

Introduction à la métrologie :

Mise en œuvre d'un protocole de mesure de tension superficielle

1. En quoi consiste la méthode de la goutte pendante ?

- 1.1. Mise en évidence expérimentale de l'existence d'une tension de surface
- 1.2. Mise en évidence qualitative d'une tension de surface
- 1.3. Montage utilisé
- 1.4. Lien entre le profil de la goutte et la tension superficielle

2. Recherche d'un protocole pour déterminer la tension superficielle

- 2.1. Détermination de γ
- 2.2. Recherche d'un fluide adéquat
- 2.3. Recherche d'une forme optimale pour la photo de la goutte
- 2.4. Utilisation de logiciel
- 2.5. Comparaison des méthodes

Annexe : effets des impuretés

Introduction :

L'interface entre deux fluides possède des caractéristiques physico-chimiques remarquables dues à l'existence d'une énergie proportionnelle à la surface. Ce coefficient de proportionnalité, noté γ , est appelé tension superficielle.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer ce coefficient, mais la plupart sont peu précises et les sources d'erreurs peu maîtrisées. Dans une approche métrologique, je me suis intéressé à une méthode bien connue mais donnant des résultats plutôt décevants : la méthode de la goutte pendante. Ainsi, j'ai tenté de mettre au point un protocole rigoureux permettant d'utiliser cette méthode en métrologie.

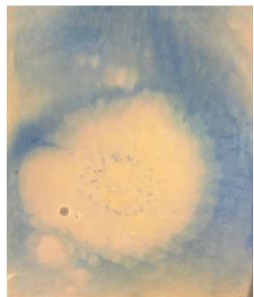
Dans un premier temps nous verrons en quoi consiste la méthode de la goutte pendante puis nous rechercherons, pas à pas, un protocole donnant accès à la tension superficielle avec précision.

1. En quoi consiste cette méthode ?

1.1 Mise en évidence expérimentale de l'existence d'une tension de surface

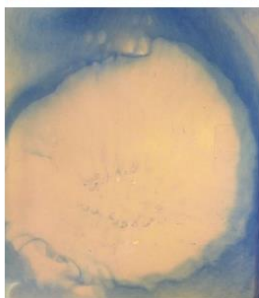


Ajout d'une
première
goutte
de savon

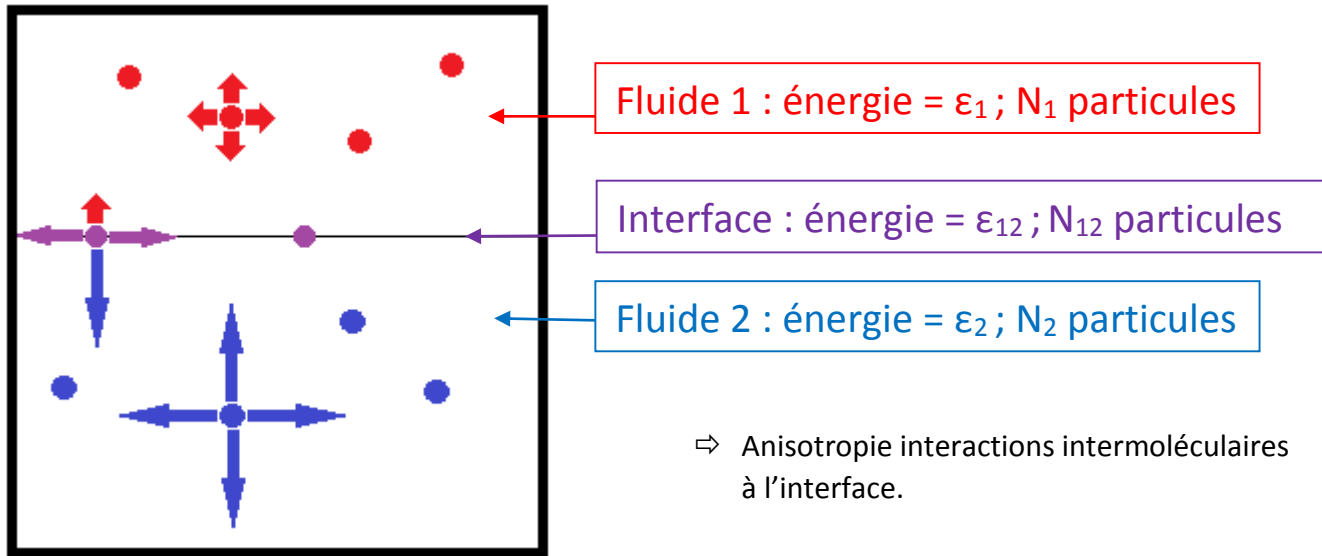


On dispose des pigments bleus à la surface de l'eau. Lors de l'ajout de savon, la tension de surface chute brutalement au centre, ce qui entraîne le mouvement des particules.

