

Chapitre 7

LES MIGRATIONS DU SOLUTÉ

Les piles électrochimiques et les piles à concentration. - Les membranes biologiques : équilibre de Donnan, transport actif.

Dans une solution, en règle générale, les atomes, molécules et ions se déplacent dans tout l'espace qui leur est accessible. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les déplacements ont cessé à l'échelle macroscopique. Le potentiel chimique joue ici un rôle semblable à l'énergie potentielle en mécanique. Les particules se déplacent de façon à minimiser le potentiel chimique. Lorsque celui-ci est uniforme pour chaque espèce dans tout l'espace accessible, l'équilibre est atteint. Rappelons l'expression du potentiel chimique moléculaire qui nous sera utile dans ce chapitre (cf. l'expression 4.12 en l'absence de pesanteur, en intégrant $k_B T \ln \left(\frac{M}{\rho} \right)$ dans le terme μ^x) :

$$\mu = k_B T \ln [C] + q\Phi + \mu^x = q\Phi + \tilde{\mu} \quad (7.1)$$

Dans cette expression, q est la charge de l'espèce considérée, $[C]$ la concentration molaire de cette espèce tandis que Φ est le potentiel électrostatique. μ^x apparaît comme une "énergie potentielle" associée aux liaisons chimiques.

Nous avons constaté que chimistes, biologistes et physiciens n'utilisent pas toujours la même terminologie. $\tilde{\mu} := k_B T \ln [C] + \mu^x$ est parfois appelé "potentiel chimique" tandis que $q\Phi + \mu^x$ est parfois désigné comme "potentiel électrochimique". Pour éviter les confusions nous utiliserons des expressions comme "le potentiel chimique μ^x " ou "le potentiel chimique $\tilde{\mu}$ " précisant à chaque fois ce que nous entendons par "potentiel chimique". Nous réserverons l'appellation "potentiel chimique" sans autre précision, à μ que nous appellerons aussi, parfois, "potentiel généralisé" lorsque nous voulons éviter toute ambiguïté.

7.1 Les piles électriques

7.1.1 Les piles électrochimiques

Une pile Daniell est formée par deux électrodes, l'une en cuivre, l'autre en zinc. Chacune est immergée dans un compartiment contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre, pour l'électrode en cuivre, et de sulfate de zinc pour l'électrode en zinc. Les deux compartiments sont séparés par une paroi perméable à l'eau et aux ions SO_4^{2-} .

Les ions SO_4^{2-} ont le même environnement dans les compartiments 1 et 2. Supposons pour simplifier que les concentrations soient les mêmes (nous étudions au paragraphe 7.1.2 l'effet des concentrations). Les ions SO_4^{2-} présentent donc le même potentiel chimique $\tilde{\mu}$ dans les deux compartiments. A l'équilibre thermodynamique tout courant a cessé. Les potentiels chimiques généralisés sont donc les mêmes pour les ions SO_4^{2-} . On

en déduit que les potentiels électriques, Φ_1 et Φ_2 sont les mêmes dans les deux compartiments. Remarquons que s'il y a un potentiel chimique par espèce, il n'y a qu'un seul potentiel électrique quelle que soit l'espèce considérée. Dans les compartiments 1 et 2 on le note Φ .

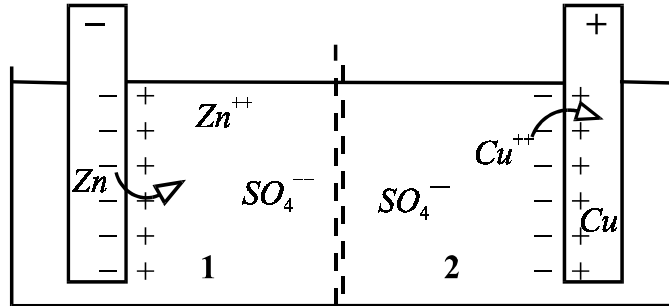


fig. 7.1 : Pile électrochimique

Considérons maintenant le ion Cu^{++} . Son potentiel chimique généralisé est le même sur le métal où il peut se déposer et dans la solution du compartiment 2 : $q\Phi_{Cu} + \tilde{\mu}_{Cu} = q\Phi + \tilde{\mu}_2$ ou l'indice Cu se réfère à l'électrode tandis que l'indice 2 se réfère à la solution ionique du compartiment 2.

De même pour le ion Zn^{++} : $q\Phi_{Zn} + \tilde{\mu}_{Zn} = q\Phi + \tilde{\mu}_1$.

Des conditions d'équilibre précédentes, avec $q = 2e$, on déduit

$$\Phi_{Cu} - \Phi_{Zn} = \frac{\Delta\tilde{\mu}_{Cu} - \Delta\tilde{\mu}_{Zn}}{2e} = \mathcal{E}$$

où $\Delta\tilde{\mu}_{Zn} := \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_{Zn}$, $\Delta\tilde{\mu}_{Cu} := \tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_{Cu}$, tandis que \mathcal{E} représente la force électromotrice de la pile Daniell qui est de l'ordre de 1,1 V. Si on réalise un contact extérieur entre les électrodes, les électrons se déplacent du zinc vers le cuivre de façon à minimiser leur potentiel chimique : le courant s'établit du cuivre vers le zinc

7.1.2 Les piles de concentration

Séparons par une paroi perméable aux ions Ag^+ deux solutions de nitrate d'argent de concentration différentes. Les concentrations molaires en ions NO_3^- dans chaque compartiment sont $[C_1]$ et $[C_2]$. Dans chacun des compartiments plaçons une électrode d'argent (fig 7.2).

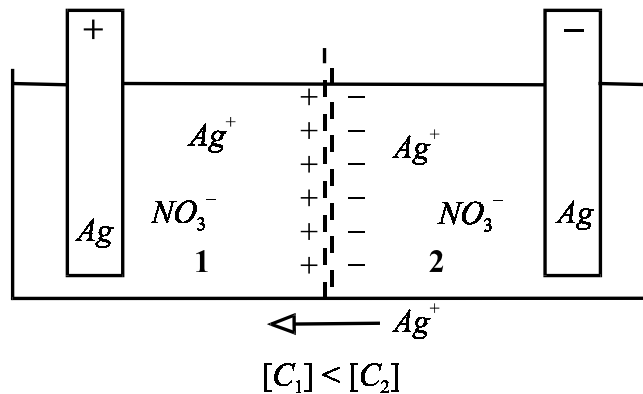


fig. 7.2 : Pile de concentration

Initialement, la concentration en ions Ag^+ est plus grande dans le compartiment 2, les ions Ag^+ diffusent donc du compartiment 2 vers le compartiment 1. Les ions NO_3^- ne peuvent pas traverser la paroi, le compartiment 1 acquiert donc une charge positive et le compartiment 2 une charge négative. Les ions Ag^+ en excès dans le compartiment 1 sont attirés par le compartiment 2; ils se collent sur la paroi. De même les ions NO_3^- en excès dans le compartiment 2 se collent sur la paroi. Deux couches de charges opposées se font face, de part et d'autre de la paroi. ce qui bloque tout transfert après un certain temps. Ces couches ont une épaisseur λ_D qui n'excède guère quelques dizaines d'angström et que l'on appelle "**longueur de Debye**". Au sein de chaque compartiment l'électrolyte est neutre et constitue un volume où ne règne aucun champ électrique (le potentiel y est uniforme). En effet, dans le cas contraire, les ions seraient entraînés, engendrant des courants, l'équilibre ne serait donc pas atteint.

A l'équilibre le potentiel généralisé associé aux ions NO_3^- est le même dans les compartiments 1 et 2 : $\mu_1 = \mu_2$. L'environnement des ions est le même dans les deux compartiments, on en déduit $\mu_1^x = \mu_2^x$. La relation 7.1 implique alors $k_B T \ln [C_1] + q\Phi_1 = k_B T \ln [C_2] + q\Phi_2$ où Φ_1 et Φ_2 sont les potentiels électriques dans les compartiments 1 et 2, tandis que $[C_1]$ et $[C_2]$ sont les concentrations en ions Ag^+ . On en déduit

$$\boxed{\Phi_1 - \Phi_2 = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{[C_2]}{[C_1]} \right)} \quad (7.2)$$

La relation $\ln \left(\frac{[C_2]}{[C_1]} \right) \sim 1$ a pour conséquence $\Phi_1 - \Phi_2 \sim 26$ mV pour $q = e$ et $T = 300$ K.

