

# LP 10 – PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX IMPLIQUANT DES FLUIDES

15 février 2018

Quentin MARSAL & Léa LACHAUD

*Quiconque a sondé le fond des choses devine sans peine  
quelle sagesse il y a à rester superficiel.*  
FRIEDRICH NIETZSCHE

## Niveau : L2

## Commentaires du jury

Jusqu'en 2013, le titre était : *Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.*

- **2014** : Le lien avec les potentiels thermodynamiques n'est pas souvent maîtrisé. Il est important de dégager clairement l'origine microscopique de la tension superficielle. Le jury constate que trop souvent les candidats présentent des schémas où la représentation des interactions remet en cause la stabilité mécanique de l'interface. Le jury apprécie les exposés dans lesquels le/la candidat(e) ne se limite pas à la statique.
- **2009, 2010** : La force de tension superficielle est très mal décrite et comprise; cette notion permet pourtant d'interpréter de nombreux résultats de façon simple et concrète. L'étude énergétique de l'interface doit s'appuyer sur une thermodynamique rigoureuse, où les systèmes et transformations étudiés sont définis avec une grande précision.

## Bibliographie

- *Gouttes, bulles, perles et ondes*, **PGDG**
- *Thermodynamique*, **DGLR**
- *Hydrodynamique physique*, **GHP**
- *Capillarité*, poly d'agreg 2016, **P. Lidon**

- La base de la leçon, ne détaille pas toujours les calculs mais donne beaucoup de petits exemples d'application
- Pour la formulation en termes de potentiels et pour la nucléation homogène
- Pour le détail des calculs sur Rayleigh-Taylor et les ondes gravito-capillaires
- Contient toutes les subtilités qui sont le fléau de l'agrégatif : apprenez-le par coeur et c'est vous qui poserez une colle au jury. Pierre Lidon jtm. P.S. : je ne l'ai pas appris par coeur.

## Prérequis

- Potentiels thermodynamiques
- Dynamique des fluides visqueux

## Expériences

- ☞ Film de savon et fil à coudre
- ☞ Petite bulle vs. grosse bulle : who wins ?

## Table des matières

<b>1</b>	<b>La tension superficielle</b>	<b>2</b>
1.1	Interprétation phénoménologique	2
1.2	Origine microscopique	2
1.3	Définition thermodynamique	3
<b>2</b>	<b>Interfaces à l'équilibre</b>	<b>3</b>
2.1	Loi de LAPLACE	4
2.2	Mouillage et loi de YOUNG-DUPRÉ	5
<b>3</b>	<b>Interfaces instables</b>	<b>6</b>
3.1	Un cas statique : la nucléation homogène	6
3.2	Un cas dynamique : l'instabilité de RAYLEIGH-TAYLOR	8

## Introduction

De tout temps les Hommes ont cherché à savoir pourquoi les trombones flottaient sur l'eau.

### I) La tension superficielle

#### I) 1. Interprétation phénoménologique



##### Fil à coudre sur un film de savon

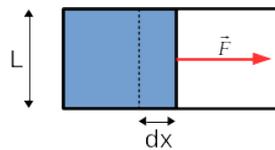
🔗 Nulle part

⌚ 1min

Former un film de savon de part et d'autre d'un fil à coudre accroché à un cadre rigide par ses extrémités. Percer le film avec une aiguille d'un côté du fil à coudre, observer le fil se tendre dans la direction opposée pour minimiser l'aire du film restant.

Cette expérience met en évidence la force qu'exerce le film de savon sur son propre contour : il tire orthogonalement sur chaque portion élémentaire du fil à coudre, qui se tend suivant un arc de cercle de façon à minimiser la surface de la membrane. A l'équilibre, la tension du fil compense exactement la force exercée par la membrane. C'est cette force ramenée à une unité de longueur du fil que nous appellerons tension superficielle.

Il apparaît ainsi que pour étirer une interface entre deux fluides, il faut exercer une force sur son contour qui compense celle qui tend à la faire se rétracter, et donc fournir un travail (c'est pourquoi il est éprouvant de monter une mayonnaise ou de battre des oeufs en neige). Pour exprimer ce travail, considérons le cas simple d'une interface rectangulaire formée par une membrane d'eau savonneuse sur un cadre rigide, dont le côté droit est un barreau cylindrique de longueur  $L$  libre de se déplacer horizontalement. Ainsi chaque portion du contour subit le même déplacement infinitésimal  $dx$  sous l'effet d'une force  $\vec{F}$  qu'exerce un opérateur sur le barreau.



Le travail élémentaire fourni par l'opérateur s'exprime comme :

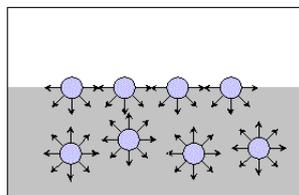
$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = 2\gamma L dx$$

où  $\gamma = \frac{F}{2L}$  est la tension superficielle en  $\text{N.m}^{-1}$  et où le facteur 2 correspond aux deux interfaces air/eau à agrandir.

