

École Normale Supérieure de Lyon

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2021-2022



Capillarité

Parcours FEADéP - Agrégation de Physique

Benjamin GUISELIN

Version du 13 janvier 2022

Dans ce document, les remarques seront notées à l'aide d'un trait vertical noir, les propriétés importantes à l'aide d'un trait vertical rouge, et les exemples à l'aide d'un trait vertical vert. De plus, les vecteurs seront notés en gras.

Les Réf. [1-3] sont les incontournables pour aborder les notions de capillarité et compléter ce cours. Les Réf. [4, 5] sont également d'intéressants compléments pour pousser encore davantage la compréhension microscopique des phénomènes capillaires sans calculs.

Table des matières

1	Aspects statiques de la capillarité	5
1.1	Définition de la tension de surface	5
1.1.1	Définition thermodynamique de la tension de surface	5
1.1.2	Description thermodynamique d'une interface	6
1.1.3	Interprétation microscopique de la tension de surface	8
1.1.4	Facteurs d'influence de la tension de surface	9
1.1.5	Force capillaire	13
1.2	Conséquences de la tension de surface	15
1.2.1	Analyse thermodynamique	15
1.2.2	Loi de Laplace	17
1.2.3	Applications de la loi de Laplace	19
1.2.4	Métastabilité et théorie de la nucléation homogène	23
1.3	Loi de Young-Dupré et mouillage	28
1.3.1	Loi de Young-Dupré le long de la ligne triple	28
1.3.2	Mouillage et paramètre d'étalement	30
1.3.3	Applications des phénomènes de mouillage	31
1.3.4	Théorie de la nucléation hétérogène	35
1.3.5	Condensation capillaire	37
1.4	Tension de surface et pesanteur	38
1.4.1	Nombre de Bond et longueur capillaire	38
1.4.2	Ascension capillaire : loi de Jurin	40
1.4.3	Forme des gouttes posées	41
1.4.4	Déformation de la surface libre par la présence de parois solides	44
1.5	Théorie de Landau-Ginzburg de la tension de surface	46
1.5.1	Rappels sur la théorie de Landau	46
1.5.2	Calcul de la tension de surface par la méthode des instantons	49
2	Aspects dynamiques de la capillarité	53
2.1	Dynamique de la ligne triple	53
2.1.1	Hystérésis de mouillage	53
2.1.2	Angle de mouillage dynamique	54
2.2	Écoulements viscocapillaires	54
2.2.1	Approximation de lubrification	54
2.2.2	Dynamique d'imprégnation et loi de Washburn	57
2.2.3	Effet Marangoni	60
2.2.4	Instabilité de Saffman-Taylor	64
2.3	Écoulements gravito-capillaires	72
2.3.1	Ondes gravito-capillaires	73
2.3.2	Instabilité de Rayleigh-Taylor	80
2.4	Instabilité de Rayleigh-Plateau	85
2.4.1	Description qualitative	85
2.4.2	Description quantitative	87
	Bibliographie	91

1 Aspects statiques de la capillarité

Remarque générale concernant les phénomènes liés à la tension de surface

La capillarité repose en grande partie sur des bilans d'« énergie » (plus précisément de potentiel thermodynamique) ou de forces. Il faut donc faire extrêmement attention à bien préciser le système considéré et les conditions dans lesquelles ce dernier évolue, sous peine de raconter n'importe quoi.

1.1 Définition de la tension de surface

1.1.1 Définition thermodynamique de la tension de surface

Considérons pour commencer une expérience que tout le monde a déjà réalisée¹. Prenons une solution aqueuse, typiquement de l'eau ou du vinaigre, et ajoutons une phase non miscible avec l'eau, telle que l'huile. En ajoutant peu d'huile, on constate que l'huile forme des gouttes sphériques à la surface de la phase aqueuse. Cependant, si on continue à ajouter de l'huile, on finit par observer deux phases superposées, avec l'huile moins dense qui surnage au-dessus de la phase aqueuse. On peut alors utiliser un agitateur pour mélanger les deux phases², et avec un peu d'endurance, on peut observer une suspension de gouttes d'huile dans la phase aqueuse : on a formé une émulsion. De cette petite expérience, on tire qu'il existe **un coût énergétique à la création d'une interface entre deux fluides**. Cette pénalité énergétique est **d'autant plus importante que la surface de l'interface à créer augmente**. En effet, lorsqu'on fait une émulsion, il faut mélanger d'autant plus longtemps, et apporter davantage d'énergie quand la quantité d'huile à émulsionner augmente, autrement dit quand il faut créer plus de gouttelettes de la phase huileuse dans la phase aqueuse.

Travail réversible de création d'une interface

On introduit alors le travail $\delta W_s^{\text{rév}}$ qu'un opérateur extérieur doit fournir pour augmenter la surface d'une interface entre deux phases α et β (dont l'une au moins est solide ou liquide) d'une quantité infinitésimale $d\Sigma$ de manière réversible [1] :

$$\delta W_s^{\text{rév}} = \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma, \quad (1.1)$$

où $\gamma_{\alpha\beta} > 0$ est un coefficient positif, homogène à une **énergie par unité de surface** et s'exprimant en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ou en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, appelé **tension de surface**, et qui dépend a priori **des deux surfaces en contact**.

