est donc supérieure à celle du milieu extérieur  $p_0$ . Cette compression est d'autant plus grande que les forces capillaires sont grandes, donc que la tension superficielle  $\gamma_{LG}$  est élevée.

On montre la loi de Laplace pour une goutte sphérique de rayon  $R$ ; en appliquant le théorème de l'énergie mécanique au système goutte d'eau liquide, au cours d'un accroissement quasi-statique du rayon de la goutte d'eau. A tout instant, l'accélération de la goutte est nulle car l'opérateur se contente d'exercer une force qui compense les forces capillaires :

$$d\left(\frac{E_c}{\cancel{V}} + E_p\right) = \delta W_{p,int} + \delta W_{p,ext} \Leftrightarrow \gamma_{LG} dS = (P_{int} - P_{ext}) dV$$

soit 
$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \gamma_{LG} \frac{dS}{dV} = \frac{2\gamma_{LG}}{R}$$

Dans le cas classique d'une bulle de savon, la présence de 2 interfaces eau savonneuse/air implique :

$$\Delta P_{capillaire} = P_{int} - P_{ext} = \frac{4\gamma_{LG}}{R} < \frac{1}{R} \quad (2)$$

L'expérience quotidienne montre que seules les petites gouttes adoptent une forme sphérique, les plus grandes étant aplaties par la pesanteur. Les effets de capillarité dominent les effets de la pesanteur quand on peut négliger  $\Delta P_{pesanteur}$  devant  $\Delta P_{capillarité}$ ,

soit pour : 
$$R \leq L_c \quad (3),$$

où  $L_c$  est la longueur dite capillaire et  $\mu$  la masse volumique du liquide.

- T.4. Estimer la taille maximale des gouttes sphériques.

**II. MESURE DE LA CONSTANTE DE TENSION SUPERFICIELLE.**

**1. Première méthode: propriété de mouillage et loi de Jurin (à faire très rapidement).**

**a) Notion de mouillage.**

On considère une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane. Il existe trois surfaces de séparation qui se rejoignent à la périphérie de la goutte.

L'angle de contact est donné par la relation de Young-Dupré (1856) :

$$\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = \cos \theta \quad (4).$$

Cette condition permet de déterminer l'angle de mouillage (ou angle de contact, ou de raccordement) si on connaît les différentes valeurs de  $\gamma$ . L'angle de contact est défini à partir de la paroi en contact avec le fluide. (voir en annexe pour une justification énergétique au voisinage du contact entre les trois phases.)

Si  $\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} < 1$  on a, cela entraîne que  $\theta \neq 0$  et la

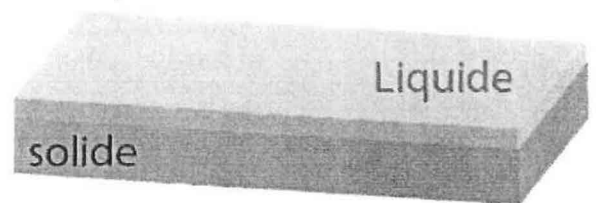
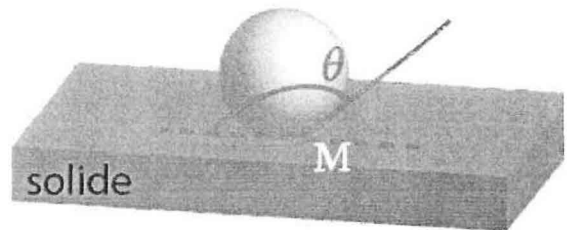
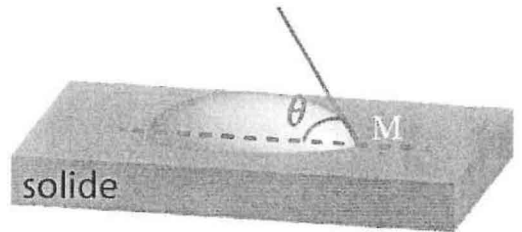
goutte est formé (si  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ , on parle de **mouillage**

**partiel**, si  $\theta > \frac{\pi}{2}$  de liquide non mouillant). La

réalisation de surfaces ou de textiles ne pouvant pas être mouillées par l'eau est un champ de recherche scientifique actuel.