La tension superficielle est une force linéique, contenue dans le plan de l'interface et dirigée vers le liquide, qui s'exerce dans la direction orthogonale au bord de l'interface.

#### I) 2. Origine microscopique

Si la tension superficielle nous apparaît comme une force linéique à l'échelle macroscopique, son origine microscopique en donne une autre interprétation, celle d'une énergie surfacique. Considérons une interface entre un fluide et le vide. Tandis que les particules intérieures au fluide bénéficient d'interactions attractives stabilisantes de la part de leurs voisines, les particules en surface elles, sont deux fois moins entourées, et donc d'autant plus déstabilisées. La tension superficielle peut être vue comme une mesure de ce défaut énergétique par unité de surface.



La tension superficielle correspond au coût énergétique de formation d'une interface par unité d'aire de cette interface.

Ce modèle microscopique permet de trouver un ordre de grandeur de  $\gamma$  à partir de l'énergie d'interaction d'une particule dans un fluide. Cette énergie correspond à l'énergie de liaison, typiquement  $k_B T_{eb}$  pour un fluide dont la cohésion est assurée par les forces de VAN DER WAALS. L'énergie d'une particule en surface est donc environ  $\frac{k_B T_{eb}}{2}$ . Soit  $a$  la dimension caractéristique d'une particule, on obtient :  $\gamma = \frac{k_B T_{eb}}{2a^2}$ . Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $\gamma$  à température ambiante pour quelques fluides usuels. Notons que sa valeur est d'autant plus grande que le liquide est cohésif, c'est pourquoi l'eau (qui possède des liaisons hydrogène) et le mercure (métal liquide) ont de grandes tensions superficielles. C'est la raison pour laquelle des bulles d'eau pure sont impossibles à former, et qu'il faut ajouter du savon pour abaisser le coût énergétique de la formation d'interfaces avec l'air.

Fluide	Huile	Eau	Mercure	Eau savonneuse
$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )	20	72	485	25

Remarquons que la tension superficielle d'une interface entre deux fluides dépend naturellement de la nature de ces fluides. Le tableau précédent répertorie des mesures de  $\gamma$  pour des interfaces fluide/vide.

## I) 3. Définition thermodynamique

Reprenons l'expression du travail élémentaire trouvée en 1.1 pour une unique interface (le facteur 2 disparaît) :  $\delta W = \gamma L dx$ . En mettant  $L dx$  sous la forme d'un accroissement d'aire  $d\mathcal{A}$ , on peut réécrire :  $\delta W = \gamma d\mathcal{A}$ .

Considérons le système thermodynamique constitué par un fluide immergé dans un autre fluide avec lequel il n'est pas miscible. Pour augmenter infinitésimalement de  $d\mathcal{A}$  l'aire du système, il faut lui fournir le travail  $\delta W = \gamma d\mathcal{A}$ . On retrouve ainsi le fait que  $\gamma$  est une énergie par unité de surface. En interprétant  $\mathcal{A}$  comme une nouvelle variable interne<sup>1</sup> du système et  $\gamma$  comme sa variable intensive conjuguée, on peut réécrire la première identité thermodynamique en rajoutant un terme dû à l'énergie de surface :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \gamma d\mathcal{A}$$

On en déduit une définition thermodynamique de la tension superficielle :

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,V,N}$$

De manière équivalente,  $\gamma$  s'exprime comme une dérivée partielle de l'énergie libre, de l'enthalpie l'enthalpie ou de l'enthalpie libre selon qu'on contrôle la température du système, sa pression ou les deux :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T,V,N} \quad \text{ou} \quad \gamma = \left( \frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,P,N} \quad \text{ou} \quad \gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T,P,N}$$

$\gamma$  étant une grandeur positive, quel que soit le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire l'évolution du système – par exemple  $G$  – il s'agit d'une fonction croissante de l'aire  $\mathcal{A}$ . Ceci indique que l'équilibre, qui correspond à un minimum de  $G$ , correspond également à un minimum de  $\mathcal{A}$ . On retrouve ici que minimiser le coût énergétique d'une interface à l'équilibre revient à minimiser l'aire de cette interface.

↓  
*Nous venons de voir que la tension superficielle pouvait être interprétée de manière équivalente comme une force linéique ou une énergie par unité de surface. Nous allons maintenant préciser comment aboutir aux lois fondamentales qui traduisent l'équilibre des interfaces en s'appuyant tantôt sur l'une de ces deux définitions, tantôt sur l'autre selon leur pertinence vis-à-vis du problème étudié.*

## II) Interfaces à l'équilibre

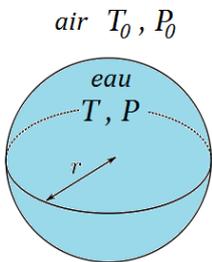
D'après la section précédente, l'équilibre d'une interface peut se traduire par l'écriture de la compensation des forces qui s'y appliquent, mais également par la minimisation du potentiel thermodynamique approprié. Nous allons maintenant nous appuyer sur chacune de ces méthodes pour démontrer deux lois fondamentales en capillarité.