En appliquant le premier principe de la thermodynamique au système constitué des deux phases α et β et de la surface de contact pour une évolution infinitésimale réversible sans mouvement macroscopique, on obtient alors

$$dU = \delta Q^{\text{rév}} + \delta W_P^{\text{rév}} + \delta W_c^{\text{rév}} + \delta W_s^{\text{rév}}, \quad (1.2)$$

où $\delta W_P^{\text{rév}}$ désigne le travail réversible des forces de pression, $\delta Q^{\text{rév}}$ le transfert thermique réversible, et $\delta W_c^{\text{rév}}$ le travail chimique réversible associé à une variation de la quantité de matière dans le milieu. En utilisant les expressions connues de toutes ces quantités [2], on obtient la première identité

1. Voir par exemple <https://youtu.be/sVOSxwaVKN8>. Attention cependant que dans ce cas, l'huile est versée rapidement dans l'eau, de sorte que le comportement est hors-équilibre, et il faut prendre des précautions pour en déduire des observations sur ce qu'il se passe proche de l'équilibre.

2. Voir par exemple <https://youtu.be/F5HEDqzWQXE>.

thermodynamique

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma, \quad (1.3)$$

où $U(S, V, \{N_i\})$ désigne l'énergie interne du système complet constitué des deux phases et de l'interface, avec S l'entropie totale du système constitué des deux phases et de la surface de contact, V son volume total et N_i le nombre total d'entités i . Ceci donne alors une définition de la tension de surface en fonction de l'énergie interne :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial U}{\partial \Sigma} \right|_{S, V, N}. \quad (1.4)$$

Cette expression est en réalité peu pratique, car elle est prise à entropie fixée. Il est alors plus commode de réaliser une transformée de Legendre, afin de changer le paramètre de contrôle S pour sa grandeur conjuguée, à savoir la température T . On introduit alors l'énergie libre $F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS$, de sorte que

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma, \quad (1.5)$$

soit

$$\boxed{\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right|_{T, V, N}.} \quad (1.6)$$

De la même manière, on peut vouloir fixer la pression p au lieu du volume V , et on introduit alors l'enthalpie libre $G = F + pV = U - TS + pV$, de sorte que

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma, \quad (1.7)$$

soit

$$\boxed{\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial G}{\partial \Sigma} \right|_{T, p, N}.} \quad (1.8)$$

1.1.2 Description thermodynamique d'une interface

On veut maintenant décrire les propriétés thermodynamiques de la surface. Pour cela, on notera que pour toute grandeur extensive Z [2], on a

$$Z = Z_\alpha + Z_\beta + Z_\Sigma, \quad (1.9)$$

où $Z_{\alpha, \beta}$ désigne la valeur de Z dans le volume de la phase α , β respectivement, et Z_Σ la valeur de Z sur la surface entre les deux phases. En particulier, on notera que $V_\Sigma = 0$. De plus, à l'équilibre thermodynamique, toutes les grandeurs intensives sont égales dans toutes les phases, soit

$$Y_\alpha = Y_\beta = Y_\Sigma \equiv Y, \quad (1.10)$$

pour toute grandeur intensive Y ³.

Du fait de la présence de deux phases dans les problèmes impliquant la tension de surface, les quantités de matière sur la surface peuvent fluctuer à cause des échanges avec les deux phases et avec l'interface. Il est alors commode d'introduire le grand potentiel de la surface $J_\Sigma(T, \Sigma, \{\mu_i\}) = U_\Sigma(S_\Sigma, \Sigma, \{N_i\}) - TS_\Sigma - \sum_i \mu_i N_{i, \Sigma}$ dont la différentielle vaut

$$dJ_\Sigma = dU_\Sigma - TdS_\Sigma - S_\Sigma dT - \sum_i [d\mu_i N_{i, \Sigma} + \mu_i dN_{i, \Sigma}] \quad (1.11)$$

3. Cela n'est vrai en toute rigueur que dans le cas où l'interface entre les deux phases est plane, comme nous le verrons plus loin avec la loi de Laplace. En pratique, si les phases sont macroscopiques, alors cette approximation est correcte.

En utilisant les Éq. (1.3) et (1.9), on obtient

$$\begin{aligned}
dJ_\Sigma &= dU - dU_\alpha - dU_\beta - TdS + TdS_\alpha + TdS_\beta - S_\Sigma dT - \sum_i [N_{i,\Sigma} d\mu_i + \mu_i dN_i - \mu_i dN_{i,\alpha} - \mu_i dN_{i,\beta}], \\
&= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma - TdS_\alpha + pdV_\alpha - \sum_i \mu_i dN_{i,\alpha} - TdS_\beta + pdV_\beta - \sum_i \mu_i dN_{i,\beta} \\
&\quad - TdS + TdS_\alpha + TdS_\beta - S_\Sigma dT - \sum_i [N_{i,\Sigma} d\mu_i + \mu_i dN_i - \mu_i dN_{i,\alpha} - \mu_i dN_{i,\beta}], \\
&= -S_\Sigma dT - \sum_i N_{i,\Sigma} d\mu_i + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma.
\end{aligned} \tag{1.12}$$

