

## TENSIOMETRIE

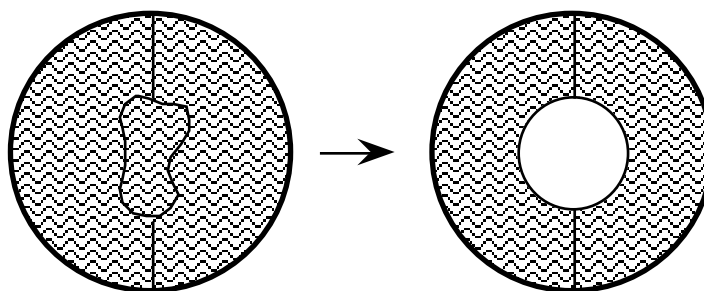
Sept 2003

Après deux expériences illustrant de manière qualitative l'importance de la tension superficielle dans des phénomènes alors traités de "capillaires", le texte ci-dessous vous propose deux expériences quantitatives ayant chacune pour but la mesure de la tension superficielle d'une interface liquide-gaz.

### I - QUELQUES ILLUSTRATIONS DE PHENOMENES CAPILLAIRES

#### 1. Force exercée sur la ligne bordure d'une interface

Tendre un film d'eau savonneuse sur un cadre comportant une boucle de fil, et percer le fil au centre de la boucle. Observer et commenter.



*Figure 1.*

#### 2. Forme d'une goutte

A l'aide d'une seringue, déposer des gouttes d'eau de différentes grosseurs sur un substrat non mouillant constitué d'une plaque de verre recouverte d'une membrane de téflon. Observer et commenter (cf §III, annexe A).

### II - MESURES DE 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<sup>1</sup>) et la poussière de l'air. Une contamination se traduit en général par

---

<sup>1</sup> Un tensio-actif est un corps dont les molécules comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. En solution dans l'eau, ces molécules vont se localiser de préférence à l'interface car elles minimisent l'énergie du système en mettant leur partie hydrophile en contact avec l'eau et leur partie hydrophobe en contact avec l'autre phase. Il en résulte un abaissement de la tension interfaciale même pour de très faibles concentrations en tensio-actif. Les savons et les liquides-vaisselles sont des exemples de tensio-actifs.

un abaissement de la tension superficielle. L'eau est particulièrement difficile à garder propre. Dans les expériences qui suivent quelques précautions seront à 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 maximum juste avant une mesure.

## 1. METHODE DE LA GOUTTE PENDANTE

Cette méthode est basée sur la forme de gouttes à l'équilibre. Les petites gouttes tendent à être sphériques car les effets de tension superficielle dépendent de la surface de la goutte (sphère = surface minimale). Les effets gravitationnels, qui dépendent du volume de la goutte, entraînent des distorsions. Lorsque les effets de tension superficielle et les effets gravitationnels sont à l'équilibre, on peut déterminer la tension superficielle d'un liquide en fonction de la forme de la goutte obtenue.

La méthode de la goutte pendante est une méthode couramment utilisée, qui nécessite une faible quantité de liquide et qui permet d'obtenir de façon rapide une mesure relativement précise de la tension superficielle. Elle ne peut cependant pas être utilisée dans le cas de liquides volatils.

La procédure générale consiste à former, à l'aide d'une aiguille, une goutte à l'équilibre, c'est à dire juste avant qu'elle ne tombe. On mesure ensuite certaines de ses dimensions (Annexe B) à l'aide d'une image numérique.

### a) Matériel

#### 1) Dispositif expérimental

Pour la formation des gouttes, nous disposons d'un système composé d'une seringue micrométrique d'un volume de 2 ml, d'un tuyau en silicone et d'une aiguille à bout plat, en acier inoxydable, de 0.8 mm de diamètre extérieur et de 0.5 mm de diamètre intérieur.

Les images de gouttes sont acquises par une caméra CCD. Elles sont ensuite transmises à un ordinateur équipé d'une carte graphique et d'un logiciel de traitement d'images (NIH Image). Pour des raisons pratiques, les images acquises par la caméra sont également visualisées sur un moniteur complètement indépendant de l'ordinateur. Il nous sert à déterminer le moment où la goutte est à l'équilibre.