Ajout d'une
deuxième
goutte
de savon



1.2 Mise en évidence qualitative d'une tension de surface



$$\mathcal{E} = (N_1 - \alpha N_{12})\varepsilon_1 + (N_2 - (1 - \alpha)N_{12})\varepsilon_2 + N_{12}\varepsilon_{12}$$

$$= N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + E_{surf}$$

Le coefficient α représente la proportion de particule de fluide 1 à l'interface.

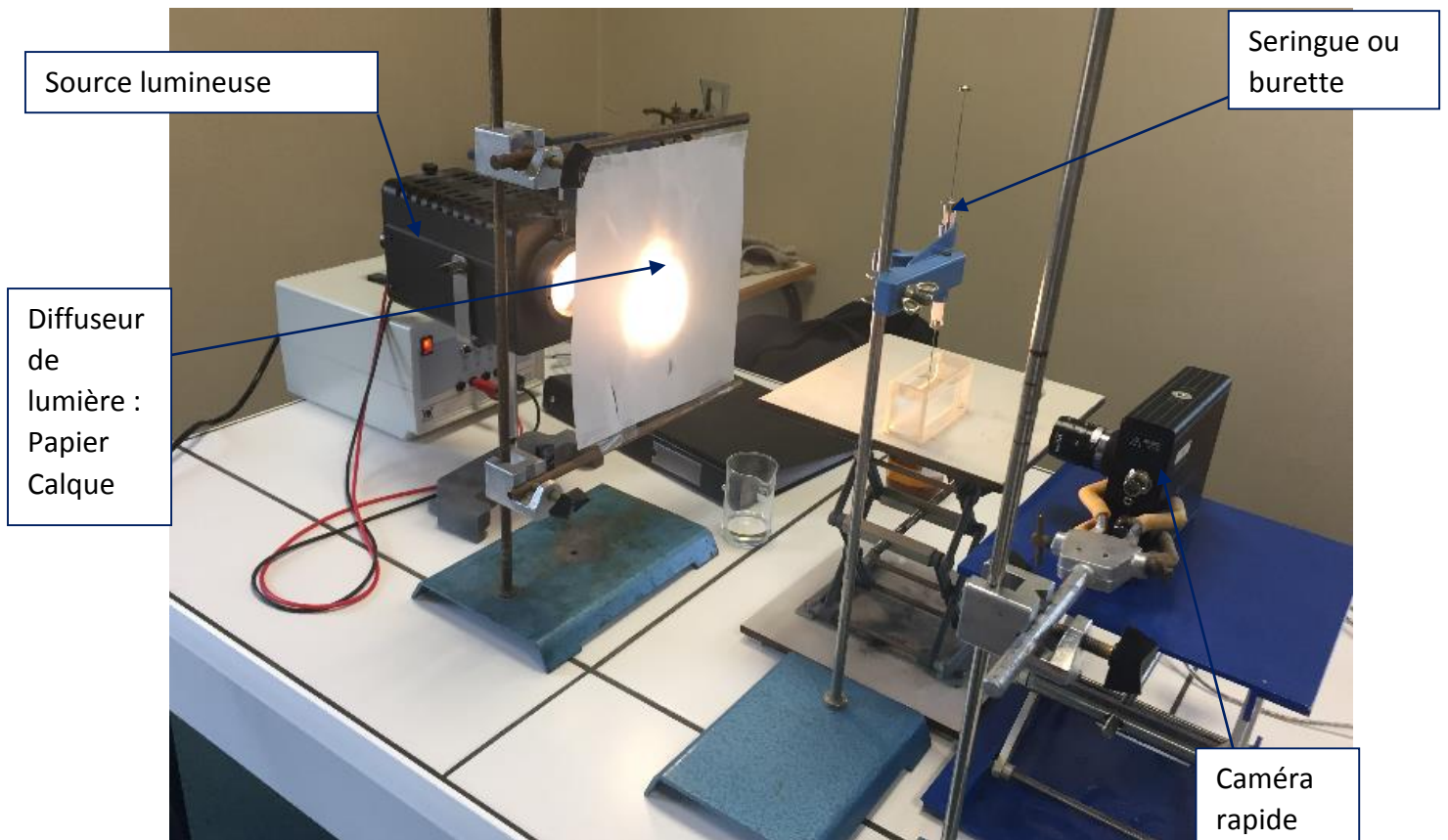
Où : $E_{surf} = N_{12}(\varepsilon_{12} - \alpha\varepsilon_1 - (1 - \alpha)\varepsilon_2)$