1. Il n'est pas impossible que  $\mathcal{A}$  soit indépendante du volume, **pourvu que la forme du système ne soit pas un paramètre imposé** (pour une sphère, aire et volume ne sont évidemment pas indépendants).

## II) 1. Loi de Laplace

Considérons ici le cas d'une goutte d'eau sphérique en suspension dans l'atmosphère à  $(T_0, P_0)$ , que l'on assimile à un réservoir de température et de pression. On suppose également que l'évaporation de l'eau formant la goutte est négligeable et qu'à ce titre, le système étudié est un système fermé. Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique pertinent est l'enthalpie libre externe :

$$G^* = U - T_0 S + P_0 V$$



À l'équilibre thermodynamique et si l'on néglige les effets de la pesanteur, la pression  $P$  et la température  $T$  à l'intérieur de la goutte sont définies et uniformes. Nous allons adopter pour ce problème une approche énergétique, et écrire que l'équilibre de la goutte correspond à un minimum d'enthalpie libre externe. Nous avons vu que ceci correspond à un minimum de surface, ce qui justifie que l'on prenne une goutte de forme sphérique <sup>a</sup>.

*a.* La forme qui minimise la surface à volume constant est la sphère. Le démontrer aurait pu constituer un magnifique exercice de minimisation de fonctionnelle, malheureusement c'est beaucoup trop compliqué si l'on ne suppose pas de symétrie supplémentaire.

Au cours d'une évolution infinitésimale de la taille de la goutte, on a d'après l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV + \gamma d\mathcal{A}$$

En reportant cette expression dans la définition du potentiel, on tire :

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV + \gamma d\mathcal{A}$$

Or  $dV$  et  $d\mathcal{A}$  ne sont pas indépendants pour une sphère :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad \text{et} \quad d\mathcal{A} = 8\pi r dr$$

d'où :

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0 - \frac{2\gamma}{R})4\pi r^2 dr = 0$$

L'équilibre mécanique entre la goutte et l'atmosphère impose donc que :

$$P = P_0 + \frac{2\gamma}{r}$$

Ce résultat est connu sous le nom de **loi de Laplace**. Celle-ci stipule que la tension superficielle introduit un gradient de pression de part et d'autre de toute interface sphérique, et se généralise au cas d'une interface quelconque sous la forme :

$$P_{int} = P_{ext} + \gamma C$$

où  $C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$  représente la courbure de l'interface.

### Ordre de grandeur :

- Pour une goutte d'aérosol :  $r \simeq 1\mu\text{m} \rightarrow \Delta P \simeq 3 \text{ bar}$
- Pour une bulle de savon :  $r \simeq 1\text{cm} \rightarrow \Delta P \simeq 0,1 \text{ mbar}$

Remarquons que la surpression est d'autant plus grande que le rayon de courbure est faible. Ainsi, une petite bulle d'air contient de l'air à pression plus élevée qu'une bulle plus grande, c'est ce qui peut être mis en évidence avec l'expérience suivante.



### Mise en évidence de la loi de Laplace

⌚ 3 min

☉ Fascicule de TP

Connecter deux tuyaux souples à l'aide d'une poire à pipeter et d'un robinet. Avec du liquide savonneux, former deux bulles de taille différentes aux deux extrémités libres des tuyaux. Ouvrir le robinet communiquant et observer que la petite bulle se vide dans la grande.

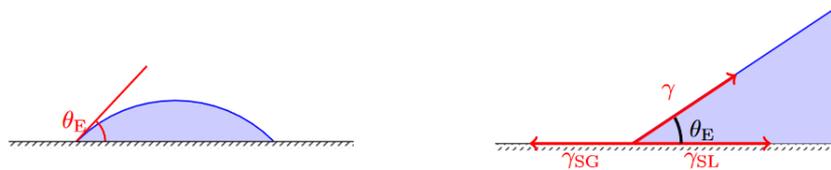
**Remarques :**

- On aurait pu prévoir qualitativement ce résultat en écrivant que les forces de pression, qui tendent à agrandir la bulle de l'intérieur, compensent les forces superficielles qui tendent à rétracter l'interface. Ces forces sont respectivement homogènes à  $\Delta P r^2$  et  $\gamma r$  soit bien  $\Delta P \propto \frac{\gamma}{r}$ .
- Ce phénomène est visible dans bien des systèmes usuels. Par exemple, il est à l'origine de la dégradation des émulsions : dans votre bain ou dans votre café, les petites bulles disparaissent progressivement au profit des grandes. Dans l'industrie cosmétique, ce phénomène est appelé « mûrissement d'OSTWALD » et pose des problèmes de stabilité des émulsions. C'est pourquoi les industriels rajoutent des émulsifiants dans les produits, et étudient avec intérêt les méthodes d'homogénéisation des gouttes/bulles pour éviter tout transport diffusif.