Pour obtenir un bon contraste de l'image, on utilise un éclairage diffus obtenu en plaçant une fibre optique derrière une plaque de plexiglas. La fibre optique est reliée à une lampe dont l'intensité est réglée à son minimum.

La distance optimale objectif-goutte  $x$  (cf. schéma du dispositif, figure 2) a été déterminée à environ 13 cm; on obtient alors le meilleur compromis entre grossissement et qualité de l'image. La distance diffuseur-goutte  $x'$  est de 30 cm et la distance fibre optique-diffuseur  $x''$  de 22 cm. La distance diffuseur-goutte joue sur le contraste de l'image obtenue. La hauteur de la seringue millimétrique n'a aucune influence sur les résultats mais doit être fixe au cours d'une manipulation afin d'éviter toute instabilité.

La température de la pièce est déterminée lors de chaque série de manipulations. De plus, il faut se placer dans des conditions telles que l'on soit à l'abri de courants d'air ou de tout mouvement du dispositif. Le matériel utilisé doit être le plus propre possible.

## 2) traitement de l'image

L'acquisition de l'image d'une goutte et le traitement de cette image afin d'obtenir les valeurs  $d_e$  et  $d_s$  nécessaires au calcul de la tension superficielle, se font à l'aide du logiciel N.I.H. Image ( Scion Image sur le disque dur ou dans le Menu Pomme).

### b) Manipulation

Avant de commencer les mesures, il faut s'assurer que la lampe, la caméra et l'écran de contrôle sont en marche. Afin d'obtenir une image nette de la goutte, il est conseillé de placer l'objectif de la caméra à environ 13 cm de la goutte.

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer la correspondance entre le nombre de pixels sur l'écran de l'ordinateur et la valeur réelle de l'objet mesuré. Cet étalonnage se fait à partir du diamètre extérieur de l'aiguille dont nous connaissons le diamètre exact (0.8 mm dans notre cas). Cet étalonnage doit se faire chaque fois qu'il y a eu mouvement (volontaire ou non) de la caméra. Il est aussi recommandé de l'effectuer entre deux séries de mesures éloignées dans le temps.

#### Etalonnage

Afin de mesurer avec exactitude le diamètre extérieur de l'aiguille, il faut tout d'abord acquérir l'image de cette aiguille puis obtenir le contour seul de l'aiguille à l'aide du logiciel de traitement d'image.

Pour acquérir une image, on se place dans le menu *Special* et on sélectionne la fonction *Start Capturing*. Il faut ensuite cliquer avec la souris sur l'image au moment où l'image désirée est formée sur l'écran (ou faire *Stop Capturing*).

Afin d'obtenir seulement le contour de l'objet présent sur l'image, plusieurs étapes sont nécessaires:

*Options: Threshold* permet de segmenter une image en objets et fonds sur la base de niveaux de gris.

*Process: Make Binary* colore l'objet en noir et les fonds en blancs.

*Analyse: Analyse Particles* nous donne le contour de l'objet si on sélectionne l'option *Outline*

*Particles*.

Enfin, *Options: Threshold* laisse apparaître seulement le contour de l'objet en noir.

Les mesures de longueurs se font à l'aide de l'icône *Draw Line* du menu *Tools*. On obtient une valeur du segment désiré en pixels. Connaissant la valeur réelle de ce segment, on peut alors connaître le nombre de pixels par millimètre.

La correspondance pixels-millimètres s'inscrit ensuite dans le menu *Analyse: Set Scale*. Il faut

sélectionner le millimètre comme unité et rentrer la valeur trouvée. Lors d'une mesure, la valeur d'un segment sera alors donnée en millimètres et en pixels par le logiciel.

### Image d'une goutte

Une goutte est à l'équilibre juste au moment où elle est sur le point de tomber. Une des difficultés de cette mesure réside dans le fait qu'il n'est pas facile d'acquérir l'image de la goutte juste à ce moment là.