$$N_{12} \approx \frac{S_{interface}}{a_{dimension\ molecule}^2}$$

$$E_{surf} \propto S_{interface} \quad avec$$

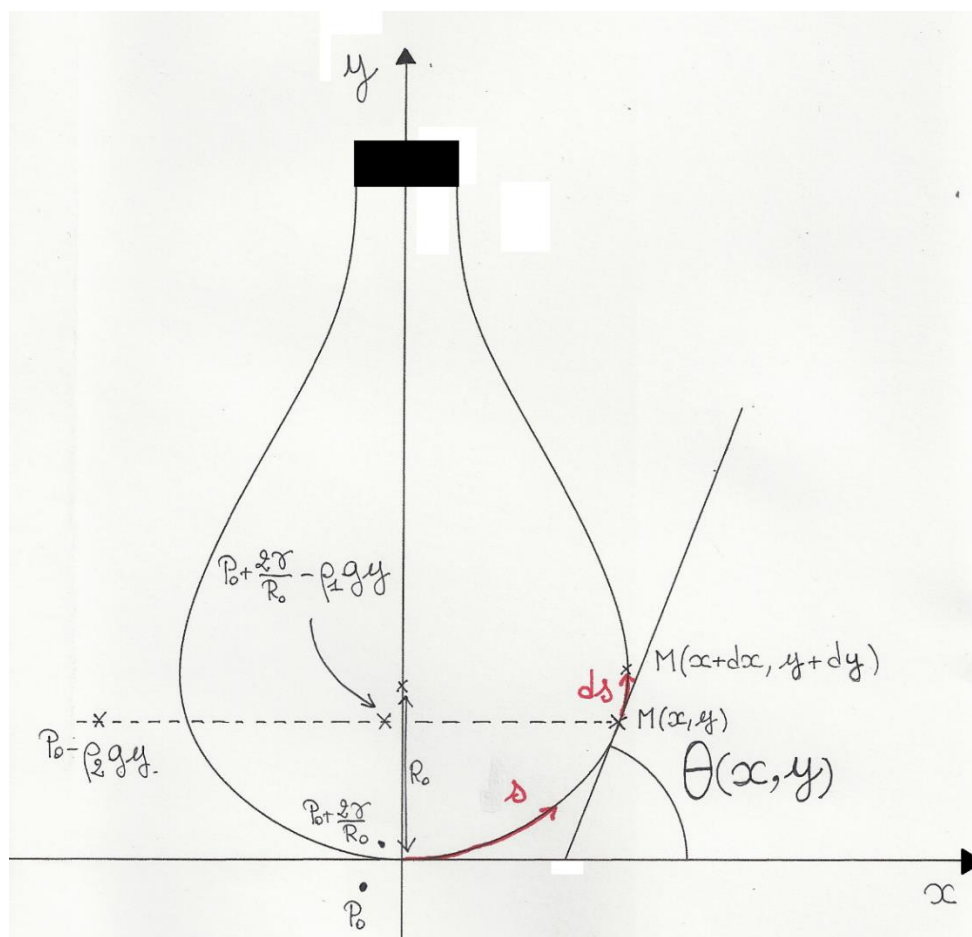
$$E_{surf} = \gamma S_{interface} \quad où \quad \gamma \approx \frac{\varepsilon_{12} - \alpha\varepsilon_1 - (1 - \alpha)\varepsilon_2}{a_{dimension\ molecule}^2}$$

1.3 Montage : goutte pendante



1.4 Lien entre le profil de la goutte et la tension superficielle

L'objectif est de déterminer une relation traduisant l'équilibre des forces capillaires et de la force de pesanteur.



On travaille avec des grandeurs adimensionnées : $X = \frac{x}{R_0}$ $Y = \frac{y}{R_0}$ $S = \frac{s}{R_0}$

$$\cos\theta = \frac{dx}{ds} = \frac{dX}{dS} \quad \text{et} \quad \sin\theta = \frac{dy}{ds} = \frac{dY}{dS}$$

Young-Laplace : $\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P = \frac{2\gamma}{R_0} + \Delta\rho g y$

Or les rayons de courbure sont donnés par : $R_1 = \frac{ds}{d\theta}$ et $R_2 = \frac{x}{\sin\theta}$

D'où :

$$\frac{d\theta}{dS} = 2 - \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma} Y - \frac{\sin\theta}{X} = 2 - \beta Y - \frac{\sin\theta}{X}$$