Si  $\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} > 1$ , alors l'angle de contact n'est pas défini ; l'inégalité exprime que le coût

énergétique de deux interfaces liquide/ solide et liquide/vapeur est inférieur à celui d'une seule interface solide/vapeur. C'est pourquoi le solide se couvre d'une couche de liquide qui s'étend sur toute la surface disponible. L'interface solide/vapeur disparaît. On dit que le **liquide mouille parfaitement** le solide.



**b) Angle de mouillage d'une goutte sur une surface plane solide : expérience 5.**

- Déposer une goutte d'eau sur une plaque de verre, puis une plaque de métal, ou de téflon. **Projeter l'image sur un écran**, prévoir un grandissement de l'ordre de 50 environ.
- Choisissez une lentille mince parmi celles qui vous sont proposées en justifiant votre choix.

## Tension superficielle

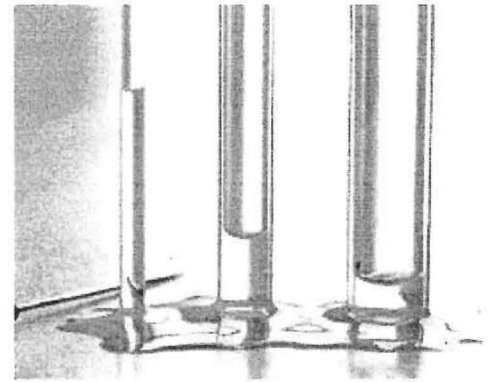
- Reproduire sur une feuille de papier l'image de la goutte et estimer *l'angle de mouillage*.  
Conclure.

T.5. Si  $\gamma$  diminue, les forces de tension superficielle *diminuent*.  
On a alors un mouillage de plus en plus .....

**Remarque :** les vêtements en Goretex sont conçus sur la base du phénomène précédent. En effet ce tissu est en téflon percé de petits trous (diamètre de l'ordre de  $0,2 \mu\text{m}$ ). Cela laisse passer la vapeur d'eau émise par le corps mais pas les gouttes d'eau de pluie. Une seconde caractéristique de ces vêtements est que pour vraiment les nettoyer en profondeur, il faut les nettoyer à l'alcool et non pas à l'eau, en effet l'alcool mouille le téflon.

### c) Ascension capillaire et loi de Jurin : expérience 6 (à faire absolument).

Quand on plonge un tube de faible rayon dans un liquide, on peut observer, sous certaines conditions que nous préciserons, l'ascension capillaire du liquide sur une hauteur  $h$  du tube. On note  $r$  le rayon interne du tube et la masse volumique du liquide  $\mu$ .



Quand le liquide monte d'une hauteur  $z$  (l'origine étant prise au niveau inférieur C ou D), l'interface solide/vapeur est remplacée par une interface solide/liquide sur une hauteur  $z$ :  $\gamma_{SL} dS$  correspond à l'énergie à fournir pour augmenter la surface solide/liquide d'une quantité  $dS$ . On peut donc exprimer la variation de l'énergie de surface consécutive à l'ascension du liquide :

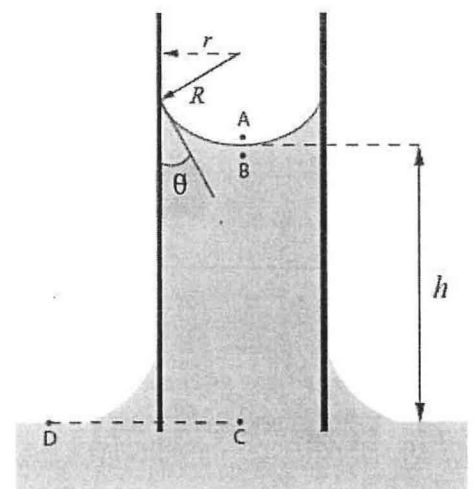
$$\Delta E_{p,\text{surface}} = 2\pi r z (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}).$$

L'énergie potentielle de pesanteur varie d'une quantité  $mg z_G$ , où  $m$  est la masse de liquide dans le tube et  $z_G$  l'altitude du centre de masse de la colonne de liquide de hauteur  $z$ , soit :

$$\Delta E_{p,\text{pesanteur}} = (\mu \pi r^2 z) g \frac{z}{2} = \frac{1}{2} \pi r^2 \mu g z^2$$

par rapport à l'état de référence où  $z = 0$ .