La différence de potentiel est environ 40 fois inférieure à la force électromotrice d'une pile électrochimique comme la pile Daniell.

L'expression 7.2 est connue comme "**la formule de Nernst**". En biologie, le rapport $\frac{k_B T}{q}$ est souvent écrit sous la forme $\frac{RT}{z\mathcal{F}}$ où R est la constante des gaz parfaits ($R = N_{Av} k_B \simeq 8,3 \text{ J K}^{-1}$) et \mathcal{F} le "**faraday**" : $\mathcal{F} = N_{Av} e \simeq 96500 \text{ C}$ tandis que $z = q/e$ est la valence de l'ion considéré.

7.1.3 Remarques conclusives

Remarque 1 : A diverses reprises nous avons admis que l'environnement des particules de soluté est le même en des lieux où les concentrations sont différentes; cette hypothèse nous a permis d'affirmer que la valeur de $\tilde{\mu}$ ou celle de μ^x est la même dans les deux compartiments. Une telle hypothèse n'est valable que dans la mesure où les interactions entre les particules de soluté peuvent être négligées, dans les solutions très diluées par exemple. Ce n'est pas toujours le cas mais l'utilisation de cette hypothèse conduit généralement à des estimations convenables.

Remarque 2 : Dans les deux exemples considérés, au sein de l'électrolyte, les charges positives et négatives se compensent. C'est sur la surface de l'électrolyte qu'apparaît une charge non nulle en moyenne : sur les électrodes dans la pile électrochimique, sur la membrane hémiperméable dans la pile à concentration. Au sein de l'électrolyte, lorsque l'équilibre est atteint, tout courant a disparu. Le champ électrique y est donc nul; le volume de l'électrolyte apparaît comme un volume équipotentiel.

Ces propriétés sont celles des conducteurs, quel que soient la nature des charges dont la mobilité assurent le courant (électrons ou ions positifs ou négatifs).

7.2 Les membranes biologiques

7.2.1 Transport passif à travers une membrane

Certaines membranes biologiques présentent entre leurs deux faces une différence de potentiel électrostatique due à la présence de ions de surface. Un exemple typique est représenté figure 7.3.

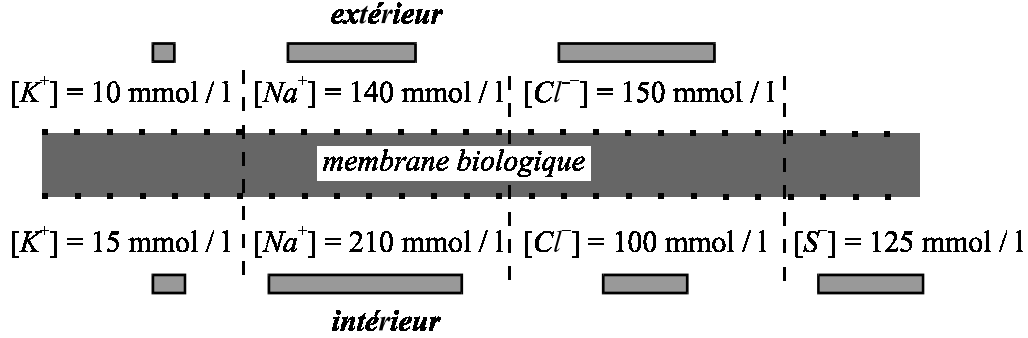


fig. 7.3 : Equilibre de Donnan d'une membrane biologique

La membrane représenté est celle d'une cellule ; elle est perméable aux ions potassium, sodium et chlore, elle ne laisse pas passer les ions S⁻ qui restent à l'intérieur de la cellule.

L'utilisation de l'expression 7.1 conduit à la relation

$$\left(k_B T \ln [C] + q\Phi \right)_{\text{extérieur}} = \left(k_B T \ln [C] + q\Phi \right)_{\text{intérieur}}$$

Cette relation est valide pour chacun des ions en présence susceptibles de traverser la paroi[†]. On en déduit une relation nécessaire, semblable à la relation de Nernst 7.2 :

$$\Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{int}} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{[C]_{\text{int}}}{[C]_{\text{ext}}} \right) \quad (7.3)$$

Cette relation est effectivement satisfaite avec les données numériques de la figure 7.3 :

	K ⁺ : q = e	Na ⁺ : q = e	Cl ⁻ : q = -e
$\frac{[C]_{\text{int}}}{[C]_{\text{ext}}} =$	$\frac{15}{10} = 1,5$	$\frac{210}{140} = 1,5$	$\frac{100}{150} = \frac{1}{1,5}$
$\frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{[C]_{\text{int}}}{[C]_{\text{ext}}} \right)$	10,5 mV	10,5 mV	10,5 mV

Le calcul de $\Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{int}} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{[C]_{\text{int}}}{[C]_{\text{ext}}} \right)$ a été effectué pour $T \simeq 300$ K.

La relation d'équilibre 7.3 ne concerne que les ions susceptibles de circuler librement à travers la paroi. Pour de tels ions, des cotés 1 et 2 d'une paroi, il vient la condition suivante nécessaire à l'équilibre thermodynamique :

$$\frac{[C_{K^+}]_2}{[C_{K^+}]_1} = \frac{[C_{Na^+}]_2}{[C_{Na^+}]_1} = \frac{[C_{Cl^-}]_1}{[C_{Cl^-}]_2} = \frac{[C_{(+)}]_{\text{int}}}{[C_{(+)}]_{\text{ext}}} = \frac{[C_{(-)}]_{\text{ext}}}{[C_{(-)}]_{\text{int}}} : \begin{cases} \text{indépendant du type} \\ \text{d'ion considéré} \end{cases} \quad (7.4)$$

[†]Ici encore nous supposons que μ^X présente la même valeur à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule.

Cette condition est connue sous le nom de "**condition de Donnan**" en biologie, l'équilibre correspondant est un "**équilibre de Donnan**".

On remarquera que les données de la figure 7.3 satisfont une seconde condition : la neutralité de la solution ; en effet, comptant les charges par litre de solution on trouve respectivement à l'extérieur et à l'intérieur les valeurs suivantes :

$$10 + 140 - 150 = 0 = 15 + 210 - 100 - 125$$

La différence de potentiel qui apparaît est cependant provoquée par une agglutination de charges positives en excès sur la surface extérieure de la membrane et de charges négatives en excès sur la surface intérieure. Ces charges de surface sont en réalité très peu nombreuses. Elles ne concernent que la *longueur de Debye*, λ_D , qui n'excède guère une dizaine d'angström. Les charges que l'on y trouve restent de l'ordre de $10^{-5}Q$ où Q est la charge des ions (positifs ou négatifs selon le cas) à l'intérieur de la cellule. On peut donc oublier les charges de surface dans le bilan.

7.2.2 Transport actif et transport passif

Considérons la membrane axoplasmique d'un calmar. On mesure une différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur $\Phi_{ext} - \Phi_{int} \sim 68 \cdot 10^{-3}$ V. Les corps en solution sont le chlorure de sodium et le chlorure de potassium. On peut supposer que l'équilibre est un équilibre de Donnan, comme celui étudié au paragraphe précédent. Dans ce cas, la condition d'équilibre $\mu_{ext} = \mu_{int}$ s'écrit pour chaque ion susceptible de traverser la paroi sous la forme $\frac{q}{k_B T} (\Phi_{int} - \Phi_{ext}) = \ln([C]_{ext} / [C]_{int})$. On en déduit les valeurs du tableau ci-dessous, calculées pour la température $T \sim 290$ K. Sur ce même tableau, nous avons porté le résultat des observations effectuées.