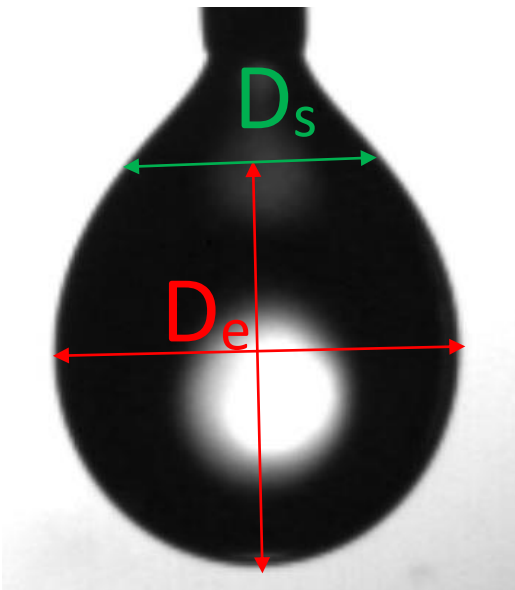
On obtient ainsi les équations de paramétrage de la goutte.

Dans un second temps, j'ai tenté de déterminer un protocole précis permettant de mesurer la tension superficielle avec un maximum de précision. Pour cela, j'ai fait varier un par un les différents paramètres du protocole initial.

Le protocole initial étant simple et peu précis : à l'aide de formules empiriques ou de logiciels, déterminer la tension superficielle à partir du profil de la goutte.

2. Recherche d'un protocole précis

2.1 Détermination de γ



Formules déterminées par résolutions numérique de l'équation de paramétrage :

$$\sigma = \frac{D_s}{D_e}$$

$$\beta = 0.12836 - 0.7577\sigma + 1.7713\sigma^2 - 0.5426\sigma^3$$

$$\frac{D_e}{2R_0} = 0.9987 + 0.1987\beta - 0.0734\beta^2 + 0.034708\beta^3$$

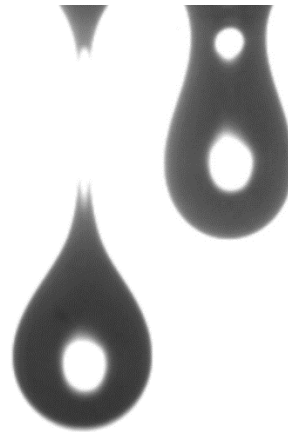
$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\beta}$$

R_0 : rayon de courbure au bas de la goutte

2.2 Recherche d'un fluide adéquat

Dans un premier temps, j'ai été confronté au choix du fluide. Il me fallait un fluide dont la mesure de tension superficielle était simple pour tester plusieurs variantes d'étape de protocole.

- J'ai commencé par l'eau, mais je me suis aperçu que ce fluide était trop sensible aux impuretés ce qui rendait les manipulations assez délicates
- J'ai ensuite réalisé mes mesures avec de la glycérine. Cependant, la glycérine a deux inconvénients majeurs :
 - Elle est très hygroscopique, sa quantité d'eau impacte fortement la tension superficielle
 - A ce stade, je n'avais pas encore testé le moment où la photo doit être prise. A cause de sa viscosité, la glycérine reste longtemps accrochée au capillaire. Ex :



- J'ai donc choisi des solvants organiques pour éviter tous les problèmes liés à la miscibilité avec l'eau.
⇒ Choix : cyclohexane et bromobenzène

Cyclohexane	   
Bromobenzène	  

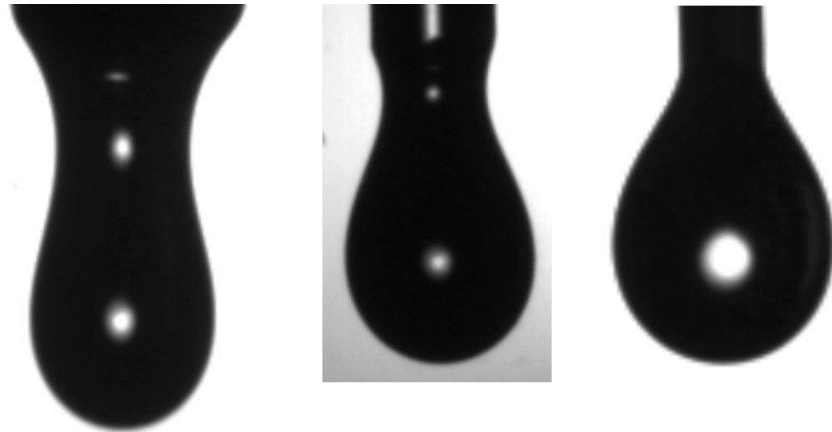
J'ai commencé à manipuler avec du cyclohexane, mais vu les contraintes liées à sa toxicité, j'ai préféré utiliser le bromobenzène.

2.3 Choix du capillaire

Après avoir choisi mon fluide travail, j'ai étudié l'influence de la taille du capillaire.