D'où l'énergie potentielle totale du système constitué du tube, du liquide et de la vapeur :



$$E_p(z) = 2\pi r z (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \frac{1}{2} \pi r^2 \mu g z^2 + \underbrace{E_{p,TS}}_{\text{cst}} (1/2 \text{sphère})$$

## Tension superficielle

La hauteur d'équilibre  $h$  d'ascension correspond au minimum de l'énergie potentielle, soit :

$$\frac{dE_p}{dz}(z=h) = 0 \Leftrightarrow h = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\mu g r}$$

L'ascension n'est donc possible que si  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ , et est d'autant plus importante que  $r$  est petit. Avec la loi de Young Dupré, on peut écrire finalement :

$$h = \frac{2\gamma_{LG} \cdot \cos\theta}{\mu g r} \approx \frac{2\gamma_{LG}}{\mu g r} = 2 \frac{L_c^2}{r} \quad (5) \text{ pour de petits angles de contact.}$$

- Nettoyer et sécher soigneusement les 5 tubes et la cuve avant toute manipulation.
- Remplir la cuve d'alcool à brûler (ou alcool pur, car l'eau pose trop de problème de pureté) et placer les 5 tubes sur le support. Mesurer, pour chaque tube, la hauteur d'ascension  $h$  du liquide, après une projection judicieuse sur un écran.

- Remplir un tableau de mesures :

tubes	1	2	3	4	5	
$r$ (mm)	0,5 <sub>0,33</sub>	0,425	0,75 / 0,8	1,065	1,5	2,03
$h$ (mm) (cm)	15,5	10,3	4,4	2,9	1,9	0,8
$R$ (mm)	17,2	11,4	4,8	3,2	2,1	0,9

On donne la densité  $d = 0,83$  à  $20^\circ\text{C}$  de l'alcool à brûler à la température de l'expérience.

- P.3. Quelle courbe représentative faut-il tracer pour vérifier la loi de Jurin ?
- P.4. En déduire la valeur de la constante de tension superficielle de l'alcool à brûler avec son incertitude.

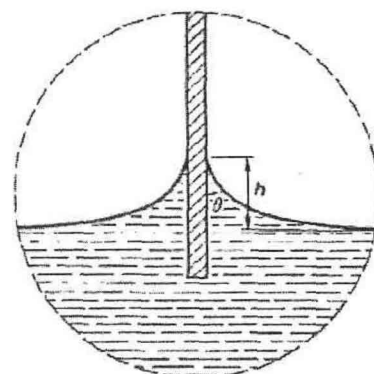
### 2. Seconde méthode : utilisation d'une « balance dite d'arrachement » de Lecomte du Noüy (expérience 7 à faire absolument).

$$1 \text{ mm} = 0,001 \text{ m}$$

On note  $D = 60$  mm le diamètre de l'anneau mouillé, et sa masse  $m = 5$  g approximative. On suppose qu'un opérateur (le dynamomètre qui n'est qu'un ressort !) exerce une force  $\vec{F}$  sur l'anneau et le déplace de façon quasi-statique. Le liquide se raccorde avec un angle de contact  $\theta$ . Lorsque l'anneau se déplace d'une hauteur  $dz$ , l'aire (intérieure et extérieure de rayons quasiment identiques) de l'interface liquide/solide diminue de  $2\pi D \cdot dz$  et l'aire de l'interface solide/vapeur augmente de la même quantité. La variation d'énergie potentielle correspondante est :  $dE_p = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) 2\pi D \cdot dz$

On applique le théorème de l'énergie mécanique à l'ensemble constitué du solide, du liquide et de la vapeur :

$$d(E_c + E_p) = \delta W_{op} \Leftrightarrow (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) 2\pi D \cdot dz = F_{op} \cdot dz$$