Par extensivité du grand potentiel, si on multiplie la surface par un facteur λ alors

$$J_\Sigma(T, \lambda\Sigma, \{\mu_i\}) = \lambda J_\Sigma(T, \Sigma, \{\mu_i\}), \tag{1.13}$$

soit en dérivant par rapport à λ :

$$\Sigma \frac{\partial J_\Sigma}{\partial \Sigma}(T, \lambda\Sigma, \{\mu_i\}) = J_\Sigma(T, \Sigma, \{\mu_i\}). \tag{1.14}$$

En prenant $\lambda = \Sigma_0/\Sigma$ pour Σ_0 une surface quelconque, et en utilisant l'expression de la différentielle de J_Σ , on a

$$J_\Sigma(T, \Sigma, \{\mu_i\}) = \gamma_{\alpha\beta}(T, \Sigma_0, \{\mu_i\})\Sigma = \gamma_{\alpha\beta}(T, \{\mu_i\})\Sigma, \tag{1.15}$$

où on déduit que la tension de surface ne dépend pas de la surface car la surface Σ_0 est arbitraire. En particulier, on note que la tension de surface **est une grandeur intensive** qui dépend de la température et des potentiels chimiques des différentes espèces dans les deux phases et à l'interface (voir plus loin).

Afin de mettre en évidence les dépendances de la tension de surface, on peut établir l'équivalent de la relation de Gibbs-Duhem pour l'interface en utilisant les Éq. (1.12) et (1.15)

$$-S_\Sigma dT - \sum_i N_{i,\Sigma} d\mu_i + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma = \Sigma d\gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma, \tag{1.16}$$

soit

$$d\gamma_{\alpha\beta} = -s_\Sigma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \tag{1.17}$$

où $s_\Sigma = S_\Sigma/\Sigma$ désigne l'entropie surfacique de l'interface, et $\Gamma_i = N_{i,\Sigma}/\Sigma$ la densité surfacique d'entités i adsorbées sur la surface.

On peut finalement remonter à toutes les variables et fonctions d'état de l'interface :

► son énergie libre

$$F_\Sigma = J_\Sigma + \sum_i \mu_i N_{i,\Sigma} = \Sigma \left[\gamma_{\alpha\beta} + \sum_i \mu_i \Gamma_i \right] = \Sigma \left[\gamma_{\alpha\beta} - \sum_i \mu_i \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \mu_i} \Big|_{T, \{\mu_{j \neq i}\}} \right], \tag{1.18}$$

► son entropie

$$S_\Sigma = - \frac{\partial J_\Sigma}{\partial T} \Big|_{\Sigma, \{\mu_i\}} = -\Sigma \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial T} \Big|_{\{\mu_i\}}, \tag{1.19}$$

► son énergie interne

$$U_\Sigma = F_\Sigma + TS_\Sigma = \Sigma \left[\gamma_{\alpha\beta} - T \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial T} \Big|_{\{\mu_i\}} - \sum_i \mu_i \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \mu_i} \Big|_{T, \{\mu_{j \neq i}\}} \right]. \tag{1.20}$$

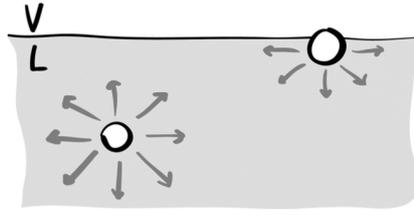


FIGURE 1.1 – Illustration des forces de cohésion attractives s'exerçant sur une molécule dans le volume d'un liquide, et à la surface de contact avec de la vapeur. Illustration issue de la Ref. [4].

Terminons par mentionner que la règle des phases de Gibbs indique que le système présente $n_c + 2 - 2 = n_c$ degrés de liberté intensifs, où nous avons tenu compte du nombre de phases 2, et où nous avons introduit le nombre n_c de constituants. Or, la tension de surface dépend à priori de $n_c + 1$ paramètres intensifs, à savoir les n_c potentiels chimiques et la température. La règle de Gibbs indique donc qu'il existe une relation entre les potentiels chimiques à l'équilibre thermodynamique, ou encore qu'ils ne sont pas tous indépendants. Cela a son importance quand on doit calculer les dérivées de la tension de surface par rapport aux potentiels chimiques. Par exemple, si on suppose qu'on peut exprimer μ_1 en fonction de tous les autres, alors

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \mu_1} \right|_{T, \{\mu_{j \neq 1}\}} = 0, \quad (1.21)$$

car μ_1 ne peut varier indépendamment des autres.

1.1.3 Interprétation microscopique de la tension de surface

Nous avons mentionné précédemment qu'il y avait un coût énergétique à la création d'une interface. Dans ce paragraphe, nous rationalisons cette assertion à partir d'une approche microscopique, en nous focalisant sur les interactions entre constituants moléculaires. Pour simplifier, nous considérons le cas d'un liquide au contact d'un gaz. Les liquides sont caractérisés par l'existence de forces attractives entre molécules qui permettent d'assurer leur cohésion, contrairement aux phases gazeuses. Ainsi, une molécule proche de la surface liquide-gaz a deux fois moins d'interactions attractives qu'une molécule dans le volume du liquide en moyenne, et a donc une énergie plus faible en valeur absolue que les molécules dans le volume. En effet, la vapeur au-dessus du liquide étant nettement moins dense que le liquide, la contribution des interactions avec les molécules de la vapeur est négligeable devant celle due aux molécules voisines dans la phase liquide. Or l'énergie de cohésion d'une molécule est de l'ordre de $k_B T_e$, où T_e désigne la température d'ébullition⁴. En effet, pour cette température, l'agitation thermique compense l'énergie de cohésion permettant aux molécules du liquide de s'échapper vers la phase gazeuse. Ainsi, l'énergie perdue par molécule au voisinage de la surface est $\Delta U \simeq k_B T_e / 2$, ce qui nous permet d'obtenir une estimation de la tension de surface à l'interface liquide-vapeur :

$$\gamma_{lg} \simeq \frac{k_B T_e}{2a^2}, \quad (1.22)$$

où a désigne la taille typique d'une molécule. On peut alors faire plusieurs remarques à partir de l'équation précédente :