## II) 2. Mouillage et loi de Young-Dupré

Dans le cas où trois matériaux sont mis en contact, on a *a priori* formation de trois interfaces, et d'une ligne triple, où concourent ces interfaces. Dans ces conditions, l'augmentation de l'aire d'une des interfaces se fait au détriment des autres, et peut donc être favorisée en fonction des interactions relatives entre les différents types de particules.

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat, solide ou liquide. Prenons le cas d'un substrat solide. On dénombre ainsi trois interfaces : L/G, L/S, et S/G. Chaque interface est le siège d'une force qui tend à déformer la ligne triple afin de réduire son aire.



L'équilibre des forces en projection horizontale permet d'obtenir la loi de YOUNG-DUPRÉ :

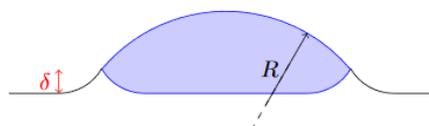
$$\cos(\theta_E) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

L'angle  $\theta_E$  est appelé angle de mouillage. Il dépend des matériaux en contact et de leur texture dans le cas des solides. Il varie de 0 à  $\pi$ . Cet angle permet de distinguer deux régimes de mouillage :

- Pour  $\theta_E > \pi/2$  et  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ , on parle de *mouillage partiel*. L'interface S/L est plus énergétique que l'interface S/G, les petites gouttes ont alors tendance à rester sphériques. Si le fluide utilisé est de l'eau, on parle d'un substrat hydrophobe.
- Pour  $\theta_E < \pi/2$  et  $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ , on parle de *mouillage total*. Pour l'eau, on dira également que le matériau est hydrophile.

**Remarques :**

- L'angle de contact ne dépend pas de la taille de la goutte. Pour les grandes gouttes, la gravité impose une épaisseur maximale mais la forme de la goutte au voisinage de la ligne triple n'est pas modifiée.
- L'état de surface du substrat a une grande influence sur le mouillage par un fluide. En général, la rugosité accentue le caractère -phile ou -phobe d'un matériau.
- Une limitation à cette loi est qu'elle n'est valable que pour des surfaces idéales. Pour une surface non idéale, l'angle de contact n'est pas unique (Hystérésis de la ligne triple).
- Sur le schéma précédent, on a négligé la déformation élastique du substrat si bien que l'interface paraît subir une force vert le haut. En réalité, cette déformation existe et vient compenser la composante normale de la force interfaciale  $\rightarrow \gamma_{LG}$ . Un ordre de grandeur de cette déformation est  $\delta = \frac{\gamma}{E}$  où  $E$  est le module d'YOUNG du substrat solide.



Jusqu'ici, nous avons vu comment traduire l'équilibre des interfaces. Il existe de nombreux problèmes où la tension de surface entre en compétition avec d'autres forces, rendant cet équilibre instable. Nous allons étudier l'apparition et le développement de ces instabilités dans une seconde partie.

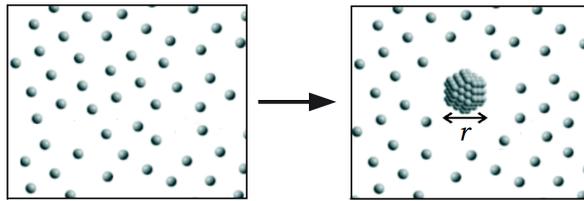
### III) Interfaces instables

#### III) 1. Un cas statique : la nucléation homogène

↪ DGLR p. 617 mais surtout LIDON p.9

Dans de nombreux cas de transitions de phase, l'existence d'états métastables permet d'observer un retard à la transition. On parle par exemple de surfusion lorsque du champagne refroidi sous  $0^\circ$  se solidifie instantanément quand on le verse dans un verre. Dans de nombreux cas, c'est la tension de surface qui est responsable de l'existence de ces phases métastables et donc de ce retard à la transition.

Nous allons étudier ici le phénomène de *nucléation*, qui correspond à la croissance d'un germe provoquée par la perturbation d'un milieu métastable. C'est sur ce principe que fonctionnent les chambres à brouillard : du gaz est refroidi à pression constante sous sa température de liquéfaction, on dit qu'il est rendu métastable en état de surcondensation. Le passage d'une particule chargée suffit alors à amorcer la condensation d'un petit volume de gaz autour d'elle. On appelle nucléation la propagation de cette "onde" de condensation à un volume macroscopique de gaz, la trajectoire de la particule est alors rendue visible par la trainée de gouttes qui se forment dans son sillage. Ce principe a permis des avancées notables en physique des particules et il a valu le prix Nobel de 1927 à son inventeur, le physicien écossais Charles WILSON.



On étudie la formation d'un germe liquide au sein d'une enceinte remplie de gaz métastable. Qualitativement, la variation d'énergie provoquée par la formation du germe contient deux termes :

- un terme volumique, qui traduit la différence d'énergie de cohésion entre le liquide et le gaz, et qui sera favorable à la nucléation si l'on se place dans le domaine de stabilité du liquide
- un terme surfacique, qui traduit le coût de création d'une interface, toujours défavorable. On voit dès lors que l'énergie ne sera abaissée que si le germe est suffisamment gros pour que le terme volumique domine le terme surfacique. Nous allons déterminer le rayon critique correspondant  $r_c$  au-delà duquel la nucléation peut avoir lieu (pourvu qu'on se trouve dans le domaine de stabilité du liquide  $T < T_{cond}$ ).

