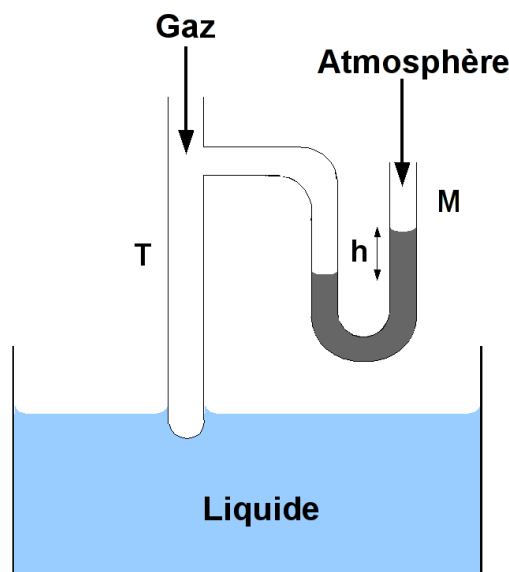


**TD1 : Calcul de tensions de surface****A - Mesure de pression**

La figure ci-dessous illustre une méthode expérimentale pour mesurer la tension d'interface liquide-gaz, notée  $\gamma_{LG}$  d'un liquide. Un manomètre (M) est connecté à un tube (T) afin de mesurer la différence de pression  $\Delta P$  entre le gaz contenu dans le tube et l'atmosphère.



À l'extrémité du tube T, placé juste à la surface du liquide, on observe la formation d'une bulle de gaz. En négligeant les effets de pesanteur sur la géométrie de l'interface liquide-gaz, cette interface sera modélisée comme une portion de la surface d'une sphère de rayon  $R$ . Le rayon du tube sera noté  $r_T$ .

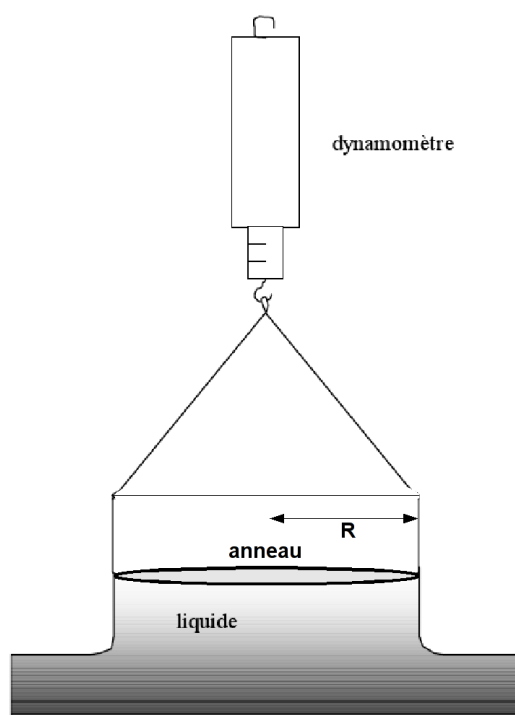
1. Montrer que la pression du gaz ne peut dépasser un maximum et que ce maximum correspond à  $R = r_T$ .
2. La différence de pression maximale entre le gaz et l'atmosphère vaut 0,3 mm Hg. En déduire la valeur de la tension d'interface  $\gamma_{LG}$  à 25 °C.

**Données :**

- Densité du liquide :  $\rho_{liq} = 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$
- Densité du mercure :  $\rho_{Hg} = 13,6 \text{ g.cm}^{-3}$
- Rayon du tube :  $r_T = 0,10 \text{ cm}$
- Accélération de la pesanteur :  $g = 9,8 \text{ N.kg}^{-1}$

## B - Mesure de force : méthode de du Noüy

La figure ci-dessous illustre une méthode de mesure de la tension superficielle  $\sigma$  d'un liquide par le biais d'une mesure de force. Un anneau métallique de rayon  $R$  est suspendu à un dynamomètre et est plongé dans le liquide. On tire alors doucement et délicatement sur l'ensemble pour le remonter petit à petit. L'anneau ressort du liquide et entraîne avec lui un **film** cylindrique de liquide. Avant que le film ne se rompe, la lecture du dynamomètre indique la force totale exercée : poids de l'anneau et tension de surface due au film de liquide.