- ▶ on observe que dans le cas d'une interface entre un liquide et un gaz, la tension de surface dépend essentiellement de la nature de la phase liquide, et non de la constitution de la phase vapeur (tout du moins dans le régime de basses pressions),
- ▶ un liquide d'autant plus cohésif aura une grande tension de surface.

On donne les ordres de grandeur de la tension de surface de quelques liquides au contact de l'air à température ambiante (voir plus loin), ainsi que l'estimation obtenue à partir de l'équation précédente, voir Tab. 1.1. L'accord entre le modèle microscopique très rudimentaire et les valeurs tabulées est très bon.

4. On pourrait également introduire la chaleur latente de vaporisation [6].

Liquide	cyclohexane	eau	mercure
Valeur tabulée à 20 °C ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	25	72	436
Estimation par l'Éq. (1.22)	27	64	434
	($a = 3 \text{ \AA}$, $T_e = 81 \text{ °C}$)	($a = 2 \text{ \AA}$, $T_e = 100 \text{ °C}$)	($a = 1 \text{ \AA}$, $T_e = 356 \text{ °C}$)

TABLE 1.1 – Tensions de surface pour différents liquides à 20 °C avec l'air. Le cyclohexane (interactions de type van der Waals) est moins cohésif que l'eau (du fait des liaisons hydrogène), lui même que le mercure (du fait des liaisons métalliques), expliquant l'évolution de la tension de surface. La variation de la taille des molécules permet également de rendre compte de certaines évolutions de la tension de surface.

Même si nous avons été capables de rationaliser les valeurs expérimentales de la tension superficielle à partir d'un modèle microscopique, il faut garder en tête que la tension de surface est avant tout un paramètre thermodynamique macroscopique.

1.1.4 Facteurs d'influence de la tension de surface

Dans cette section, nous mettons en évidence quelques paramètres dont dépend la tension de surface.

Influence de la température

Come tout paramètre thermodynamique, on s'attend à ce que la tension de surface dépende de la température. Pour obtenir sa dépendance en la température, on utilise l'Éq. (1.17) qui montre que

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial T} \right|_{\{\mu_i\}} = -s_{\Sigma}. \quad (1.23)$$

On peut alors se convaincre que **la tension de surface diminue quand la température augmente**, car on s'attend à ce que $s_{\Sigma} = S_{\Sigma}/\Sigma$ soit positive. En effet, $S_{\Sigma} = S - S_{\alpha} - S_{\beta}$ représente l'excès d'entropie du système constitué des deux phases α et β et de l'interface par rapport à celui constitué des deux phases macroscopiques α et β à l'infini l'une de l'autre. Le fait de rajouter une interface permet aux deux phases d'accéder à davantage de micro-états pour un macro-état donné (du fait par exemple des échanges de matière entre les différentes phases), et donc augmente le manque d'information sur le système.

On pourrait également procéder à partir des relations de Maxwell. À partir de l'Éq. (1.5), on tire que

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial T} \right|_{V, \{N_i\}} = - \left. \frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right|_{V, \{N_i\}}, \quad (1.24)$$

où S désigne l'entropie totale du système constitué des deux phases α et β et de l'interface. Quand la surface augmente, et en utilisant l'interprétation de l'entropie dans la théorie de l'information, on obtient que le nombre de micro-états accessibles pour un macro-état donné augmente, de sorte que le manque d'information sur le système augmente, ou encore que l'entropie augmente avec Σ .

On peut également retrouver ce résultat à partir de notre modèle microscopique précédent. Si la température augmente, l'énergie à fournir pour compenser la force de cohésion s'exerçant sur une molécule à l'interface diminue du fait d'une plus grande énergie d'agitation thermique. Ainsi, le même raisonnement que celui de la section précédente amène à une dépendance affine de la température,

$$\gamma_{\alpha\beta}(T) = \frac{k_B(T_e - T)}{2a^2}. \quad (1.25)$$

En pratique, la tension de surface ne varie pas de façon affine, sa dépendance est plus complexe, mais elle diminue bien quand la température augmente. Pour des variations modérées de température