⇒ 3 capillaires différents ont été testés :

$\gamma_{\text{tab}} = 36,5 \text{ mN/m}$
Bromobenzène/air

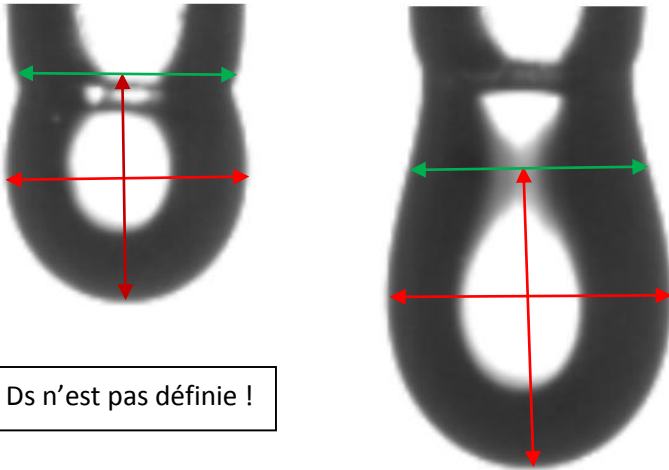


10 mesures	Burette	Capillaire CCM	Seringue
γ (mN/m)	39,3	41,1	35,6
% écart relatif	8 %	13 %	2 %
Diamètre capillaire	3 mm	1,5 mm	0,70 mm
Observation	Epaisseur de la burette => incertitude sur la mesure	Fragile car le verre est très fin => défauts au bout du capillaire	Finesse de l'aiguille Aiguille parfaitement cylindrique

Conclusion : utilisation du plus petit capillaire : la seringue de 50 μL

2.3 Recherche d'une forme optimale pour la photo de la goutte

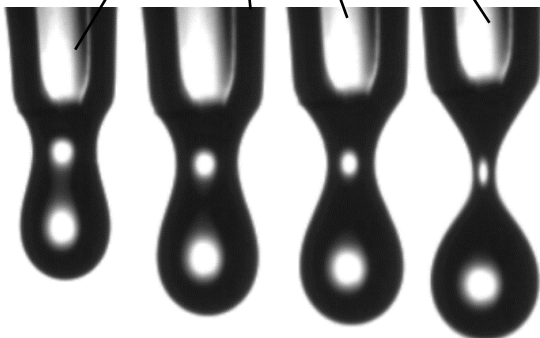
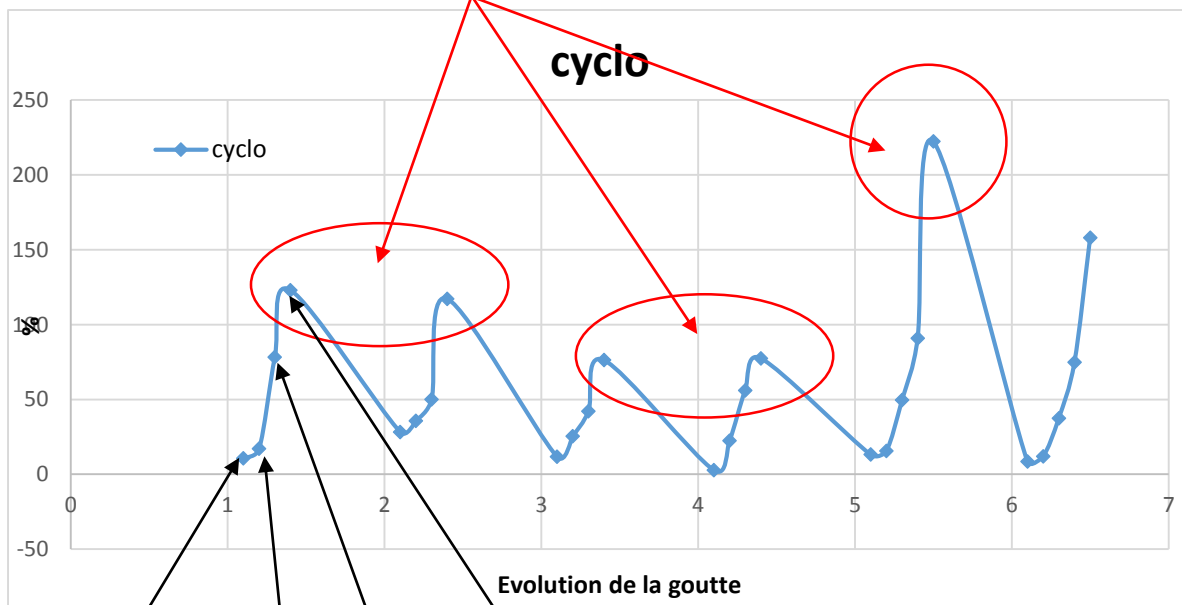
a- Il est évident que la photo de la goutte ne doit pas être prise trop tôt, en effet, si la goutte est trop petite, la grandeur caractéristique D_s n'est pas définie.



b- Cependant, la photo ne doit pas être prise trop tard. En effet la tension superficielle est déterminée par l'existence à l'**équilibre** d'une relation entre le poids et les forces capillaires (elles se compensent).