L'acquisition de l'image se fait comme décrit précédemment *Special: Start Capturing*. L'acquisition se fait lorsque l'on clique sur la souris. Afin d'obtenir une goutte la plus à l'équilibre possible, il est conseillé de faire grossir la goutte très lentement et de cliquer avec la souris sur l'image au moment où on a l'impression que la goutte va se détacher.

Le traitement d'image regroupe les quatre étapes expliquées lors de l'étalonnage.

#### Options: Threshold

Si le contour de la goutte ne semble pas nette, spécialement dans la partie inférieure, il faut alors utiliser la commande *Smooth* dans le menu *Options*. Cette commande permet de réduire le bruit.

#### Process: Make Binary

#### Analyse: Analyse Particles

#### Options: Threshold

La première distance à mesurer est  $d_e$  qui est le diamètre horizontal de la goutte. Cette mesure se fait à l'aide de l'icône *Draw Line* du menu *Tools*.

Puis cette distance  $d_e$  doit être reportée verticalement, en partant du point le plus bas de la goutte.

Enfin, il faut mesurer  $d_s$  qui est la largeur verticale de la goutte à une hauteur  $d_e$ . Cette largeur se mesure en deux fois: d'abord le segment à gauche de la verticale puis celui à droite de cette même verticale. Afin de mieux visualiser cette partie de la goutte, il est possible de faire un zoom avec l'icône *Zoom* (dessin d'une loupe) du menu *Tools*. Pour faire un zoom, on clique une fois sur la partie du dessin que l'on veut agrandir. Pour annuler tous les zooms, on double-clique sur l'icône *Zoom* dans la barre d'outils.

### Mesure de la tension superficielle de l'eau et d'une huile silicone

Pour l'eau et une huile silicone, déterminer à partir des valeurs de  $d_e$  et  $d_s$ , la tension superficielle.

Evaluez les incertitudes sur  $d_e$  et  $d_s$  et sur les valeurs de la tension superficielle.

## **2. METHODE DU GOUTTE A GOUTTE ET LOI DE TATE**

La méthode du "poids de la goutte" est sans doute la méthode la plus facile à mettre en œuvre pour mesurer les tensions de surface des interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz. Cette méthode, très ancienne a été mise au point par Tate (1864).

### ***Manipulation.***

On dispose du même matériel utilisé précédemment pour former des gouttes (aiguille, seringue, tuyau en silicone). Pour déterminer la masse d'une goutte, on utilise une balance de précision. On fait tomber un nombre déterminé de gouttes (au moins 100) dans un récipient

taré posé sur la balance. Plus le nombre de gouttes est élevé, plus la précision sur la masse d'une goutte est grande.

Déduisez-en la masse d'une goutte, puis la tension superficielle des liquides étudiés dans la partie précédente (eau et une huile silicone), avec les formules données en Annexe C. Le facteur  $f$  est déterminé par interpolation linéaire des valeurs données dans l'Annexe C. Vous n'oublierez pas de noter la température ambiante.

Évaluez les incertitudes sur les valeurs des différents paramètres mesurés et calculés.

Regroupez tous vos résultats obtenus par les deux méthodes différentes ainsi que les valeurs théoriques dans un tableau récapitulatif. Commentez.

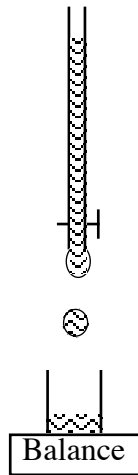


Figure 3.

Les valeurs de références, tirées de la littérature, des tensions de surface (en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) de l'eau et deux huiles silicone par rapport à l'air sont données pour une température de  $22^\circ\text{C}$ , dans le tableau ci-dessous :

|             | $T=22^\circ\text{C}$ |
|-------------|----------------------|
| eau         | $73 \cdot 10^{-3}$   |
| Huile V10   | $20,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Huile V1000 | $21,2 \cdot 10^{-3}$ |

## ANNEXE THEORIQUE

## A. Forme d'une goutte liquide.



Figure 4.

Considérons des gouttes d'un liquide non mouillant sur un substrat solide (figure 4). Il y a compétition entre les forces de gravité qui tendent à aplatir les gouttes et les forces de tension superficielle qui tendent à leur faire adopter la forme sphérique.