Considérons le système thermodynamique constitué par le germe liquide en suspension dans le gaz homogène assimilé à un gaz parfait, ainsi qu'à un réservoir de température  $T_0$ , de pression  $P_0$  et de potentiel chimique  $\mu_0 = \mu_g$ . Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique approprié est le grand potentiel :

$$\begin{aligned}\Omega^* &= U - T_0 S + P_0 V - \mu_g n_\ell \\ d\Omega^* &= (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu_\ell - \mu_g) dn_\ell + \gamma dA\end{aligned}$$

Supposons de plus que les équilibres thermique et mécanique s'établissent suffisamment vite devant l'équilibre osmotique pour considérer qu'à tout instant, le germe a la forme d'une sphère de rayon  $r$  à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$ . Ceci implique de négliger la surpression de Laplace dans la goutte, c'est-à-dire de considérer un germe assez grand. Le système est donc dans un état de quasi-équilibre où la seule variable interne est  $n_\ell$  (puisque'il est sphérique, l'aire  $A$  n'est pas indépendante de  $n_\ell$ ). Sa variation se réduit à :

$$d\Omega^* = (\mu_\ell - \mu_g) dn_\ell + \gamma dA$$

Plutôt que de seulement déterminer le sens de l'évolution en écrivant la condition d'équilibre  $d\Omega^* < 0$ , nous allons évaluer la hauteur de la barrière énergétique à franchir pour que la condensation ait lieu. Pour cela, on intègre  $d\Omega^*$  entre

un état de référence sans goutte ( $n_\ell = 0, \mathcal{A} = 0$ ) et un état où la goutte contient un nombre de moles  $n$  quelconque, définissant une sphère d'aire  $\mathcal{A}$  :

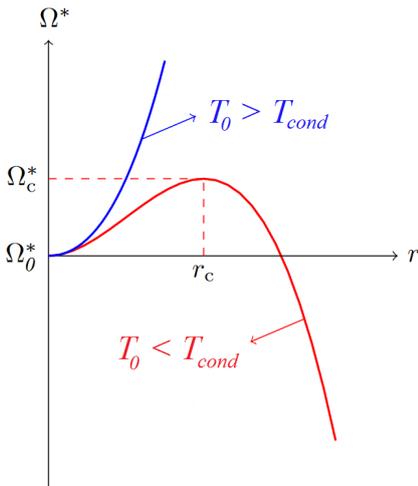
$$\Omega^* - \Omega_0^* = (\mu_\ell - \mu_g)n_\ell + \gamma\mathcal{A}$$

Rappelons que dans cette équation, les potentiels chimiques  $\mu_\ell$  et  $\mu_g$  sont tous deux pris en  $(T_0, P_0)$  car on a négligé la surpression de Laplace dans la goutte. On peut montrer par un DL à l'ordre 2 de  $\mu_\ell(T_0, P_0 + \frac{2\gamma}{r})$  que cette approximation est légitime pourvu que  $r \gg 2\gamma\chi_T = 3 \times 10^{-11}$  m dans le cas de l'eau<sup>2</sup>. Il reste maintenant à exprimer la différence  $\mu_\ell(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0)$ . En effectuant un nouveau DL en  $P_{sat}(T_0)$  et en utilisant que  $\mu_\ell = \mu_g$  à cette pression, on obtient :

$$\mu_\ell(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0) = (P_0 - P_{sat}(T_0))(v_\ell - v_g) \simeq (P_{sat}(T_0) - P_0)v_g = R(T_0 - T_{cond}(P_0))$$

où l'on a supposé que l'on est loin du point critique et que le gaz est parfait. En écrivant que  $n_\ell = \rho V/M$  et en exprimant  $V$  et  $\mathcal{A}$  en fonction de  $r$  on obtient :

$$\Omega^*(r) = \Omega_0^* + \frac{4\pi\rho R}{3M}(T_0 - T_{cond})r^3 + \gamma 4\pi r^2$$