		Na^+	K^+	Cl^-
observation	$\frac{[C]_{ext}}{[C]_{int}} =$	10	0,04	14
équil. de Donnan	$\frac{[C]_{ext}}{[C]_{int}} =$	0,07	0,07	$\frac{1}{0,07} = 15$

Pour Cl^- on constate que l'ordre de grandeurs de $\frac{[Cl^-]_{ext}}{[Cl^-]_{int}}$ observé est le même que l'ordre de grandeur calculé : $14 \simeq 15$. Le mécanisme de Donnan explique l'essentiel des observations. Par contre la conclusion est toute différente pour les ions K^+ et, surtout, Na^+ . Faut-il admettre que la paroi est étanche pour de tels ions ?

Parmi d'autres méthodes, pour déterminer expérimentalement si une paroi se laisse traverser par un ion, on peut utiliser un isotope radioactif susceptible d'être suivi à la trace. Dans le cas qui nous concerne, les résultats expérimentaux montrent que les ions potassium, K^+ , et sodium, Na^+ , traversent la paroi. Les conditions de l'équilibre de Donnan n'étant pas satisfaites, il faut imaginer l'existence d'un mécanisme supplémentaire.

Le flux naturel du potassium va de l'intérieur vers l'extérieur pour tenter d'élever le rapport $[K^+]_{ext} / [K^+]_{int}$ de la valeur 0,04, observée, à la valeur d'équilibre 0,07, mais un flux contraire s'oppose au flux naturel.

Pour le sodium les flux sont inversés : le flux naturel va de l'extérieur vers l'intérieur pour tenter d'abaisser le rapport $[Na^+]_{ext} / [Na^+]_{int}$ de la valeur 10, observée, à la valeur d'équilibre 0,07, mais un flux contraire s'oppose au flux naturel. Les flux qui s'opposent aux flux naturels constituent un "**transport actif**" qui agit comme une pompe permettant de réaliser l'équilibre observé (figure 7.4) : cette "pompe" est appelée "pompe $Na - K$ ".

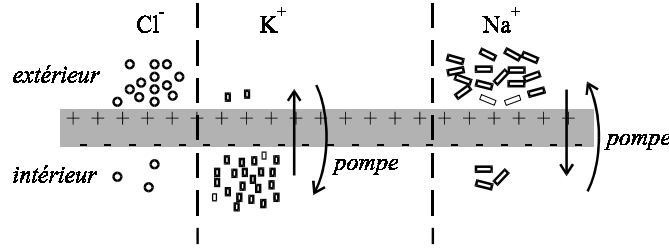


fig. 7.4 : Equilibre observé chez le calmar

La situation concernant le potassium et le sodium n'est pas une situation d'équilibre. La pompe $Na - K$ dépense une certaine énergie. Celle-ci est très faible mais elle est cependant essentielle : la mort de la cellule entraîne la disparition de la pompe $Na - K$. L'énergie nécessaire à son fonctionnement est prélevée sur le métabolisme.

Estimons maintenant l'énergie nécessaire à la pompe pour assurer le déplacement d'une mole d'ion contre le flux naturel.

Puisqu'il n'y a pas d'équilibre nous ne pouvons pas utiliser la formule de Nernst, 7.2. Nous devons retourner à la formule 4.2 page 36 : $\Delta U - W - T_0 \Delta S \leq 0$. Le système est formé par l'électrolyte; le travail qu'il reçoit lors d'une transformation est $W = -P_{ext} \Delta V + \eta$ où l'énergie η est fournie par le métabolisme. La variation d'enthalpie libre lors de la transformation considérée est $\Delta G = \Delta U + P_{ext} \Delta V - T_0 \Delta S$. L'évolution est donc caractérisée par la relation $\Delta G \leq \eta$.

Considérons la pompe à potassium. Lorsqu'un ion K^+ passe de l'extérieur à l'intérieur, les potentiels généralisés $(\mu_{K^+})_{int}$ et $(\mu_{K^+})_{ext}$ du potassium à l'intérieur et à l'extérieur sont inchangés car les modifications dues au transport d'un seul ion sont négligeables. La variation d'enthalpie libre est donc

$$\Delta G = (\mu_{K^+})_{int} - (\mu_{K^+})_{ext} = k_B T \ln \frac{[K^+]_{int}}{[K^+]_{ext}} + q(\Phi_{int} - \Phi_{ext})$$

Nous avons utilisé la relation 7.1 avec $\mu_{int}^x = \mu_{ext}^x$.

L'équilibre de Donnan est caractérisé par les concentrations $[K^+]_{int}^{equ}$ et $[K^+]_{ext}^{equ}$ qui satisfont la relation $k_B T \ln \frac{[K^+]_{int}^{equ}}{[K^+]_{ext}^{equ}} + q(\Phi_{int} - \Phi_{ext}) = 0$. On en déduit

$$\begin{aligned} \Delta G &= k_B T \ln \frac{[K^+]_{int}}{[K^+]_{ext}} - k_B T \ln \frac{[K^+]_{int}^{equ}}{[K^+]_{ext}^{equ}} = k_B T \ln \left(\frac{[K^+]_{int}}{[K^+]_{ext}} \times \frac{[K^+]_{ext}^{equ}}{[K^+]_{int}^{equ}} \right) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{0,07}{0,04} \right) \simeq 2,2 \times 10^{-21} \text{ J} \simeq 1,4 \times 10^{-2} \text{ eV} \end{aligned}$$

Un calcul semblable pour le sodium permet de calculer la variation d'enthalpie libre du système lorsque la pompe à sodium transfère un ion de l'intérieur vers l'extérieur :

$$\Delta G = k_B T \ln \left(\frac{[Na^+]_{ext}}{[Na^+]_{int}} \times \frac{[Na^+]_{int}^{equ}}{[Na^+]_{ext}^{equ}} \right) = k_B T \ln \left(\frac{10}{0,07} \right) \simeq 2 \times 10^{-20} \text{ J} \simeq 0,12 \text{ eV}$$

Remarquons que dans tous les cas l'enthalpie libre augmente lors d'un transfert contre le flux naturel. L'énergie à fournir est $\eta \geq \Delta G$:

$$\text{sodium : } \eta \geq 0,12 \text{ eV/molécule} = 12 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{potassium : } \eta \geq 1,4 \times 10^{-2} \text{ eV/molécule} = 1,4 \text{ kJ/mol}$$

Chapitre 8 LA TENSION SUPERFICIELLE

Où l'on montre que la surface d'un liquide ressemble à une membrane élastique permettant des différences de pressions entre ses deux faces. - Les bulles de savons. - La capillarité. - Respirer, marcher sur les eaux, la sève des arbres.

8.1 Le phénomène

Nous avons déjà mentionné que la surface d'un liquide ressemble à une membrane (voir le paragraphe 5.2.1, page 55 ainsi que la figure 5.2). Pour modifier l'aire de cette membrane, il faut déplacer des molécules du liquide vers sa surface et lutter contre les forces de cohésion du liquide. Le résultat est l'apparition d'une énergie potentielle stockée sur la surface, de même qu'une membrane de caoutchouc tendue emmagasine une énergie potentielle élastique.

Energie libre de surface

Considérons le système de la figure 8.1 où P est une paroi susceptible de tourner autour de l'axe A .