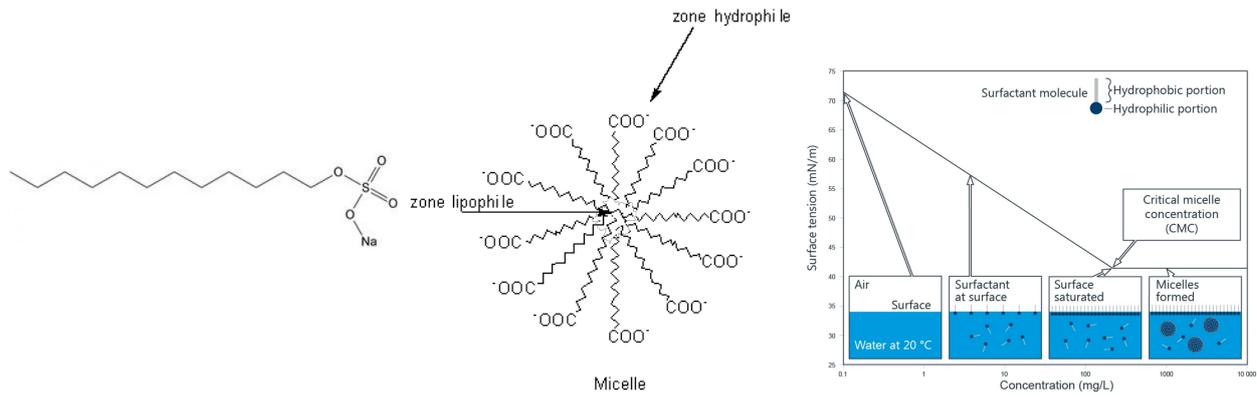


FIGURE 1.2 – Exemple de surfactant anionique, le laurylsulfate de sodium ou SDS (Sodium Dodecyl-Sulfate en anglais). Exemple de micelle formée par des molécules de savon dans l'eau. Toutes les têtes polaires sont dirigées vers l'extérieur afin de minimiser leur énergie au contact des molécules d'eau, tandis que les chaînes aliphatiques sont toutes regroupées à l'intérieur. Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en surfactants libres en solution.

cependant, un modèle affine est acceptable avec une pente comprise entre 10^{-2} K^{-1} et 10^{-1} K^{-1} [3]. Par ailleurs, on note que notre modèle microscopique conduit à une annulation de γ quand $T = T_e$, c'est-à-dire quand le liquide se transforme en vapeur. En effet, au-delà de la transition, la tension de surface n'est plus définie, car on ne peut plus définir d'interface entre deux gaz, chacun occupant tout le volume disponible.

Présence de surfactants ou tensioactifs

Définition d'un tensioactif

On appelle tensioactif (ou surfactant) toute molécule capable de s'adsorber sur une surface et qui conduit à une diminution de la tension de surface.

Pour simplifier, nous discutons ici le cas des interfaces faisant intervenir une phase aqueuse. Les surfactants sont alors la plupart du temps constitués d'une tête polaire hydrophile (typiquement un ion ou une petite chaîne carbonée comportant des atomes d'oxygène permettant de faire des liaisons hydrogène avec le solvant), et d'une queue hydrophobe (ou lipophile) constituée d'une très longue chaîne aliphatique (carbonée). Si on imagine que les surfactants sont tout d'abord dispersés dans la phase aqueuse, ils vont venir s'adsorber à l'interface avec l'autre phase (phase non aqueuse ou vapeur) en pointant leur tête polaire vers la phase aqueuse car cela a tendance à minimiser l'énergie globale du système⁵. En augmentant la taille de l'interface, davantage de surfactants peuvent venir s'adsorber, ce qui diminue le coût pour créer une interface. Ainsi, on s'attend à ce que **la tension de surface soit une fonction décroissante de la concentration en surfactants**. Attention cependant qu'on ne peut pas diminuer indéfiniment la tension de surface en augmentant la concentration c en surfactants. En effet, si c dépasse la **concentration micellaire critique** (cmc), les surfactants peuvent former des micelles en phase aqueuse ou des micelles inverses dans la phase huileuse, et ne s'adsorbent plus à l'interface, conduisant à une saturation de la courbe $\gamma(c)$. Dans ce cas, la majorité des surfactants forme des micelles, tandis que la concentration en surfactants isolés reste constante et égale à la cmc.

Dans cette interprétation qualitative, on considère que les surfactants sont proches de la surface de sorte qu'ils peuvent s'adsorber instantanément. En pratique, il faut tenir compte de la diffusion des surfactants jusqu'à la surface, ainsi que de la dynamique d'adsorption et de désorption, qui est complexe. Si on attend l'équilibre thermodynamique, alors on obtient un équilibre entre l'adsorption et la désorption, ainsi que la

5. Notre discussion reste très schématique car on ne discute pas l'aspect entropique de l'adsorption, cela sera fait plus loin.

diffusion qui permet d'assurer l'homogénéité de la concentration en surfactants.

Pour décrire quantitativement l'évolution de la tension de surface avec la concentration c en surfactants libres en solution, on utilise l'Éq. (1.17). Pour cela, on suppose qu'il n'y a que deux constituants, à savoir le solvant noté 1 et le soluté (surfactant) noté 2. De plus, d'après la règle des phases de Gibbs, on peut considérer que $\gamma_{\alpha\beta}$ ne dépend que de $\mu_2 = \mu_s$, soit

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \mu_s} \right|_T = -\Gamma_s. \quad (1.26)$$

Si on suppose les phases α et β idéales, alors on sait que le potentiel chimique du surfactant est donné par

$$\mu_s(T, c) = \mu_s^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{c}{c^0} \right), \quad (1.27)$$

où $\mu_s^0(T)$ désigne le potentiel chimique standard, k_B la constante de Boltzmann, et $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient alors

$$\boxed{\frac{c}{k_B T} \left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial c} \right|_T = -\Gamma_s(c),} \quad (1.28)$$

qui est l'**équation d'adsorption de Gibbs** dans le cas des solutions diluées idéales [7]. La dépendance en c de la tension de surface est alors connue dès lors qu'on connaît l'évolution de la concentration surfacique en surfactants en fonction de c .