1. Exprimer la force exercée par le film de liquide sur l'anneau.
2. Avec un anneau de 6 cm de diamètre et de masse 6,5 g, on réalise l'expérience successivement avec de l'eau puis de l'éthanol. Les forces totales à l'arrachement mesurées sont respectivement 116 mN et 82 mN. Calculer les tensions superficielles des deux liquides (on prendra l'accélération de la pesanteur  $g$  égale à 9,8 N.kg<sup>-1</sup>).
3. Comparer aux valeurs obtenues par d'autres méthodes :

$$\sigma_{eau} = 0,072 \text{ N.m}^{-1} \text{ et } \sigma_{éthanol} = 0,023 \text{ N.m}^{-1}$$

## TD2 : Capillarité et mouillage de surfaces

### A - Loi de Jurin

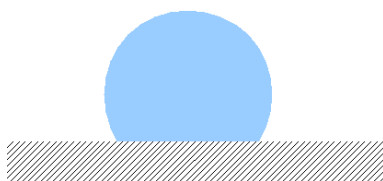
Un capillaire cylindrique, de section circulaire de rayon  $r$ , est plongé verticalement dans un réservoir de liquide de densité  $\rho$ . Le système est maintenu à température et pression constantes. Expérimentalement, on constate que le liquide dans le capillaire n'est pas au même niveau que dans le réservoir et sa surface adopte une forme courbe. Cette surface s'appelle le ménisque. Le système comporte trois phases : solide, liquide et gaz. On note  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SL}$  les tensions superficielles solide/gaz, liquide/gaz et liquide/solide. Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young-Dupré :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

1. Quelle condition sur les tensions de surface doit-elle être vérifiée pour que le liquide monte dans le capillaire. À quelles valeurs de  $\theta$  cela correspond-il ? Que se passe-t-il si cette condition n'est pas vérifiée ?
2. On observe qu'à l'équilibre le liquide monte dans le capillaire. La surface du liquide est située à une hauteur  $h$  par rapport à la surface du liquide dans le réservoir. Exprimer la hauteur  $h$  en fonction de  $r$ ,  $\gamma_{LG}$ ,  $\rho$  et d'autres grandeurs si nécessaires en réalisant un bilan énergétique.
3. Retrouver cette relation en utilisant la loi de Laplace.

### B - Texturation des surfaces hydrophobes

On considère une surface goutte d'eau déposée sur une surface hydrophobe considérée comme plane (voir figure ci-dessous).



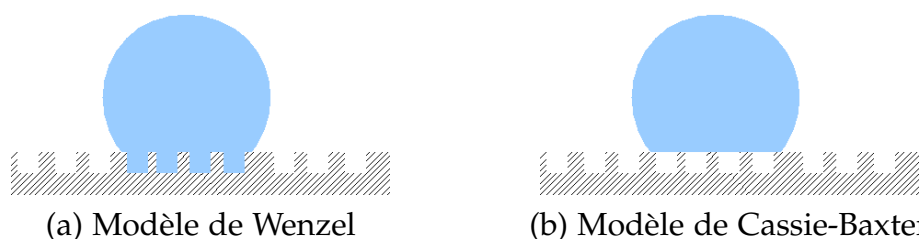
1. Reproduire ce schéma en indiquant l'angle de contact  $\theta$  et écrire la loi de Young-Dupré.

On définit le coefficient d'étalement  $S$  d'une goutte sur un substrat par la formule suivante :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

2. Quel est le signe de  $S$  dans la situation ci-dessus ?
3. À quelle situation correspondrait une valeur de  $S$  supérieure à 0 ?

On dépose maintenant la goutte d'eau sur une surface texturée du même solide, c'est-à-dire qu'elle n'est plus plane au niveau microscopique. L'angle de contact macroscopique apparent  $\theta^*$  est supérieur à l'angle de contact  $\theta$  défini précédemment. Deux modèles sont proposés pour expliquer cette observation. Pour simplifier le problème, on représente la surface comme une succession de créneaux (voir figures ci-dessous).



Dans le modèle de Wenzel, on suppose que l'eau mouille complètement la surface située sous la goutte (figure a). Dans le modèle de Cassie-Baxter en revanche, l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des trous de la surface, emprisonnant des bulles d'air entre le liquide et le solide. Le but de l'exercice est de prédire laquelle de ces deux configurations est la plus stable.

On définit la rugosité  $r$  comme le rapport entre la surface réelle  $A$  du solide et la surface apparente  $A_{app}$  ( $r = \frac{A}{A_{app}}$ ). Par ailleurs, **au niveau de la surface apparente**, on note  $\Phi_S$  la proportion de surface solide.