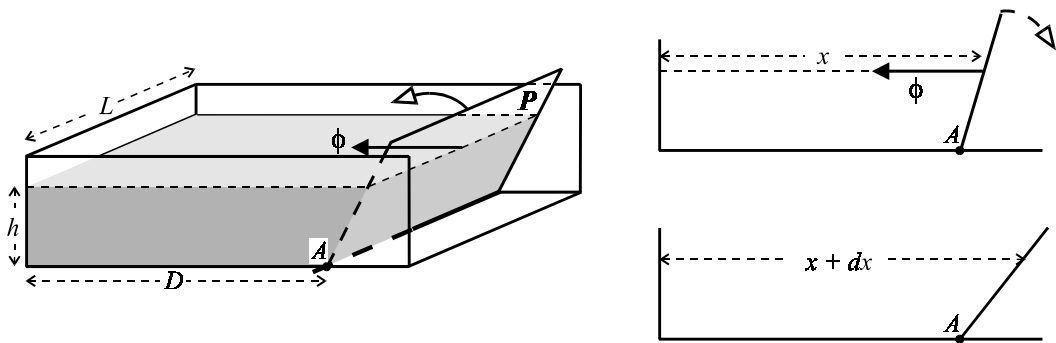


fig 8.1 : Mise en évidence de la tension superficielle

Si h est assez petit (de l'ordre du millimètre), la paroi P tourne spontanément dans le sens indiqué sur la figure de gauche, malgré son poids et la pression du liquide. Cette expérience met en évidence l'existence de la force ϕ . Si D est assez grand, une petite rotation de P modifie la surface S de l'interface eau-air d'une quantité $dS = Ldx$ mais laisse pratiquement inchangé le niveau du liquide dans le récipient. Cette rotation demande cependant un certain travail, δW , qu'il convient de fournir au système pour lutter contre la force ϕ (figures de droites). Supposons que S s'accroisse de dS de façon

réversible. La relation 4.2 (page 36) s'écrit $dF = \delta W$. La force ϕ est proportionnelle à L , le travail δW est donc proportionnel à $L \times dx = dS$. Nous posons

$$\boxed{dF = \sigma dS} \quad (8.1)$$

σ est le "coefficient de tension superficielle" appelé en bref "*tension superficielle*".

La seule modification lors de l'évolution, est l'apparition de la surface supplémentaire dS à l'interface eau-air. On en déduit que σ ne dépend que des deux milieux que sépare la surface S .

Force de tension superficielle

Pour préciser ce qu'est cette force de tension superficielle, ϕ , considérons une membrane tendue sur laquelle nous dessinons un trait au stylobille; nous marquons des points de part et d'autre du trait. Coupons la membrane suivant le trait. Une fente apparaît dont les lèvres s'éloignent. Pour éviter qu'elle ne s'agrandisse, appliquons des forces sur les points que nous avons marqués. Si les forces appliquées sont suffisantes et les points assez proches les uns des autres, nous pouvons rapprocher les deux lèvres et reconstituer la configuration initiale, quand les lèvres se touchaient, avant que nous ne coupons le trait. A ce moment, la lèvre supérieure appliquait donc sur la lèvre inférieure une force de tension qui prévenait l'apparition de toute fente.

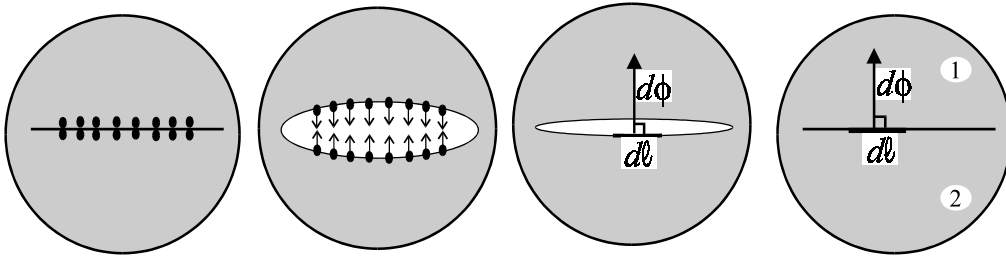


fig. 8.2 : Tension d'une membrane ou d'un interface gaz/liquide.

Pour éviter l'apparition d'une fente, la région 1 exerce sur l'élément de longueur dl de la région 2, une force dont les propriétés sont les suivantes :

1. La force qui s'applique sur l'élément de longueur dl est perpendiculaire à dl .
2. Elle s'exerce de la région 2 vers la région 1 (tension).
3. Son intensité est $\boxed{d\phi = \sigma dl}$ où σ est le coefficient de tension superficielle.
4. Bien entendu, la région 2 exerce sur la longueur dl , considérée comme appartenant à la région 1, une force opposée à la force précédente.

Les propriétés précédentes permettent de calculer le travail δW de $d\phi$ lors d'un déplacement dx perpendiculaire à dl (troisième figure 8.2); on trouve $\delta W = \sigma dx dl$. Ce qui explique la relation 8.1.

La tension superficielle dépend de la nature du liquide

A la surface d'un liquide, nous posons une boucle faite avec un fil de coton, de telle sorte qu'elle sépare la surface intérieure du reste de l'interface eau-air. La forme de la boucle est quelconque (fig. 8.2 a)).

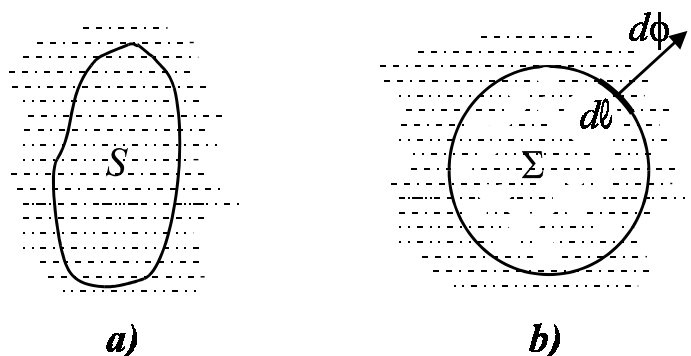


fig. 8.3 : Effet d'un adjuvant tensioactif

Déposons une goutte de détergent à l'intérieur de la boucle. On constate que celle-ci prend une forme circulaire (fig. 8.3 b)). Ceci s'explique de la façon suivante : Dans le cas de la figure 8.3b), la force qu'exerce la surface intérieure sur une longueur dl de fil est $\sigma_{int}dl$. L'extérieur exerce la force $\sigma_{ext}dl$. Si l'intérieur et l'extérieur sont de même nature, ces forces sont égales et la forme de la boucle est quelconque.

L'adjonction de détergent à l'intérieur de la boucle a modifié le coefficient de tension superficielle (on dit que le détergent est "**tensio-actif**"). La force qu'exerce l'extérieure est maintenant supérieure à la force qu'exerce l'intérieur : le fil se tend. Par raison de symétrie (absence de direction privilégiée) la boucle prend une forme circulaire.

Nous déduisons de cette expérience que la **tension superficielle dépend de la nature de l'interface**, plus précisément ici de la nature du liquide.

Tension superficielle et chaleur latente de vaporisation

L'origine de la tension superficielle permet d'estimer la valeur de σ .

L'évaporation d'une molécule se produit en deux temps. La molécule quitte le liquide pour venir à la surface où elle occupe une aire S_0 . Il faut lutter contre les forces de cohésion et dépenser dans ce but une énergie que l'on retrouve sous forme d'énergie potentielle dans la membrane. Cette énergie vaut σS_0 . Il faut alors extraire la molécule de la surface et lutter encore contre les forces de cohésion. C'est donc une énergie de l'ordre de $2\sigma S_0$ qu'il faut dépenser pour "vaporiser" une molécule. La chaleur latente moléculaire de vaporisation est précisément l'énergie qu'il faut fournir pour vaporiser une molécule. Cette chaleur latente s'obtient à partir de la chaleur latente massique, L_v et de la masse moléculaire, m : c'est mL_v . On obtient la relation

$$2\sigma S_0 \sim mL_v$$

La distance intermoléculaire, a , dans le liquide fixe la portée des forces de cohésion. Celles-ci agissent aussi à la surface. La distance intermoléculaire y est λa où λ est de l'ordre de l'unité.

En admettant qu'un atome occupe, dans le liquide, un cube de côté a , la masse volumique s'exprime sous la forme $\rho = m/a^3$ où m est la masse d'une molécule. On en déduit $a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3}$. Sur la surface, il vient $S_0 = \lambda^2 a^2$. On en déduit $2\sigma \lambda^2 a^2 \sim mL_v \Leftrightarrow \lambda^2 \sim \frac{mL_v}{2\sigma a^2}$. Pour l'eau, les valeurs numériques sont les suivantes $L_v = 2,25 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$,

$m = \frac{18}{6 \times 10^{23}} = 3 \times 10^{-23}$ g, $\rho = 10^3$ kg m⁻³ et $\sigma \simeq 7,6 \cdot 10^{-2}$ J m⁻² (à 20° C). On en déduit

$$\lambda^2 \sim \frac{L_v m}{2\sigma} \left(\frac{\rho}{m}\right)^{2/3} \Rightarrow \lambda \sim 2$$

L'ordre de grandeur obtenu confirme l'explication que nous avons du phénomène.