Pour obtenir la relation entre la concentration surfacique, nous proposons un modèle sur réseau [6]. On suppose que la surface présente des sites avec une densité surfacique Γ_m (ce qui représente la capacité totale de l'interface), correspondant à un nombre total $\Gamma_m \Sigma$ de sites sur la surface. On suppose également que les surfactants se trouvent librement dans une seule phase et peuvent s'adsorber sur la surface. On prendra l'origine des énergies pour un surfactant isolé dans le volume. On négligera les interactions entre surfactants et avec le solvant et on notera $-\varepsilon_0$ l'énergie d'un surfactant adsorbé, avec $\varepsilon_0 > 0$ (stabilisation du surfactant par adsorption). Comme les sites d'adsorption sont indépendants, la fonction de partition grand canonique s'écrit

$$\Xi = \xi^{\Gamma_m \Sigma}, \quad (1.29)$$

où ξ est la fonction de partition d'un seul site. Comme un site ne peut avoir qu'au plus une molécule de surfactant, la fonction de partition grand canonique d'un seul site s'écrit

$$\xi = 1 + e^{-\beta(-\varepsilon_0 - \mu_s)} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu_s)}, \quad (1.30)$$

où $1/\beta = k_B T$. On peut alors obtenir le nombre total d'entités adsorbées :

$$\Gamma_s \Sigma = \Gamma_m \Sigma \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_s} \right|_T \iff \Gamma_s = \Gamma_m \frac{e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu_s)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu_s)}}. \quad (1.31)$$

Finalement, on obtient la fonction $\Gamma_s(c)$, appelée **isotherme de Langmuir**, en utilisant l'Éq. (1.27) :

$$\boxed{\Gamma_s(c) = \Gamma_m \frac{c/c_0(T)}{1 + c/c_0(T)},} \quad (1.32)$$

où $c_0(T) = c^0 e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu_s^0(T))}$. On constate alors que $\Gamma_s(c)$ est une fonction croissante de c qui tend vers 0 (occupation nulle) quand $c \ll c_0(T)$, et qui tend vers Γ_m (occupation maximale) quand $c \gg c_0(T)$. Par ailleurs, lorsque $c \ll c_0(T)$, la concentration surfacique en surfactants est directement proportionnelle à la concentration en surfactants libres dans le volume :

$$\boxed{\Gamma_s(c) \simeq \Gamma_m \frac{c}{c_0(T)}.} \quad (1.33)$$

Cette relation est appelée **l'isotherme de Henry**.

À partir de l'Éq. (1.32), on peut obtenir l'expression de la tension de surface en fonction de c en intégrant l'Éq. (1.28) :

$$\left. \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial c} \right|_T = -\frac{k_B T \Gamma_m}{c + c_0(T)}, \quad (1.34)$$

soit

$$\gamma_{\alpha\beta}(c) = \gamma_0(T) - k_B T \Gamma_m \ln \left(1 + \frac{c}{c_0(T)} \right), \quad (1.35)$$

où $\gamma_0(T)$ désigne la tension de surface d'une interface propre, c'est-à-dire entre deux phases pures ($c = 0$). La relation précédente se réécrit également en fonction de la fraction surfacique Γ_s en surfactants adsorbés :

$$\gamma_{\alpha\beta}(\Gamma_s) = \gamma_0(T) + k_B T \Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma_s}{\Gamma_m} \right). \quad (1.36)$$

En particulier, on note que dans le régime de faible adsorption (isotherme de Henry), $\Gamma_s \ll \Gamma_m$, on trouve une évolution affine de la tension de surface avec la concentration surfacique en surfactants, voir Fig. 1.2. De plus, quand Γ_s se rapproche de Γ_m , l'équation précédente donne une valeur aberrante de la tension de surface, à savoir qu'elle tend vers $-\infty$. En réalité, cela vient du fait que lorsque $\Gamma_s \simeq \Gamma_m$, on a $c \gg c_0(T)$. Or le modèle formulé précédemment néglige la formation de micelles en solution, qui empêche c de croître au-delà de la cmc, et qui impose donc une borne inférieure à la tension de surface.

Il existe une multitude de modèles pour décrire les isothermes de concentration surfacique en surfactants en fonction de celle dans le volume des phases en présence. Cela a pour effet de changer l'expression de $\gamma_{\alpha\beta}(c)$. En pratique, on procède à rebours, en mesurant la courbe d'évolution de la tension de surface en fonction de c afin de remonter à $\Gamma_s(c)$.