J'ai donc tracé l'écart relatif à la valeur tabulée en fonction de l'évolution du profil des gouttes :

Evolution notable de la structure de la goutte : équilibre est rompu



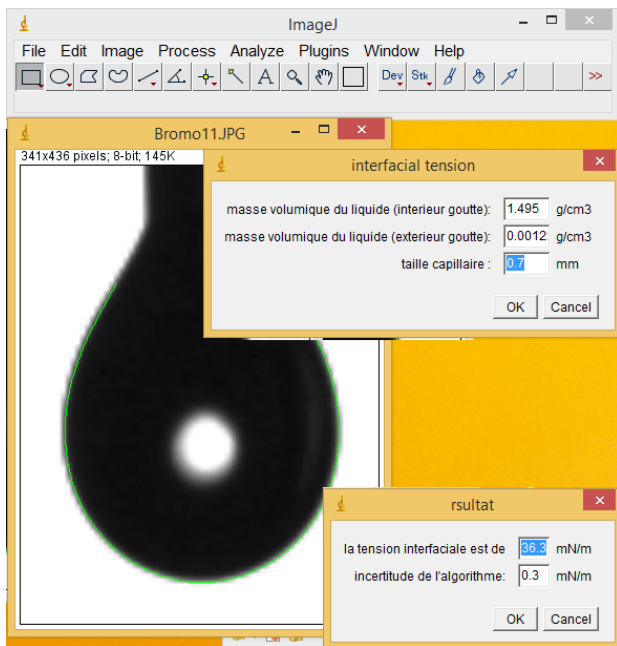
Pour chaque série de mesure, on remarque que les deux premières images donnent des résultats proches de la valeur tabulée.

Les dernières images, n'étant plus à l'équilibre donnent des valeurs aberrantes.

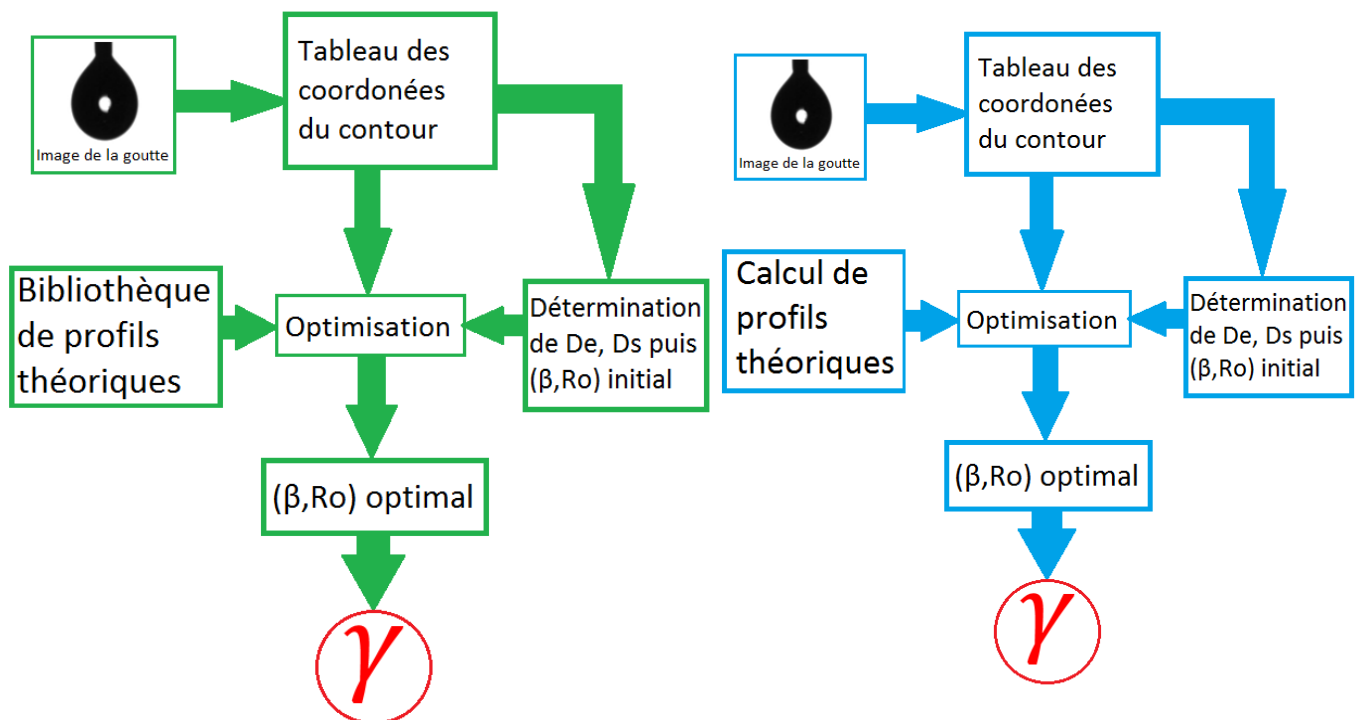
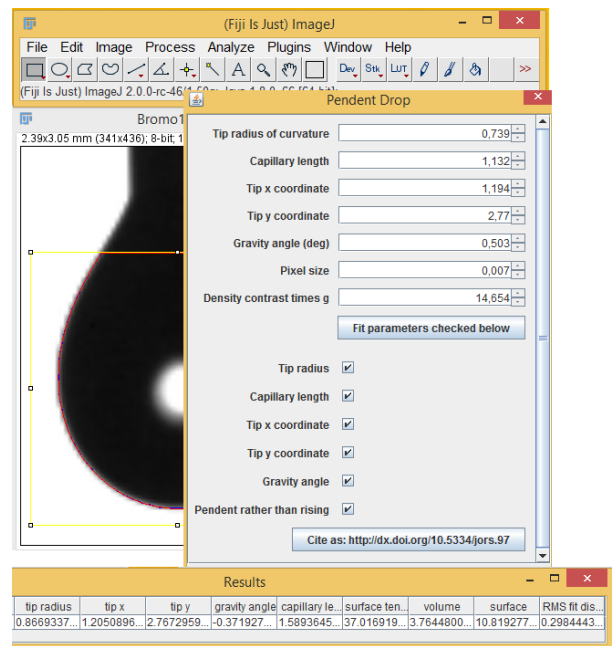
Conclusion : La photo doit être prise à l'équilibre juste avant la chute.