Forme d'une goutte d'eau

Avant d'étudier plus avant les conséquences des lois physiques précédentes, considérons le problème simple de la forme d'une goutte d'eau en chute libre dans le vide. Le même problème dans l'air serait compliqué par le frottement de l'air sur la surface de séparation eau-air.

Pour un observateur en chute libre avec la goutte d'eau, le problème considéré est celui de la forme d'une goutte d'eau en l'absence de pesanteur (comme dans un satellite). Considérons le système dans un état donné, à la température extérieure. Sa surface est S . N'étant soumis à aucune force, le système ne reçoit aucun travail. Dans ces conditions, l'équilibre est réalisé si l'énergie libre est minimale (voir le paragraphe 4.1.2). Dans une déformation virtuelle, l'état du liquide ne varie pas; par contre sa surface est modifiée. Son énergie libre est passée de σS_0 à $\sigma(S_0 + \Delta S)$. Si l'état initial est l'état d'équilibre thermodynamique, la surface S_0 est minimale. On peut démontrer que, le volume étant donné, la forme sphérique est celle qui minimise la surface qui l'enveloppe. La goutte d'eau prend donc une forme sphérique[†].

8.2 Loi de Laplace

8.2.1 La bulle de savon

Considérons une bulle de savon de forme sphérique. A l'extérieure règne la pression P_e , tandis qu'à l'intérieur règne la pression P_i . La différence de pression est $P_i - P_e := \delta P$. Cette différence de pression engendre sur la demi sphère supérieure une force ascendante

$F = \iint \delta P \cos \theta \, dS$ où la somme est étendue à la surface de la demi sphère (figure 8.4).

La relation $\iint \cos \theta \, dS = \pi r^2$ donne $F = \pi r^2 \delta P$.

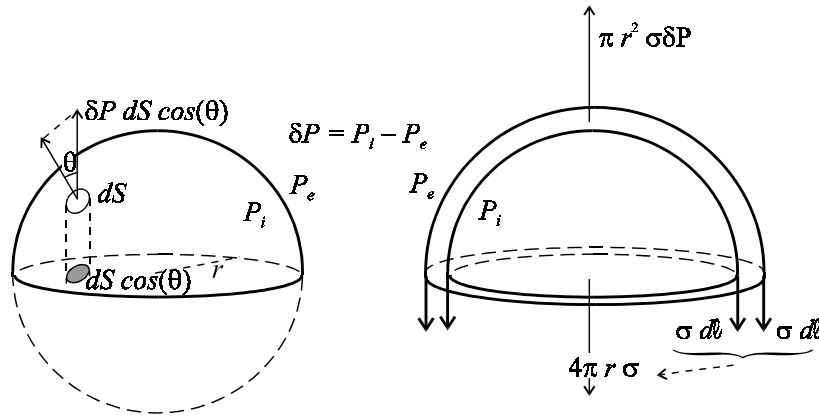


fig. 8.4 : La surpression est équilibrée par la tension de la surface

[†]Hergé a traité le problème graphiquement avec du whisky dans *On a marché sur la Lune* (Casterman 1954).

La demi coquille sphérique est en équilibre sous l'effet de la force précédente et des tensions superficielles qui s'exercent sur les deux interfaces : $F = 2 \times 2\pi r \times \sigma = \pi r^2 \delta P$. On en déduit

$$P_i - P_e = \delta P = \frac{4\sigma}{r} \tag{8.2}$$

Fabriquons deux bulles de savon en même temps au moyen du dispositif représenté sur la figure 8.5.

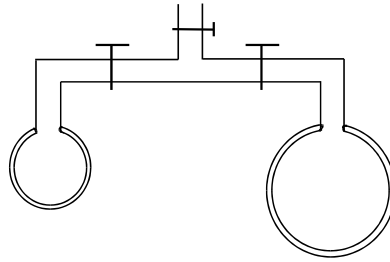


fig. 8.5

Nous mettons en communication les deux bulles de savon ; nous constatons que la petite bulle se vide dans la grosse bulle. En effet, les deux bulles subissent la même pression extérieure (la pression atmosphérique). Par conséquent, d'après l'expression 8.2, la pression dans la petite bulle étant P_p et la pression dans la grosse bulle étant P_g il vient

$$P_p - P_g = 4\sigma \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_g} \right) > 0$$

où r_p et r_g sont les rayons de la petite et de la grosse bulle.

8.2.2 La loi de Laplace

Avant d'énoncer la loi de Laplace qui généralise l'expression 8.2 ci-dessus, nous devons définir la courbure d'une surface en un point.

La courbure

Considérons une surface régulière qui, au point M présente un plan tangent T et une normale N (figure 8.6). Cette surface est coupée par deux plans contenant N et orthogonaux. L'intersection de la surface avec chacun des plan est une courbe. Ces courbes sont représentées sur la figure 8.6. Au point M , chacune des courbes peut être approximée par un cercle. Le "meilleur" cercle est appelé "cercle osculateur". Le rayon du cercle osculateur est le "rayon de courbure" de la courbe au point M . Les deux rayons de courbure sont notés r_1 et r_2 sur la figure 8.6.

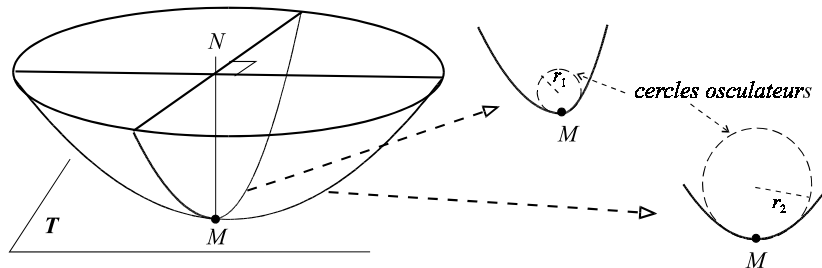


fig. 8.6 : La courbure $\frac{1}{r} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

On pose $\frac{2}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$. Pour les surfaces suffisamment régulières r est une constante, indépendante des plans choisis, pourvu qu'ils l'aient été suivant les règles ci-dessus. On peut définir un centre de courbure en définissant des rayons orientés \bar{r}_1 et \bar{r}_2 . Pour déterminer leur signe, on oriente la normale N de façon arbitraire. Si N est orienté vers la concavité de la courbe, le rayon de courbure algébrique est positif (négatif dans le cas contraire). On définit la courbure algébrique $\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\bar{r}_1} + \frac{1}{\bar{r}_2} \right)$. Le centre de courbure, C , est le point de la normale N , tel que $\overline{MC} := \bar{r}$. Nous verrons l'utilité de ce point C au paragraphe suivant. Contentons nous de remarquer que la position de C ne dépend pas de l'orientation choisie pour N .

Dans le cas de la figure 8.6, **le centre de courbure est situé dans la concavité de la surface**. En M , par définition, **la courbure** à la surface est $\left| \frac{1}{\bar{r}} \right| = \frac{1}{r}$.

[[D'autres cas, plus complexes, peuvent être également considérés.

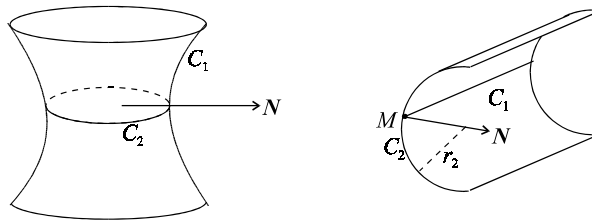


fig. 8.7

La figure 8.7 présente deux exemples. Dans le premier exemple le rayon de courbure \bar{r}_1 de la courbe C_1 est positif tandis que le rayon de courbure \bar{r}_2 de la courbe C_2 est négatif. Les signes sont inversés si on inverse l'orientation de N . Dans le second exemple, la surface est une surface cylindrique. Le rayon de courbure \bar{r}_2 est positif, compte tenu de l'orientation choisie pour la normale. Le rayon de courbure \bar{r}_1 est infini car la courbe C_1 est une droite : $\frac{1}{r_1} = 0$.]]