On peut obtenir la concentration micellaire critique (cmc) en égalant le potentiel chimique des surfactants seuls en solution à celui d'un surfactant dans une micelle. Dans l'hypothèse des solutions diluées, le potentiel chimique d'un surfactant libre en solution est donné par l'Éq. (1.27) où c est remplacé par la concentration c_s en surfactants libres, tandis que celui d'une micelle est

$$\mu_{\text{mi}}(T, c_{\text{mi}}) = \mu_{\text{mi}}^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{c_{\text{mi}}}{c^0} \right), \quad (1.37)$$

où c_{mi} désigne la concentration en micelles. Par ailleurs, l'enthalpie libre molaire du système s'écrit

$$g(T, c) = \mu_s(T, c_s)c_s + \mu_{\text{mi}}(T, c_{\text{mi}})c_{\text{mi}} = \mu_s(T, c_s)c_s + \mu_{s,\text{mi}}(T, c_{\text{mi}})k c_{\text{mi}}, \quad (1.38)$$

où $\mu_{s,\text{mi}}(T, c_{\text{mi}})$ désigne le potentiel chimique d'un surfactant dans une micelle, et où k désigne le nombre de surfactants par micelle. On obtient donc que

$$\mu_{s,\text{mi}}(T, c_{\text{mi}}) = \frac{\mu_{\text{mi}}(T, c_{\text{mi}})}{k} = \frac{\mu_{\text{mi}}^0(T)}{k} + \frac{k_B T}{k} \ln \left(\frac{c_{s,\text{mi}}}{k c^0} \right), \quad (1.39)$$

où $c_{s,\text{mi}} = k c_{\text{mi}}$ désigne la concentration en surfactants dans des micelles. Finalement, l'égalité des potentiels chimiques permet d'aboutir à

$$c_{s,\text{mi}} = k c^0 \left[\frac{c_s}{c^0} e^{\beta(\mu_s^0(T) - \mu_{\text{mi}}^0(T)/k)} \right]^k. \quad (1.40)$$

Physiquement, le terme $\mu_s^0(T) - \mu_{\text{mi}}^0(T)/k$ correspond à l'enthalpie libre de formation d'une micelle par surfactant, et est positive car cela stabilise les surfactants.

Ainsi, quand la concentration totale c en surfactants croît, $c_{s,\text{mi}}$ croît plus vite que c_s , mais ne peut pas augmenter indéfiniment par conservation du nombre de molécules de surfactant :

$$c_s + c_{s,\text{mi}} = c \iff c_s + k c^0 \left[\frac{c_s}{c^0} e^{\beta(\mu_s^0(T) - \mu_{\text{mi}}^0(T)/k)} \right]^k = c. \quad (1.41)$$

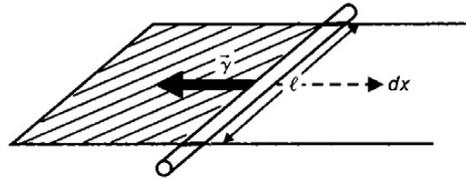


FIGURE 1.3 – Illustration de la force capillaire, schéma issu de la Réf. [1].

On définit alors la concentration micellaire critique comme la concentration en surfactants isolés telle que $c_{s,mi} \simeq c \gg c_s$, de sorte que toute augmentation ultérieure de la concentration c se fait par formation de micelles supplémentaires. On trouve alors

$$\text{cmc} \simeq c^0 e^{-\beta(\mu_s^0(T) - \mu_{mi}^0(T)/k)}. \quad (1.42)$$

1.1.5 Force capillaire

Définition

Au même titre qu'en mécanique, on peut raisonner en termes de forces ou de travaux (énergies potentielles), ici on peut introduire la notion de **force capillaire**, qui est le pendant mécanique de la tension de surface. D'un point de vue dimensionnel, la tension de surface est homogène à une **force par unité de longueur**. On peut en réalité se convaincre qu'il s'agit de la force par unité de longueur s'exerçant parallèlement à l'interface et tendant à la faire rétrécir. Une simple expérience le montre⁶. On considère un cadre métallique comportant au milieu un fil en nylon joignant deux côtés opposés. On plonge le cadre dans une eau savonneuse, puis on perce l'un des films de savon. On observe alors que le fil de nylon se déforme de sorte de minimiser la surface savonneuse restante. On peut alors interpréter le mouvement du fil comme étant causé par l'action d'une **force parallèle à l'interface, et dirigée dans le sens d'une diminution de la surface**.

On peut alors raisonner sur une situation plus schématique, représentée sur la Fig. 1.3. On note $\mathbf{F}_{\text{cap}} = F_{\text{cap}} \mathbf{e}_x$ la force capillaire s'exerçant sur la tige. Pour un déplacement infinitésimal de la tige, son travail vaut

$$\delta W(\mathbf{F}_{\text{cap}}) = \delta W_s^{\text{rév}} = \mathbf{F}_{\text{cap}} \cdot d\mathbf{r} = F_{\text{cap}} dx = 2\gamma_{\alpha\beta} d\Sigma = 2\gamma_{\alpha\beta} b dx, \quad (1.43)$$

où le facteur 2 vient du fait que le film de savon est formé de deux interfaces (une au dessus et une en-dessous), d'où l'on tire

$$F_{\text{cap}} = 2\gamma_{\alpha\beta} b. \quad (1.44)$$

Autrement dit, la tension de surface est proportionnelle à la force capillaire par unité de longueur transverse au mouvement.