2.4 Utilisation de logiciels

DROPFIT



Pendant_Drop



Etape 1 : extraction du contour de la goutte

Etape 2 : calcul du couple (β, R_o) grâce aux relations empiriques de la partie précédente

Etape 3 : comparaison du profil de la goutte au profil théorique de la goutte (équations de paramétrage)

Etape 4 : ajustement du profil en utilisant la méthode des moindres carrés pour obtenir le couple (β, R_o) optimal

Etape 5 : calcul de γ

2.5 Comparaison des méthodes

2.5.1 Bromobenzène dans l'air : 36,5 mN/m

30 mesures	Dropfit	Pendant_Drop	Sans logiciel
Moyenne	36,4	37,0	33,6
Ecart-type	0,8	0,3	2,0
Incertitude élargie	0,4	0,1	0,8
Erreur relative	0,3 %	1,5 %	8,0 %
Résultat	$36,4 \pm 0,4$	$37,0 \pm 0,1$	$33,6 \pm 0,8$

- On remarque que dropfit donne le résultat la plus proche de la valeur tabulée
- Sans logiciel, on n'obtient qu'un ordre de grandeur grossier
- On peut de plus remarquer que la valeur tabulée n'appartient pas à l'intervalle d'incertitude des deux dernières méthodes :
 - Incertitudes uniquement d'origine statistique, on ne tient pas compte des incertitudes de mesure du capillaire.
 - Le bromobenzène utilisé est peut être légèrement impur, or en métrologie une grande pureté est nécessaire.

2.5.3 Eau dans l'air : 72,8 mN/m

30 mesures	Dropfit	Pendant_Drop	Sans logiciel
Moyenne	73,6	71,0	70,1
Ecart-type	2,0	0,9	4,3
Incertitude élargie	0,8	0,4	1,6
Erreur relative	1,1 %	2,5 %	3,7 %
Résultat	$73,6 \pm 0,8$	$71,0 \pm 0,4$	$70,1 \pm 1,6$

- Dans ce cas, dropfit donne encore les meilleurs résultats
- Même remarque qu'au 2.5.2 pour l'intervalle d'incertitude

2.5.2 Bromobenzène dans l'eau : $\approx 36,3$ mN/m

30 mesures	Dropfit	Pendant_Drop	Sans logiciel
Moyenne	35,6	32,7	33,1
Ecart-type	0,5	0,7	2,2
Incertitude élargie	0,2	0,3	0,8
Résultat	$35,6 \pm 0,5$	$32,7 \pm 0,3$	$33,1 \pm 0,8$

2.5.4 Eau dans l'air : 72,8 mN/m par méthode indirecte

30 mesures	Dropfit	Pendant_Drop	Sans logiciel
Moyenne	72,0	69,7	66,6

$$\gamma_{\text{eau/air}} \approx \gamma_{\text{bromo/air}} + \gamma_{\text{bromo/eau}}$$

Cette méthode ne donne qu'un ordre de grandeur de la tension superficielle eau/air.