La loi de Laplace

Considérons la surface de séparation entre une phase liquide et une phase gazeuse. Si la surface présente en M une concavité, le centre de courbure C est situé dans la concavité. Si la surface est une sphère, le point C est le centre de la sphère. Au point M , de part et d'autre de la surface, règnent deux pressions différentes. On appelle P_i la pression en M , du côté de C et P_e la pression en M de l'autre côté.

$$\delta P = P_i - P_e$$

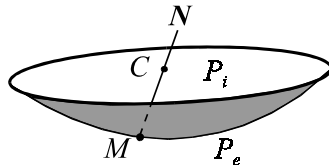


fig. 8.8

La loi de Laplace s'écrit sous la forme

$$P_i - P_e := \delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

8.3 Capillarité

8.3.1 Angle de raccordement

L'huile et l'eau ne sont pas miscibles ; nous pouvons déposer une goutte d'huile sur une surface d'eau (figure 8.9). Une ligne est en contact avec les trois phases en présence,

l'air, l'eau et l'huile. Cette ligne est le lieu de rencontre des trois interfaces : les interfaces entre les milieu 1 et 2 (surface S_{12}), entre les milieux 2 et 3 (surface S_{23}) et entre les milieux 3 et 1 (surface S_{31}). Chacune de ces surface exerce sur la ligne de rencontre **une tension**, caractérisée par le coefficient de tension superficielle σ_{jk} correspondant. Les forces qui s'exercent sur l'élément de longueur dl sont orthogonales à l'élément de longueur ; elles sont donc coplanaires. Lorsque l'équilibre est atteint, la ligne de rencontre est immobile, la somme des forces est donc nulle (fig. 8.9 où dl est perpendiculaire au plan de la figure).

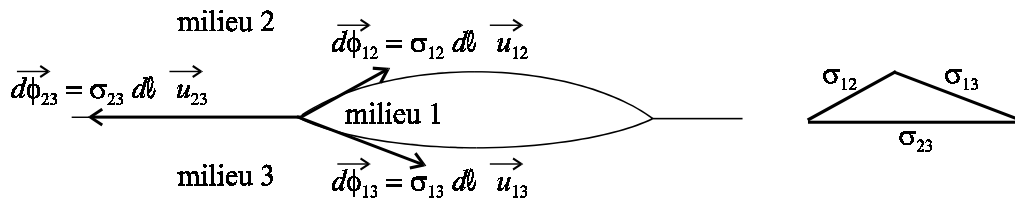


fig. 8.9 : Une goutte d'huile sur de l'eau : équilibre eau/huile/air

Les forces de tension sont portées par les vecteurs unitaires \vec{u}_{jk} , normaux à l'élément de longueur dl et tangents à l'interface des milieux j et k . La somme des forces étant nulle, les divers angles se déduisent de la construction du triangle de la figure 8.9. Pour qu'un tel triangle puisse être construit, il faut que soient satisfaites les inégalités $|\sigma_{12} - \sigma_{13}| \leq \sigma_{23} \leq \sigma_{12} + \sigma_{13}$. Si ces inégalités ne sont pas satisfaites, la goutte peut suivant le cas, s'étaler sur le milieu 3 jusqu'à former une couche monomoléculaire ou, au contraire, se comporter comme une boule déformable, posée sur le milieu 3. Les inégalités précédentes peuvent être remplacées par les inégalités équivalentes obtenues en échangeant les divers indices de telle sorte que σ_{23} devienne σ_{12} ou σ_{13} .

Nous considérons maintenant ces questions dans le cas où l'un des milieu est un solide plan : une lame de verre par exemple (figure 8.10).

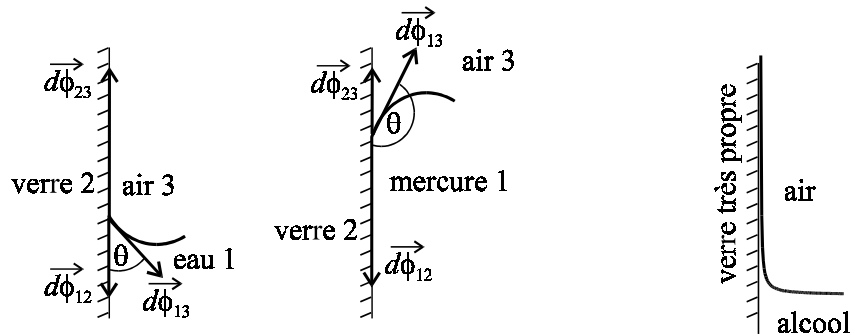


fig. 8.10 : Angle de raccordement

Le milieu 2 de la figure 8.10 étant un plan solide, la ligne de contact entre les trois phases n'est susceptible de se déplacer que dans ce plan. L'équilibre est atteint lorsque la somme de la projection des forces sur ce plan est nulle. Ceci se produit pour

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}}$$

où l'angle θ est celui de la figure 8.10.

L'angle θ est l'angle de raccordement. Celui-ci n'existe que dans le cas où

$$-1 \leq \frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}} \leq 1.$$

Donnons trois exemples :

$$\sigma_{23} - \sigma_{12} > 0 \Rightarrow 0 < \theta < \frac{\pi}{2} \quad \begin{array}{ccc} \text{eau /} & \text{verre /} & \text{air} \\ (1) & (2) & (3) \end{array}$$

$$\sigma_{23} - \sigma_{12} < 0 \Rightarrow \frac{\pi}{2} < \theta < \pi \quad \begin{array}{ccc} \text{mercure /} & \text{verre /} & \text{air} \\ (1) & (2) & (3) \end{array}$$

$$\frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}} \geq 1 \Rightarrow \theta = 0 \quad : \text{ le liquide "mouille parfaitement" le solide}$$

8.3.2 Loi de Jurin

Considérons un tube en verre, de petite section, appelé "tube capillaire" parce que son conduit est aussi fin qu'un cheveu. Le tube étant plongé dans de l'eau, il se forme un **ménisque** que nous assimilons à une portion de sphère de rayon r .

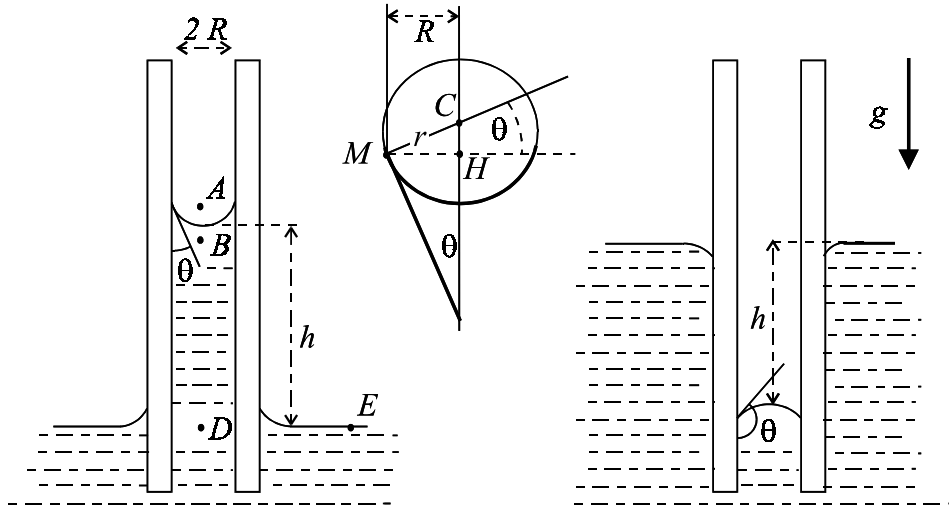


fig. 8.11 : Loi de Jurin de la capillarité

On démontre la relation valable dans les deux cas représentés sur la figure 8.11 :

$$\boxed{h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}} \quad (8.3)$$

où σ est le coefficient de tension superficielle de l'interface eau/air et R le rayon du tube capillaire. Cette expression exprime **la loi de Jurin**.