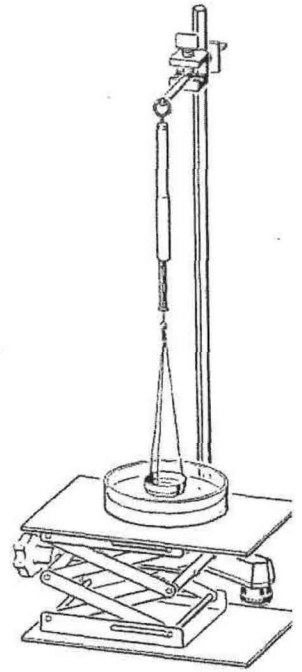
## Tension superficielle

Soit avec la loi de Young-Dupré, on obtient :

$$\vec{F}_{op} = \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \cdot 2\pi D \vec{e}_z \quad (6).$$

La mesure de la force à l'équilibre permet de déterminer  $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$  ou  $\gamma_{LG}$  à condition de connaître  $\cos\theta$ . La méconnaissance de cet angle de raccordement conduit à une grosse imprécision.

Pour pallier à cette difficulté, on retire l'anneau jusqu'à l'arrachage, on constate que la force exercée par l'opérateur passe alors par une valeur maximale, qu'on interprète en disant qu'à ce moment, l'angle de contact apparent par est  $\theta = 0$ , on peut donc accéder à  $\gamma_{LG}$  donc à  $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$ .



Nettoyer soigneusement la verrerie et l'anneau, puis régler l'horizontalité.

- Placer la cuve de liquide à étudier au centre du plateau et suspendre l'anneau au bras du levier du tensiomètre = dynamomètre.

- Vérifier que le curseur du dynamomètre gradué est sur zéro. Relever la valeur de la tension pour l'ensemble « anneau + dynamomètre »,  $F_g$  sans contact avec le liquide (pour compenser le poids de l'anneau).

- Remonter lentement le plateau jusqu'à ce que l'anneau atteigne la surface libre du liquide. Le curseur se déplace.

- Abaisser **délicatement** l'opération jusqu'à l'arrachement complet (en essayant de maintenir l'anneau à peu près horizontal, et noter, à la volée, la valeur de la tension  $F_C$  du dynamomètre au moment de l'arrachement.

- P.5. En déduire la force de l'opérateur (= dynamomètre) qui s'oppose aux forces capillaires.

- Mesurer la constante  $\gamma_{LG} = \gamma$  de tension superficielle relative à l'interface liquide/vapeur des solutions d'alcool dans l'eau de pourcentages  $C$  variant entre 10 et 100 % (on commencera par les concentrations les plus faibles ; à la fin de la manipulation, on remettra soigneusement la solution d'alcool dans le bécher d'origine bien étiqueté). Faire 2 mesures pour chaque solution et prendre la valeur moyenne de  $\gamma$ , remplir un tableau de mesures.

- Tracer la courbe  $\gamma = f(C)$ . Rechercher avec le logiciel **Regressi** dans quel domaine de pourcentages un modèle linéaire de la forme  $\gamma = \gamma_0 - a.C$  est valable.

**Résumé** : - connaître et savoir expliquer la relation (1) de définition énergétique de la tension superficielle.

- savoir utiliser et démontrer avec une méthode énergétique utilisant la relation (1) les autres lois (2), (3), (4), (5) et (6).

## Tension superficielle

### Démonstration de la condition de Young-Dupré :

On fait une étude locale, au voisinage du contact entre les trois phases.

La tendance à l'étalement de la goutte entraîne le déplacement de l'interface liquide/vapeur représenté sur la figure ci-dessous. Le raisonnement est ici bi-dimensionnel, on considère, au moins localement, la ligne de contact comme un segment de droite de longueur  $dL$  perpendiculaire à la figure.

Il s'agit comme précédemment de calculer la variation d'énergie potentielle du système à trois interfaces quand la ligne triple (lieu de rencontre des trois phases) subit un déplacement élémentaire  $dx$  le long de la surface du solide.

Lors de ce déplacement, les aires des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur varient respectivement selon :  $dS_{SG} = -dx dL$ ,  $dS_{SL} = +dx dL$  et  $dS_{LG} = +\cos\theta dx dL$ .

La condition d'équilibre du système s'écrit donc :

$$0 = dE_p = -\gamma_{SG} dx dL + \gamma_{SL} dx dL + \gamma_{LG} \cos\theta dx dL \Leftrightarrow \cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