2.5.5 Comparaison des méthodes

	Sans logiciel	DROPFIT	Pendant_Drop
Avantages	- Simple et rapide à réaliser	- Logiciel « rapide » - Les meilleurs résultats sont obtenus avec ce logiciel	- Inclinaison prise en compte dans les calculs
Inconvénients	- Ne donne qu'une estimation grossière	- Calcul perturbé par la présence d'une inclinaison	- Recalcule à chaque fois les profils théoriques : « lent »

Conclusion : Protocole pour déterminer la tension superficielle avec la méthode de la goutte pendante

- Réaliser le montage explicité ci-dessus
- Choisir un capillaire fin, cylindrique et sans imperfections
- Veiller à ce que le capillaire soit le plus propre possible et que les fluides soient les plus purs possibles
- Prendre une photo de la goutte juste avant la rupture de l'équilibre
- Utiliser le logiciel DROPFIT

Bibliographie :

- Thèse soutenue par M. GASSIN Pierre-Marie : « Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie », (21/06/2013)
- F. K. HANSEN et G. RØDSRUD, *Surface Tension by Pendant Drop*, Université d'Oslo, Département de Chimie, (1990)
- GASSIN Pierre-Marie, Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante, *Bulletin de l'union des physiciens*, Avril 2014, n°963
- Un extrait de : Stauffer, C. E., J. Phys. Chem. 69, 1933 (1965). 4. Rotenberg, Y., Boruvka, L., and Neumann, A.

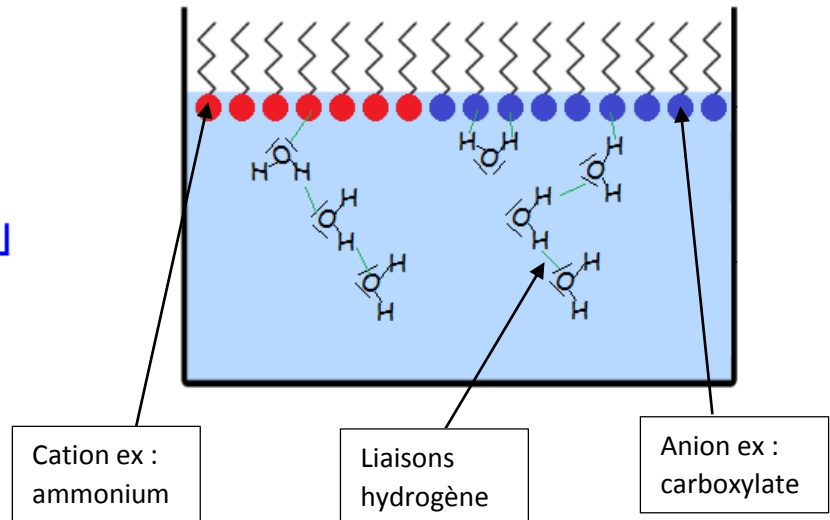
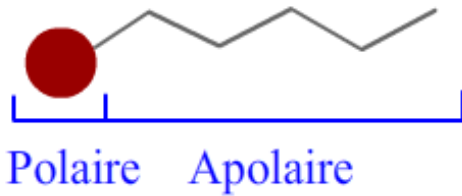
Contact :

GASSIN Pierre-Marie, ENSCM (Montpellier), pierre-marie.gassin@icsm.fr

Annexe : Effet des impuretés

1. Les tensioactifs

Tensioactif



- Partie polaire : Hydrophile : formation de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ainsi, l'anisotropie intermoléculaire pour les molécules d'eau de l'interface est moins marquée

- Partie apolaire : Hydrophobe : non miscible à l'eau, la queue hydrophobe est à l'extérieur de la phase aqueuse

Conclusion : baisse de la tension de surface

2. Les ions

- Les ions kosmotropes, généralement fortement chargés et de petite taille, forment des liaisons ion-eau plus fortes que les liaisons eau-eau elle-même.

=> augmentation de la tension superficielle

- Les ions chaotropes, peu chargés et de grande taille, forme des liaisons ion-eau plus faible que les liaisons eau-eau ce qui affaiblit le réseau des liaisons hydrogène.

=> diminution de la tension superficielle

CHAOTROPES

KOSMOTROPES