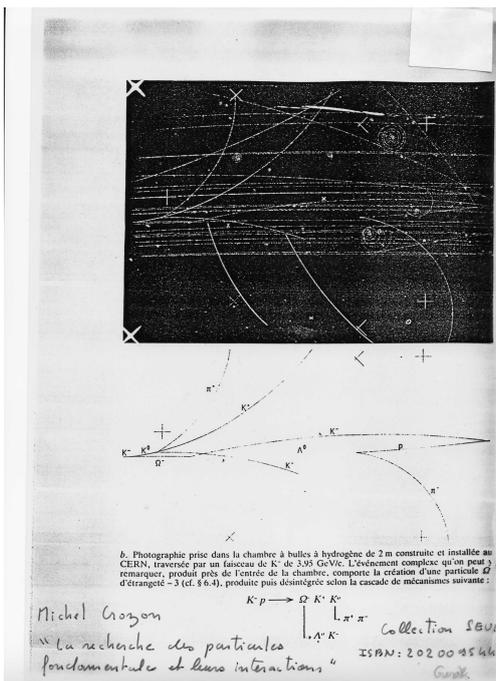


- Si  $T_0 > T_{cond}$  : l'état stable est la phase gazeuse. Le potentiel est une fonction croissante du rayon, ce qui signifie que la croissance du germe est défavorable quelle que soit sa taille : la nucléation est impossible.
- Si  $T_0 < T_{cond}$  : on impose une température inférieure à la température de transition, la phase gazeuse devient métastable : on est dans les conditions d'une chambre à brouillard. Pour que la nucléation ait lieu, il faut que la croissance du germe abaisse le potentiel. Or  $\Omega^*(r)$  n'est décroissante que si  $r > r_c$ . La nucléation a donc lieu au dessus de  $r_c$ .

$$r_c = \frac{2\gamma M}{\rho R(T_{cond} - T_0)}$$

**Ordre de grandeur :**

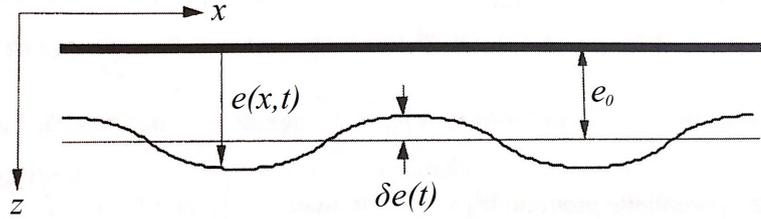
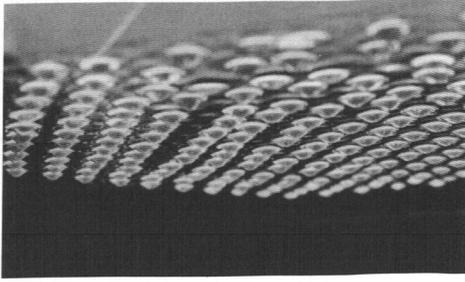
La plupart des chambres à brouillard utilisaient de l'éthanol :  $\rho = 789 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $T_{cond}(P_0 = 1\text{bar}) = 78^\circ$ . A  $T_0 = -50^\circ$ ,  $\gamma \simeq 30 \text{ mN.m}^{-1}$ . On obtient :  $r_c \simeq 3\text{nm}$ . Avec un seuil aussi bas, on comprend aisément que les chambres à brouillard fonctionnent. D'autre part :  $\Delta\Omega_c^* \simeq 20 \text{ eV/particule}$ . Un muon cosmique d'énergie 1 GeV fournit largement assez d'énergie pour amorcer la nucléation lors de son passage.



← Ceci est une image tirée de la banque de documents, il s'agit d'une photo d'une chambre à bulles où se dessinent les trajectoires de kaons (particule cosmique composée de quarks et d'anti-quarks, easy) avec en dessous leur interprétation physique. Les chambres à bulles sont le parfait symétrique des chambres à brouillard : les trajectoires sont matérialisées par des traînées de bulles qui se forment par nucléation dans un liquide surchauffé (il s'agit cette fois d'un retard à l'ébullition). Mais la nucléation est à l'origine d'une multitude d'autres phénomènes bien plus communs (au passage, y a pas plus commun qu'un muon cosmique qui atterrit sur Terre puisque ça a lieu une fois par minute et par centimètre carré, MAIS BON) comme la neige, qui ne peut se former dans l'atmosphère que s'il existe des sites de nucléation permettant aux cristaux de germer. Par ailleurs, on peut se demander s'il est possible d'observer un retard au niveau d'une transition "dans les deux sens", autrement dit : puisqu'on observe de l'eau liquide sous 0°, est-il possible de préserver un glaçon au dessus de 0° ? Eh bien non, et la réponse est une fois de plus : à cause de la tension de surface ! Car pour l'eau comme pour la plupart des liquides :  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ , c'est-à-dire que l'interface glace/air est plus énergétique que l'interface glace/eau. L'eau est plus mouillante que l'air pour le substrat glace. Le seul moyen d'observer un glaçon au dessus de 0° est de l'emballer dans un matériau de faible tension de surface, qui soit plus mouillant que l'eau. Sur ce principe, certaines huiles sont utilisées comme anti-salissure ou anti-graffiti car elles permettent d'abaisser l'énergie de surface des murs, et de les rendre moins "demandeurs" d'impuretés.