4. Dans quelles intervalles sont compris  $r$  et  $\Phi_S$  ?

Dans le modèle de Wenzel, on peut montrer que l'angle de contact apparent  $\theta_W^*$  est relié à  $\theta$  par :

$$\cos \theta_W^* = r \cos \theta$$

Dans le modèle de Cassie-Baxter, on montre :

$$\cos \theta_{CB}^* = -1 + \Phi_S (1 + \cos \theta)$$

5. En déduire que les deux modèles prévoient une augmentation de l'hydrophobie de la surface.
6. Montrer que le modèle de Wenzel prévoit un démoillage total ( $\theta_W^* = 180^\circ$ ) si la rugosité est très importante. Montrer également que ceci est impossible dans le cadre du modèle de Cassie-Baxter.

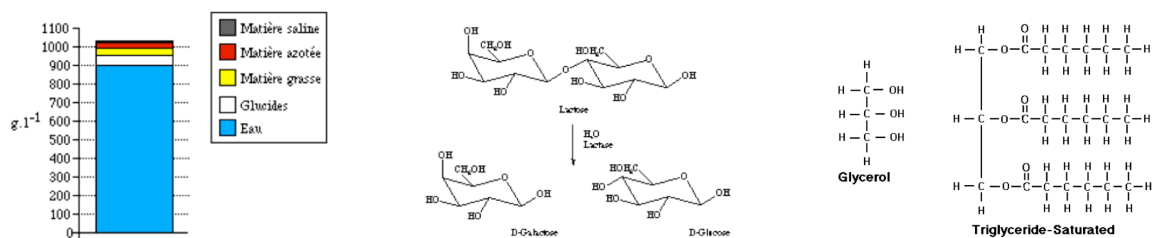
Pour déterminer lequel de ces deux états (Wenzel ou Cassie-Baxter) est le plus stable, on cherche à calculer le travail  $\delta W$  à fournir pour faire passer la goutte de l'état Wenzel à l'état Cassie-Baxter. On considère qu'au cours de cette transformation, seules les interfaces situées sous la goutte sont modifiées.

7. Faire le bilan de la modification des interfaces dans le système.
8. Exprimer  $\delta W$  en fonction de  $\gamma_{LV}$ ,  $r$ ,  $\Phi_S$ , et  $\cos \theta$ .
9. Montrer que l'état Wenzel est le plus stable si l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à un angle limite  $\theta_c$  tel que :

$$\cos \theta_c = \frac{\Phi_S - 1}{r - \Phi_S}$$

## TD3 : Tensio-actifs

La figure ci-dessous présente la composition globale d'un lait de vache.



De façon plus détaillée, voici une description des différents composants du lait :

- **Les glucides :**

Le sucre principal du lait est le lactose, disaccharide constitué par l'association d'une molécule de glucose et d'une molécule de galactose (voir figure b).

- **La matière grasse :**

La matière grasse est constituée principalement de composés lipidiques formés à partir de la fixation d'acides gras de nature variée sur le squelette carboné du glycérol via des liaisons ester (voir figure c). La diversité des acides gras, qui peuvent avoir de 4 à 22 carbones, ainsi que leur position sur la chaîne carbonée du glycérol, conduit donc à une grande variété de triglycérides. Le tableau ci-dessous présente quelques acides gras présents dans le lait, libres ou sous forme de triglycérides :

Nombre d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons C=C	Nom de l'acide gras	Température de fusion (°C)
6	0	acide hexanoïque	-3
12	0	acide dodécanoïque	+42
14	0	acide myristique	+54
18	0	acide octadécanoïque	+70
18	1	acide (Z)-octadéc-9-énoïque	+10
18	2	acide (9Z,12Z)-octadéc-9,12-diénoïque	-5

- **La matière azotée :**

On distingue deux groupes de matières azotées dans le lait : les protéines et les matières azotées non protéiques. Les protéines (32,7 g.L<sup>-1</sup>), parmi lesquelles la caséine (80%), les protéines dites "solubles" (albumines et globulines), (19%) et des protéines diverses (enzymes, 1%) en constituent la fraction essentielle. Certaines de ces protéines peuvent agir comme des tensio-actifs, en présence d'une interface. Le lait constitue une importante source de protéines pour l'homme, en particulier pour l'enfant. Sa teneur en protéines est donc une caractéristique essentielle de sa valeur marchande. Les protéines lactées sont présentes dans deux phases différentes :

- les caséines se retrouvent dans des particules en suspension qui diffusent la lumière et contribuent à donner au lait son aspect blanc et opaque.
- les différentes protéines "solubles" dans l'eau, ou protéines du lactosérum.