Ces deux forces sont égales lorsque les énergies correspondantes (énergie de surface et énergie de pesanteur) sont égales, c'est-à-dire lorsque :

$$4\pi R^2 \sigma = \frac{4\pi}{3} \rho \rho g R^4, \text{ soit } R^2 = \frac{\sigma}{\rho \rho g}$$

où  $R$  est le rayon de la goutte,  $\rho \rho$  la différence entre les masses volumique de la goutte et du fluide qui l'entoure et  $g$  l'accélération gravitationnelle. La longueur caractéristique  $l_c$  telle que  $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \rho g}}$  est appelée "longueur capillaire" : c'est la longueur qui sépare le domaine de prédominance des effets de gravité de celui des effets capillaires.

## B. Forme d'une goutte pendante

Une goutte pendante est schématisée sur la figure 5.

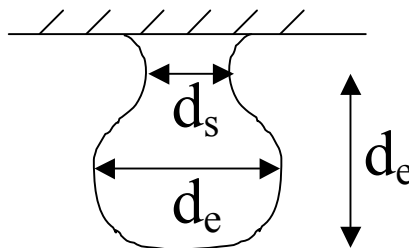


Figure 5: goutte pendante à l'équilibre.

La tension superficielle  $\sigma$  (N.m<sup>-1</sup>) est alors donnée par:

$$\sigma = \frac{\rho \rho g d_e^2}{H}$$

avec:  $\Delta\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ): différence de densité entre le liquide de la goutte et la phase environnante,  
 $g = 9.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

$d_e$  (m): diamètre équatorial,

$H$ : facteur de forme,

$1/H$  est fonction de  $S = d_s/d_e$ , où  $d_s$ , est le diamètre mesuré à une distance  $d_e$ , du bas de la goutte. Les correspondances ont été déterminées de façon empirique et sont données dans le tableau disponible dans la salle de tp et tiré de: A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley-Interscience publication, 1990).

### C. Masse d'une goutte tombant d'un tube capillaire

En faisant s'écouler lentement un liquide mouillant d'un tube capillaire vertical, on obtient des gouttes de masse  $m$  suivant le scénario suivant. La goutte grossit en prenant successivement les diverses formes représentées sur la figure 6 : il se forme un étranglement, puis la goutte se rompt à l'étranglement et tombe en laissant adhérer au compte-gouttes un ménisque de la forme représentée sur la figure 6(a).

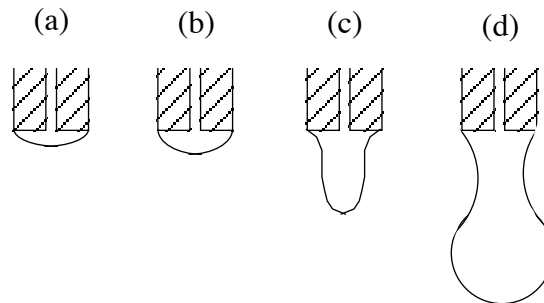


Figure 6.

Le problème est ici en fait un problème dynamique, qui dépend de l'écoulement du liquide et par conséquent de sa viscosité. On ne peut obtenir des gouttes de masse constante bien définie qu'en opérant lentement pour rester toujours très près des conditions d'un équilibre statique : la durée de formation d'une goutte doit être ainsi de l'ordre d'une dizaine de secondes au moins (si la goutte se forme trop rapidement, son poids est plus grand).