2. Merveilleusement fait dans le poly de P. Lidon.

### III) 2. Un cas dynamique : l'instabilité de Rayleigh-Taylor



L'instabilité de RAYLEIGH-TAYLOR se développe quand une mince couche de fluide visqueux est déposée sous un substrat solide, le tout étant soumis à la gravité. Elle peut être observée sur la paroi intérieure haute d'un réfrigérateur ou sous le couvercle d'une casserole. Qualitativement, on comprend aisément que qu'une instabilité résulte de la compétition entre la gravité, qui tend à déformer les gouttes vers le bas à volume constant, et la tension de surface qui tend à minimiser la courbure des gouttes en aplissant le film. Pour simplifier, on suppose le problème invariant selon la direction  $Oy$  et on étudie le développement d'une perturbation sinusoidale de la forme :

$$e(x,t) = e_0 + \delta e(t) \cos(qx) \quad \text{avec} \quad q = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1)$$

#### 1. Analyse statique :

Soit une portion de film de dimension  $\lambda$  suivant  $Ox$  et  $\ell_y$  suivant  $Oy$ . La variation d'énergie associée à une perturbation à la surface de ce volume vaut :

$$\Delta E = \underbrace{- \int_0^\lambda \int_0^{e(x,t)} \rho g z \ell_y dx dz}_{\Delta E_{\text{pesanteur}}} + \underbrace{\int_0^\lambda \int_0^{e_0} \rho g z \ell_y dx dz}_{\Delta E_{\text{pesanteur}}} + \underbrace{\int_0^\lambda \gamma \ell_y (ds - dx)}_{\Delta E_{\text{surface}}}$$

En supposant des petites perturbations  $\frac{\partial e}{\partial x} \ll 1$ , on peut écrire  $ds = \sqrt{dx^2 + dz^2} \simeq dx \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial e}{\partial x}\right)^2\right)$ . Ainsi :

$$\Delta E = - \int_0^\lambda \rho g \ell_y \left( \frac{e(x,t)^2}{2} - \frac{e_0^2}{2} \right) dx + \int_0^\lambda \frac{\gamma}{2} \left( \frac{\partial e}{\partial x} \right)^2 \ell_y dx$$

Puis, en remplaçant  $e(x,t)$  par son expression (1) :

$$\Delta E = \frac{\gamma \lambda \ell_y}{4} \left( q^2 - \frac{\rho g}{\gamma} \right) \delta e^2$$

Les instabilités ne se développent que si  $\Delta E < 0$ , soit  $q^2 < \frac{\rho g}{\gamma}$  ou encore  $\lambda > 2\pi \ell_c$  avec  $\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  la longueur capillaire.

Ce raisonnement montre que la formation de gouttes devient stabilisante à partir d'une certaine longueur d'onde. Du moment que  $\lambda > 2\pi \ell_c$ , il y a donc une infinités de modes possibles. Mais alors quelle forme les gouttes vont-elles effectivement prendre ? Pour le savoir, nous devons réaliser une analyse dynamique pour trouver le mode prépondérant.

#### 2. Analyse dynamique :

Ce problème peut-être traité dans le cadre de l'approximation de lubrification (vitesses verticales négligeables comparées aux vitesses horizontales, faible  $Re$ ). Sous ces hypothèses, l'équation de NAVIER-STOKES s'intègre pour nous donner le champ de vitesse puis le débit volumique horizontal en fonction des forces volumiques qui s'exercent sur le fluide :

$$Q(x,t) = -\frac{1}{3\eta} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) e^3(x,t)$$

D'autre part, la conservation du volume s'écrit :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = 0$$

On en déduit :

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{1}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left( e^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0 \quad (2)$$

Or la pression dans le fluide s'écrit :  $p(z) = p^\circ + \rho g(z - e_0) + \gamma/R$ . Or on a négligé le gradient de pression hydrostatique, si bien que la pression est uniforme dans le fluide égale à celle de la surface :  $p(z) = p(z = e) = p^\circ + \rho g(e - e_0) + \gamma/R$ . En exprimant le rayon de courbure avec  $\frac{1}{R} = -\frac{\partial^2 e}{\partial x^2}$ , on obtient :

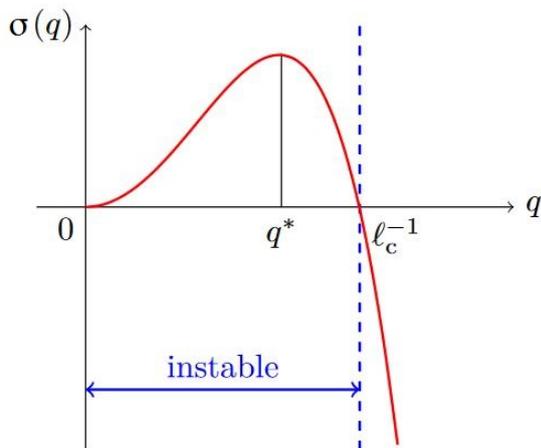
$$p = p^\circ + \rho g(e - e_0) - \gamma \frac{\partial^2 e}{\partial x^2}$$

En réinjectant dans (2) et en utilisant que  $e(x,t) = e_0 + \delta e \cos(qx)$  on obtient finalement l'équation différentielle :

$$\frac{d\delta e}{dt} = \delta e \frac{e_0^3}{3\eta} q^2 (\rho g - \gamma q^2)$$