[[On démontre la loi de Jurin de la façon suivante (hors programme) :

- La loi de Laplace permet de calculer la différence de pression entre les deux faces du ménisque : $P_A - P_B = \frac{2\sigma}{r}$.
- Le théorème de Pascal de l'hydrostatique donne $P_D = P_E$ et $P_D - P_B = \rho g h$ où ρ est la masse volumique de l'eau.
- Les pressions P_A et P_E sont égales à la pression atmosphérique. On en déduit $0 = P_A - P_E = P_A - P_B + P_B - P_D + P_D - P_E = \frac{2\sigma}{r} - \rho g h + 0$, soit $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$.
- Dans le triangle CMH rectangle en H , il vient $R = r \cos \theta$. En remplaçant r par $R / \cos \theta$ dans l'expression de h on trouve la loi de Jurin]]

La valeur maximale de h est obtenue dans le cas où l'eau mouille complètement le tube. Dans ce cas R et r sont égaux. On trouve

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (8.4)$$

Ainsi, pour $r = 10 \mu\text{m}$, avec un verre très propre et de l'eau distillée ($\sigma \simeq 0,076 \text{ J m}^{-2}$) on trouve $h \simeq 150 \text{ cm}$.

[[Bien que ce soit hors programme, il est instructif de démontrer cette relation par des considérations thermodynamique. Si le verre est très propre, l'eau mouille le verre ($\cos \theta = 0$); une pellicule d'eau le recouvre donc; elle est de plus en plus fine avec l'altitude, jusqu'à devenir monomoléculaire. Nous devons considérer que l'interface verre/air a disparu, remplacé par un interface eau/air.

Considérons le système formé par l'eau dans le champ de pesanteur terrestre. A partir de la situation représentée sur la figure 8-12 a) nous imaginons un déplacement virtuel du ménisque dans lequel h varie de dh . L'eau étant considérée comme un fluide incompressible, le travail de la pression atmosphérique est nulle (le travail résistant dû à l'élévation du niveau dans le tube est compensé par le travail moteur dû à l'abaissement du niveau dans le bassin extérieur).

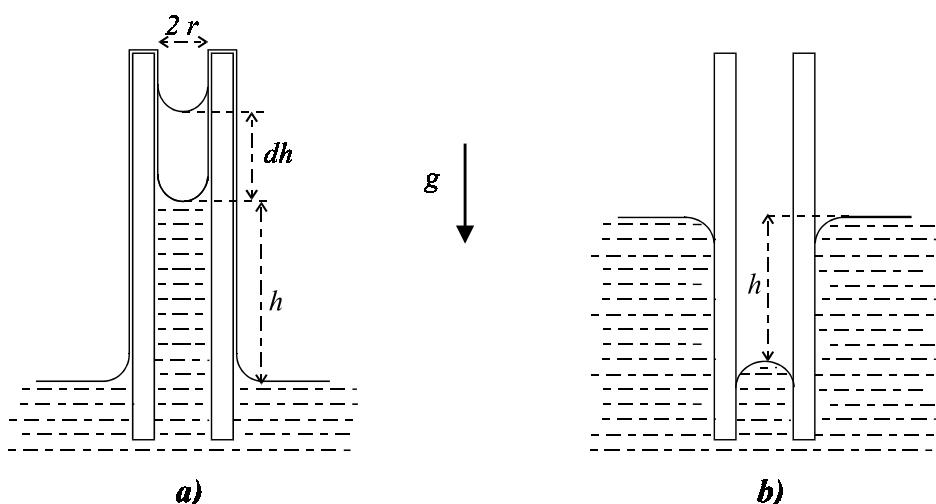


fig. 8.12 : Cas d'un mouillage parfait (la dénivelée, h , est maximale)

Dans le déplacement imaginé, l'énergie potentielle de pesanteur a varié. En effet, si la colonne d'eau s'est élevé de dh , cela signifie que le volume d'eau $\pi r^2 dh$ a été prélevé du bassin pour être porté à l'altitude h . L'énergie potentielle s'est donc augmentée de $dE_p = \rho \pi r^2 dh \times g \times h$ où ρ est la masse volumique de l'eau et où $g \simeq 9,8 \text{ m s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur.

Dans le même temps, l'aire de l'interface eau/air a diminué le long du tube de $2\pi r dh$.

L'énergie libre du système a donc varié de $dF = \rho \pi r^2 dh \times g \times h - 2\pi r dh \times \sigma$ où σ est le coefficient de tension superficielle de l'interface eau/air.

Si la situation de départ est la situation d'équilibre thermodynamique, F est stationnaire et $dF = 0$, soit $\rho \pi r^2 gh - 2\pi r \sigma = 0$. On en déduit la loi de Jurin dans le cas où $\cos \theta = 0$.]]

Sous la forme 8.3 ou 8.4, la pertinence de la loi de Jurin ne se limite pas au cas de tubes en verre quand le liquide est de l'eau mais s'étend, au contraire aux interfaces les plus généraux.

La loi de Jurin sous la forme $\sigma = \rho g r h / 2$, fournit une méthode de mesure des coefficients de tension superficielle.

8.4 Applications

8.4.1 Respirer.

Les alvéoles pulmonaires peuvent être assimilées à des sphères de rayon $r = 0,05$ mm qui sont recouvertes à l'intérieur d'un mince film liquide.

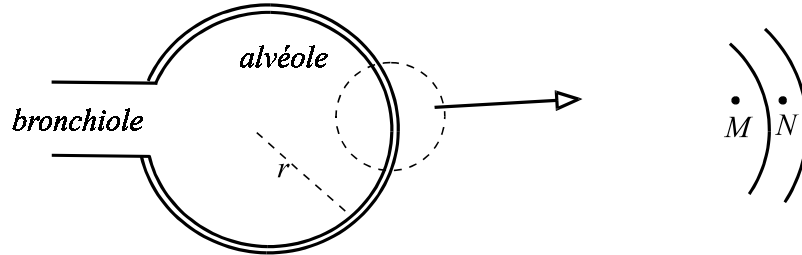
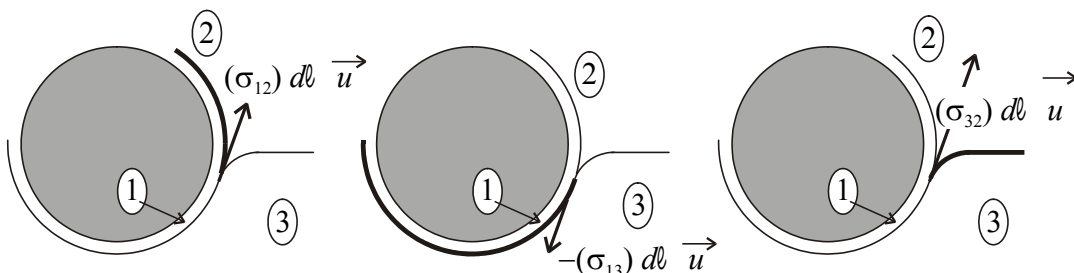


fig. 8.13 : Schématisation d'une alvéole pulmonaire ($r \sim 0,05$ mm)

La différence de pression est donnée par la loi de Laplace : $P_M - P_N = \frac{2\sigma}{r}$. Le film liquide est principalement composé d'eau. Si c'était de l'eau pure, il faudrait prendre $\sigma \simeq 0,07 \text{ J m}^{-2}$, ce qui donnerait $P_M - P_N \simeq 2800 \text{ Pa} \sim 20 \text{ torrs}$ (1 torr $\simeq 1$ mm de mercure). Les différences de pressions mesurées n'excèdent pas quelques torrs. Le film déposé sur les bronchioles contient une substance tensio-active qui réduit σ et par conséquent $P_M - P_N$. Le phénomène est analogue à celui décrit ci-dessus figure 8.3.