- **La matière saline :**

Le lait contient des sels à l'état dissous, sous forme notamment de phosphates, de citrates et de chlorures de calcium, magnésium, potassium et sodium. La valeur moyenne de leur concentration (en g.L<sup>-1</sup>) dans le lait est donnée dans le tableau ci-dessous :

Mg	Na	Ca	K	S	P	Cl	Citrates
0,12	0,58	1,23	1,41	0,30	0,95	1,19	1,6

### A - Nature du lait

Le lait est une solution colloïdale, et plus précisément une émulsion.

1. Expliquer pourquoi. Préciser quelle est la phase dispersée et la phase dispersante et comment se répartissent les différents constituants du lait.

### B - La matière grasse du lait

2. Pourquoi la température de fusion permet-elle d'évaluer l'intensité des forces intermoléculaires à l'état solide ?
3. Commenter l'évolution des températures de fusion des acides gras, en fonction de la taille de la chaîne carbonée puis du nombre d'insaturations.
4. Détailler les paramètres à prendre en compte afin d'évaluer la solubilité d'une molécule dans un solvant. Illustrer votre propos en commentant les solubilités relatives des sucres et des acides gras en milieu aqueux.

### C - Formation de mousse dans le lait

Lorsqu'on fait chauffer du lait, il peut déborder. La formation de mousse est plus facile dans le lait que dans l'eau.

5. Qu'est ce que la mousse et comment s'y répartissent les différents constituants du lait ?

On définit une grandeur d'excès  $X^\sigma$  à l'interface  $\sigma$  entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  comme la différence entre la valeur de cette grandeur pour le système total (les phases  $\alpha$  et  $\beta$  et l'interface  $\sigma$ ) et les valeurs de cette grandeur dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  loin de l'interface. On écrit, pour l'enthalpie libre  $G$  et le nombre de moles total  $n_i$  d'un constituant  $i$  :

$$G^\sigma = G - (G^\alpha + G^\beta) \quad \text{et} \quad n_i^\sigma = n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta)$$

On rappelle ci-dessous l'équation de Gibbs-Duhem généralisée et la relation d'Euler :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (\text{Gibbs-Duhem généralisée})$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i + \gamma A \quad (\text{Relation d'Euler})$$

6. À l'aide de ces équations, obtenir une relation entre la différentielle de la tension superficielle  $d\gamma$  et les différentielles des potentiels chimiques des constituants  $d\mu_i$ ,  $dT$ , et  $dP$ . On définira toutes les grandeurs utilisées.
7. Que devient cette relation à température et pression constantes. On introduire les concentrations surfaciques d'excès  $C_i^\sigma$  définies par :

$$C_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A^\sigma}$$

8. On considère que les phases "air" et "lait autre que les protéines" sont non miscibles et homogènes jusqu'à l'interface. Que valent alors leurs concentrations interfaciales d'excès ?
9. En considérant que le potentiel chimique des protéines au sein de la solution aqueuse de lait suit la loi des solutions idéales :

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln x$$

où  $x$  est la fraction molaire des protéines, établir la variation de la tension d'interface en fonction de la fraction molaire en protéines.

10. Dans le cas où les protéines de lait se concentrent à la surface de la bulle d'air, quel est le signe de la concentration d'excès  $C_{prot}^\sigma$  ? Que peut-on en déduire quant à la variation de la tension d'interface lorsqu'on passe du cas de l'eau pure à celui du lait ?
11. Ces résultats permettent-ils d'expliquer que le lait mousse plus facilement que l'eau ?

#### D - Lait et casserole

12. La tension de surface du lait est environ deux fois plus faible que celle de l'eau. En donner une explication qualitative, en raisonnant sur les interactions moléculaires.
13. À partir des valeurs de tensions superficielles données ci-dessous, calculez l'angle de contact d'une goutte d'eau et d'une goutte de lait déposées sur une surface de Téflon.

$$\begin{aligned} \gamma_{eau/air} &= 0,072 \text{ J.m}^{-2} \\ \gamma_{liq/téflon} &= 0,050 \text{ J.m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{lait/air} &= 0,043 \text{ J.m}^{-2} \\ \gamma_{téflon/air} &= 0,019 \text{ J.m}^{-2} \end{aligned}$$