Le calcul complet donnant le poids de la goutte en fonction des différents paramètres du problème est assez complexe et nous en donnerons une expression approchée par un raisonnement simple. Le volume  $V$  de liquide suspendu en dessous du cercle de gorge  $BB'$  est en équilibre sous les actions des forces suivantes :

- son poids apparent (corrigé de la poussée d'Archimède résultant de l'intégrale des forces de pressions sur sa surface) : force  $P = (\Delta\rho - \rho_f) V g$  dirigée vers le bas (on considère dans le cas où  $\Delta\rho - \rho_f > 0$ ) ;

- la tension superficielle  $\sigma$  agissant sur la circonférence  $2\pi r$  : force  $2\pi r \sigma$  dirigée vers le haut

- la surpression de Laplace due aux deux rayons de courbure de la gorge  $\Delta p = \sigma(1/r - 1/R)$  s'exerçant sur la surface  $\pi r^2$  (force  $\Delta p \pi r^2$  dirigée vers le bas), où  $r$  est le rayon du cercle de gorge et  $R$  le rayon de courbure dans le plan méridien (figure 7):

$$(\rho_l - \rho_f)Vg - 2\sigma r + \frac{1}{R} \sigma r^2 = 0$$

d'où :

$$(\rho_l - \rho_f)Vg = \sigma r \left(1 + \frac{r}{R}\right)$$

Expérimentalement, on constate que le rayon de courbure  $R$  est toujours assez grand par rapport de courbure  $r$  et on négligera le terme en  $r/R$ . On confondra également le rayon  $r$  avec le rayon externe  $a$  du compte-goutte. Ces deux approximations se compensent à peu près et on a donc la formule suivante :

$$(\rho_g - \rho_f)Vg = \sigma a$$

En introduisant la masse  $M = \rho_g V$  d'une goutte, la tension superficielle est donnée par :

$$\sigma = \frac{\rho_f \rho_g M g}{\rho_l a}$$

Dans le cas d'un gaz (par exemple de l'air), la masse volumique  $\rho_f$  du fluide "ambient" est négligeable devant celle  $\rho_l$  du liquide pendant, et alors :

$$\rho_l \rho_g = \frac{Mg}{a}$$

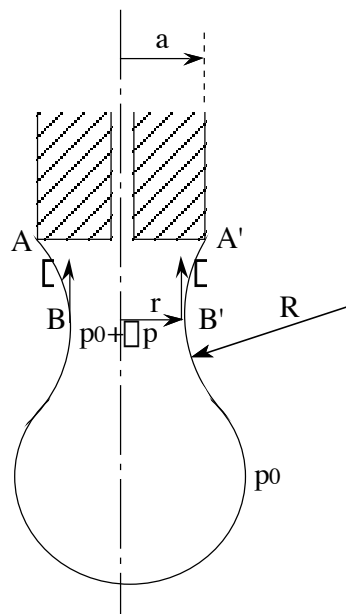


Figure 7.



Cette loi, qui exprime la proportionnalité de la masse  $M$  d'une goutte avec la tension superficielle  $\sigma$  du liquide et avec le rayon  $a$  du tube, est connue sous le nom de "loi de Tate".

En pratique, il faut appliquer un facteur géométrique de correction,  $f$ , qui tient compte du fait que la goutte laisse une fraction de liquide sur le tube capillaire en se détachant :

$$\sigma = \frac{\rho_l \frac{\rho_f}{\rho_g} Mg}{\rho_f a} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{Mg}{\rho_f a}$$

Le facteur  $f$  dépend du rapport d'aspect  $a/V^{1/3}$ , où  $V$  est le volume de la goutte, et la tension superficielle est alors respectivement. Les valeurs numériques de ce coefficient pour quelques valeurs du rapport  $a/V^{1/3}$  sont rapportées dans le tableau ci dessous :

|             |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a/V^{1/3}$ | 0,30   | 0,35   | 0,40   | 0,45   | 0,50   | 0,55   | 0,60   |
| $f$         | 1,4512 | 1,4022 | 1,3656 | 1,3258 | 1,3030 | 1,2724 | 1,2500 |
| $a/V^{1/3}$ | 0,65   | 0,70   | 0,75   | 0,80   | 0,85   | 0,90   | 0,95   |
| $f$         | 1,2342 | 1,2186 | 1,2064 | 1,2000 | 1,1984 | 1,1996 | 1,2068 |

*Remarque* : si le liquide est parfaitement non mouillant, il faut remplacer le rayon externe  $a$  du tube par son rayon interne, car le liquide ne s'étale pas sur l'extrémité solide AA' (figure 7) mais reste confiné au niveau de l'orifice.