8.4.2 Marcher sur les eaux

En observant la vie dans une mare, on constate que certains insectes marchent sur les eaux. Ce n'est pas parce que la poussée d'Archimède sur leurs patte compense la pesanteur. C'est pour d'autres raisons. On peut s'en convaincre avec une aiguille coudre recouverte d'acide gras (une aiguille sale!). En la déposant sur une surface d'eau on constate qu'elle flotte bien que la densité du matériau de l'aiguille soit bien supérieure à celle de l'eau. Expliquons pourquoi.



8.14 : Aiguille (sale) vue en coupe : les forces de tension superficielle.

Les acides gras protègent l'aiguille et l'eau ne la mouille pas. Dans ces conditions, le long de la ligne de contact entre les trois phases (1 = acides gras, 2 = air, 3 = eau), les trois vecteurs \vec{u}_{jk} sont proportionnels. Les forces de tension sur l'élément dl de la ligne de contact sont représentées sur la figure 8.14 pour chaque interface.

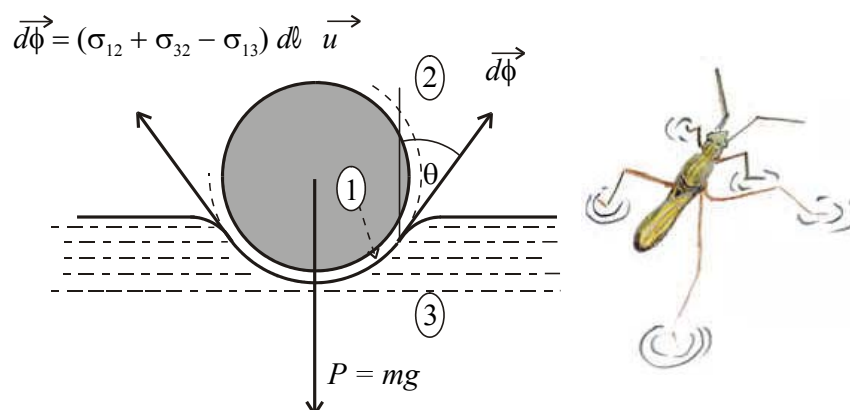


fig. 8.15 : Une aiguille sur l'eau. Un gerris sur une mare.

Les forces qui s'exercent sur l'aiguille sont représentées sur la figure 8.15. La projection verticale de la force de tension superficielle qui s'exerce sur la longueur L est $L(\sigma_{12} + \sigma_{32} - \sigma_{13}) \cos \theta$. Si la longueur de l'aiguille est ℓ , il vient $L = 2\ell$. L'équilibre des forces détermine l'angle θ :

$$(\sigma_{12} + \sigma_{32} - \sigma_{13}) L \cos \theta = mg \quad (8.5)$$

où mg est le poids que doit supporter la tension superficielle. Le poids mg est maximal pour $\cos \theta = 1$.

Le gerris est un insecte dont la dimension est de l'ordre du centimètre. La terminaison de ses six pattes peut être assimilée à un cylindre. Le problème ressemble donc à celui de l'aiguille posée sur l'eau. Un insecte, construit comme le gerris, mais dont les dimensions seraient toutes multipliées par λ , supérieur à l'unité, ne pourrait pas marcher sur l'eau car L serait multiplié par λ , tandis que m serait multiplié par λ^3 . Pour λ de l'ordre de quelques unités il deviendrait alors impossible de trouver la valeur de θ qui satisfierait l'équation 8.5.

8.4.3 La sève des arbres

On peut imaginer plusieurs mécanismes qui permettent de comprendre la montée de la sève dans les plantes.

- Les canaux étant assimilés à des tubes capillaires de diamètre de l'ordre de $2r = 20 \mu\text{m}$ ou plus, la capillarité permet de comprendre des ascensions de l'ordre de $h_c = \frac{2\sigma}{\rho g r} \simeq 1,5 \text{ m}$, pas plus.

- En imaginant des concentrations qui atteignent $[C] = 0,1$ osmoles, on peut comprendre que l'eau du sol soit attiré dans les canaux des végétaux et que la sève monte à des hauteurs de l'ordre de $h_{os} = [C] \frac{RT}{\rho g} \simeq 25 \text{ m}$ sous l'effet de la pression osmotique

- L'observation de mécanismes actifs (dans les sarments de vigne) a montré que la pression radiculaire pouvait atteindre plusieurs atmosphères, ce qui est suffisant pour la montée de la sève de plusieurs fois 10 m (une atmosphère représente 10^5 Pa , c'est la pression qu'exerce une colonne d'eau de 10 m environ). Cependant une telle pression n'est pas observée chez les conifères et la montée de la sève dans les séquoias, à plus de 100 m d'altitude, reste inexplicée par les mécanismes précédents.

La montée de la sève à des hauteurs de 100 m et plus pose deux problèmes distincts qu'il faut bien séparer.

1. Le premier problème est celui de l'existence d'une colonne d'eau de 100 m de haut alors que la pression à sa base n'excède pas la pression atmosphérique. La colonne d'eau n'est donc pas "portée" par sa base mais "accrochée" en son sommet.
2. Le second problème concerne le mouvement de la sève. Pour quelle raison physique, cette colonne dont l'existence pose problème, monte-t-elle lentement vers le sommet des arbres les plus hauts ?

Nous avons répondu à la seconde question au paragraphe 6.2 page 69. C'est donc la première question que nous considérons ici.

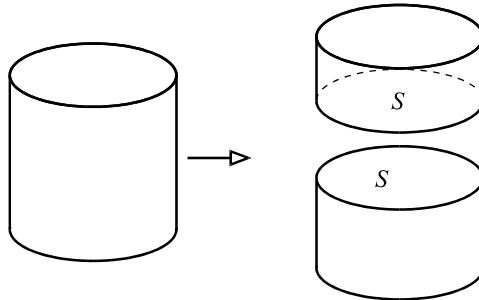


fig. 8.16

La réponse à cette question est directement liée aux forces de tension superficielle. Rompre une colonne de liquide dont l'aire de la section droite est S consiste à faire apparaître deux interfaces liquide-air de section S (voir figure 8.16). Pour cela il faut fournir un travail W donné par la relation 4.2 : $W \geq \Delta F$ où $\Delta F = 2S\sigma$ est la variation d'énergie libre. En admettant que le rayon d'action moléculaire est de l'ordre de $\ell = 100\text{\AA}$, la force, ϕ , à déployer pour casser une colonne d'eau est $\phi\ell \sim 2S\sigma$. Soit, par unité de surface $\frac{\phi}{S} \sim \frac{2\sigma}{\ell} \sim 1,4 \times 10^7 \text{ Pa}$. Ainsi une colonne d'eau résiste à une tension importante : $1,4 \times 10^7 \text{ Pa}$ est la tension en son sommet, d'une colonne d'eau de hauteur 1400 m environ. Ce calcul montre qu'il n'y a pas d'impossibilité mécanique pour qu'une colonne d'eau assure la liaison entre le sol et le haut feuillage, à plusieurs centaines de mètre d'altitude éventuellement. Nous ne prétendons pas pour autant que l'état ainsi réalisée est un état d'équilibre thermodynamique ; en réalité, c'est un état métastable. Une telle situation où la pression est négative ne se réalise pas dans les milieux agités (à l'aval d'une hélice par exemple). Dès que la pression devient inférieure à la pression de vapeur saturante il apparaît des bulles de vapeur d'eau dans l'eau liquide : c'est le phénomène de "*cavitation*".

Considérons maintenant la feuille. Nous pouvons admettre que de l'eau y circule le long de canaux capillaires de rayons r (Il faut admettre que r peut varier suivant le degré hygrométrique de l'air ambiant car les plantes bloquent leur transpiration dans certains cas : la vie ne fait jamais l'économie de mécanismes actifs). En utilisant la loi de Jurin, 8.4, on obtient un ordre de grandeur de r pour que la tension superficielle suffise à tenir la colonne d'eau de 100 m nécessaire pour alimenter les grand séquoia : $r = \frac{2\sigma}{\rho gh} \sim 0,14 \mu\text{m}$.