On recherche des solutions divergentes avec un taux de croissance  $\sigma$  :  $\delta e(t) = \delta e_0 e^{\sigma t}$ . La relation de dispersion est alors :

$$\sigma(q) = \frac{e_0^3}{3\eta} q^2 (\rho g - \gamma q^2) \quad (3)$$



- pour  $q > 1/\lambda_c$ , on a  $\sigma < 0$ . Cela signifie que les modes correspondants sont amortis, les gouttes ne se forment pas : on retrouve le résultat de l'analyse statique.
- pour  $q < 1/\lambda_c$ ,  $\sigma$  admet un maximum qui correspond au mode de plus fort taux de croissance : c'est celui-ci qui se forme le plus vite. En pratique, c'est ce mode cinétiquement sélectionné qui s'instaure au détriment de tous les autres. Ce mode est obtenu pour :

$$q^* = \frac{1}{\sqrt{2}\ell_c}$$

**Ordre de grandeur :**

Pour des gouttes d'eau dans un frigo ( $T=5^\circ$ ) :  $\gamma(T) = 75 \text{ mN.m}^{-1}$  ;  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$

$$\rightarrow \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g}} = 2,5 \text{ cm}$$

## Conclusion

Ainsi qu'on l'a vu au cours de cette leçon, la création d'une interface n'est pas neutre du point de vue énergétique. Dans de nombreux problèmes, la minimisation de l'énergie de surface permet de traduire l'équilibre entre deux fluides en contact l'un avec l'autre. Nous avons compris en quoi la tension superficielle favorise l'existence de phases métastables, permettant ainsi d'observer des retards à la transition. Lorsqu'elle est en compétition avec d'autres forces qui tendent à déstabiliser la surface, la tension de surface fixe le seuil d'apparition de ces instabilités et régit leur développement. Sur ce principe, on aurait tout aussi bien pu mentionner l'instabilité de RAYLEIGH-PLATEAU ou encore l'effet MARANGONI. D'un point de vue pratique, la tension superficielle revêt une importance particulière dans les industries agro-alimentaire et cosmétique pour comprendre le comportement des mousses et des émulsions.

## Bonus pour encore plus de calcul plaisir : ondes gravito-capillaires

Les ondes gravito-capillaires sont les ondes de surfaces apparaissant à l'interface entre deux fluides. La propagation de ces ondes est régie à la fois par la gravité qui s'oppose aux variations d'altitude de l'interface, et la tension superficielle qui s'oppose à sa courbure. Pour traiter ce problème, on suppose que l'écoulement est celui d'un fluide parfait et est irrotationnel. Il dérive alors d'un potentiel  $\phi(x, z, t)$ . L'application de la formule de BERNOULLI donne alors :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{P}{\rho} + gz = cte$$

avec les conditions aux limites :

$$P(z = z_0(x, t)) = P_0 - \frac{\gamma}{R} = P_0 - \gamma \frac{\partial^2 z_0}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(z = 0) = 0$$

$$v_z(z = z_0) = \frac{\partial y_0}{\partial t}$$

Vu les conditions aux limites, la recherche d'une solution  $\phi$  à l'équation de LAPLACE, aboutit à une forme :

$$\phi = f(x - ct)g(z) = A \exp^{i(kx - \omega t)} ch(kz)$$

En injectant cette forme dans l'équation de Bernoulli dérivée par rapport au temps, on obtient :

$$\left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + g \frac{\partial \phi}{\partial z} - \frac{\gamma}{\rho} \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^2 \partial z} \right)_{z=z_0} = 0 \quad (4)$$

soit, sous forme de relation de dispersion :

$$\omega^2 = \left( gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} \right) \tanh(kh) \quad (5)$$

Cette équation est obtenue sans approximation sur la taille des vagues formées comparée à la profondeur de l'eau. On peut en revanche distinguer plusieurs cas limites.

Pour une grande profondeur (limite  $h \rightarrow \infty$ ), le facteur  $\tanh$  est équivalent à 1. D'où  $c^2 = g/k(1 + k^2 \lambda_c^2)$ . La célérité des ondes gravito-capillaires dépend donc des deux mécanismes, ceux-ci ayant une importance différente selon la longueur d'onde considérée. Les grandes longueurs d'ondes se meuvent en raison de la gravité tandis que la propagation des courtes longueurs d'onde est davantage régie par les effets capillaires. Ceci pouvait être attendu puisqu'à amplitude égale, les grandes longueurs d'ondes font intervenir des courbures de surface beaucoup plus faibles.

À la limite entre les régimes de propagation gravitaire et capillaire, existe une longueur d'onde dont la vitesse de propagation est minimale, donnée par  $\lambda = \frac{\lambda_c}{2\pi}$ .

Enfin dans le cas des eaux peu profondes, le terme en  $\tanh$  n'est plus négligeable est la célérité des ondes tend vers une vitesse finie :  $c = \sqrt{gh}$ . La vitesse de propagation est alors entièrement déterminée par la hauteur d'eau. C'est ce mécanisme qui explique le déferlement des vagues sur les plages : le haut des vagues se propage plus vite que le bas.

## Questions, Remarques, Commentaires, Opinions...