En présence d'une seule interface, la force capillaire s'écrit plutôt

$$F_{\text{cap}} = \gamma_{\alpha\beta} b. \quad (1.45)$$

Origine microscopique

Précédemment, nous avons interprété la tension de surface comme une diminution des forces de cohésion s'exerçant sur les molécules à l'interface dans les phases liquide et solide. Le schéma de la Fig. 1.1 semble alors suggérer que la résultante des forces s'exerçant sur l'interface est perpendiculaire à elle, et non pas parallèle.

6. Voir par exemple <https://youtu.be/fH895xcx108>.

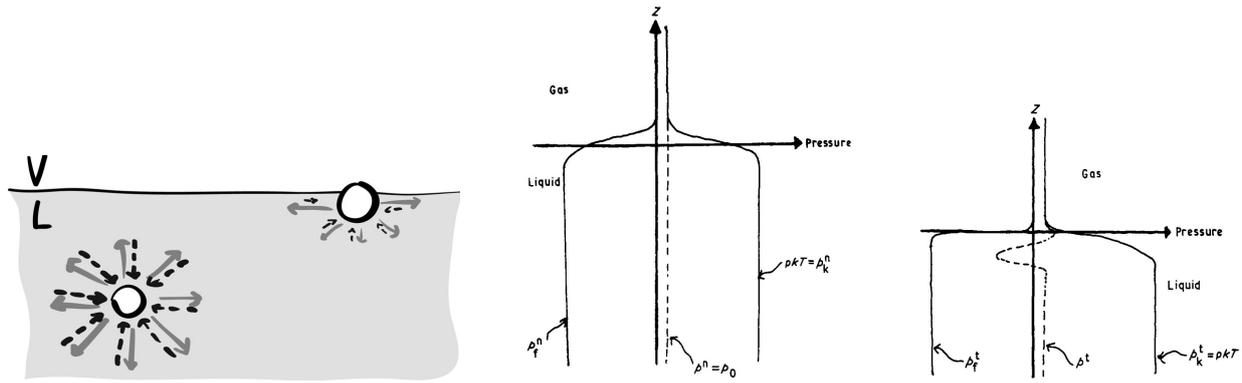


FIGURE 1.4 – Illustration issue de la Réf. [4] des forces attractives (en gris) et répulsives (en tireté noir) s'exerçant sur une molécule dans le volume et à l'interface. Représentation (issue de la Réf. [5]) des contributions cinétique et potentielle des composantes normale et tangentielle de la contrainte en fonction de l'altitude z par rapport à l'interface ($z = 0$).

En réalité, cela vient du fait que nous n'avons précédemment considéré que les forces attractives entre molécules, alors qu'il existe aussi des forces répulsives de courte portée, voir Fig. 1.4 [4]. C'est par exemple ce qu'on observe en présence d'interactions de type van der Waals. Ainsi, à partir de la Fig. 1.1, on en déduit que les molécules à l'interface subissent une force dirigée vers le volume de la phase liquide. Cependant, les molécules ne peuvent pas être accélérées indéfiniment du fait des forces répulsives.

On peut à partir des mêmes concepts expliquer pourquoi la force capillaire se comporte comme une force parallèle à l'interface tendant à la contracter [5]. Pour simplifier, on considère le cas d'une interface entre un liquide et une vapeur. Prenons pour cela une petite section. La contrainte (pression) s'exerçant sur elle est la somme de deux contributions :

$$p = p_k + p_f, \quad (1.46)$$

où p_k désigne la contribution cinétique de la pression, autrement dit l'advection de la quantité de mouvement à travers la section, et p_f la contribution potentielle, correspondant à la valeur moyenne des forces exercées par les molécules d'un côté de la section sur celles de l'autre côté. À priori, il faut définir deux pressions, s'exerçant respectivement sur une section parallèle à l'interface (pression normale au sens usuel du terme)

$$p^n = p_k^n + p_f^n, \quad (1.47)$$

et sur une section perpendiculaire à la surface (composante tangentielle du tenseur des contraintes, on parle de pression tangentielle)

$$p^t = p_k^t + p_f^t. \quad (1.48)$$

La contribution cinétique est $p_k^n = p_k^t = \rho k_B T$, où ρ désigne la densité numérique (en m^{-3}), elle est constamment positive, et augmente brutalement à la traversée de l'interface car la densité de la phase liquide est largement supérieure à celle de la phase vapeur. Dans la phase vapeur, $p \simeq p_k \gg |p_f|$. À l'inverse, dans la phase liquide, par continuité de la pression totale, les contributions cinétique et potentielle sont telles que $p_k \sim |p_f| \gg p$, de sorte que la contribution potentielle est négative. Ainsi, c'est la composante répulsive de la force d'interaction entre particules qui domine la contribution potentielle, et qui s'oppose à toute compression supplémentaire.

On commence par analyser le comportement de la composante normale de la pression p^n à la traversée de l'interface, voir Fig. 1.4. La composante cinétique de la pression augmente par augmentation de la densité. Pour assurer la continuité de la pression (interface plane), la composante potentielle devient négative et augmente rapidement en valeur absolue quand on passe dans la phase liquide. Cette composante résulte des forces entre constituants dirigées selon la normale à l'interface et varie progressivement avec le profil de densité qui caractérise l'interface sur une distance caractéristique de quelques tailles de molécules. Pour la composante tangentielle p^t , la composante cinétique varie comme

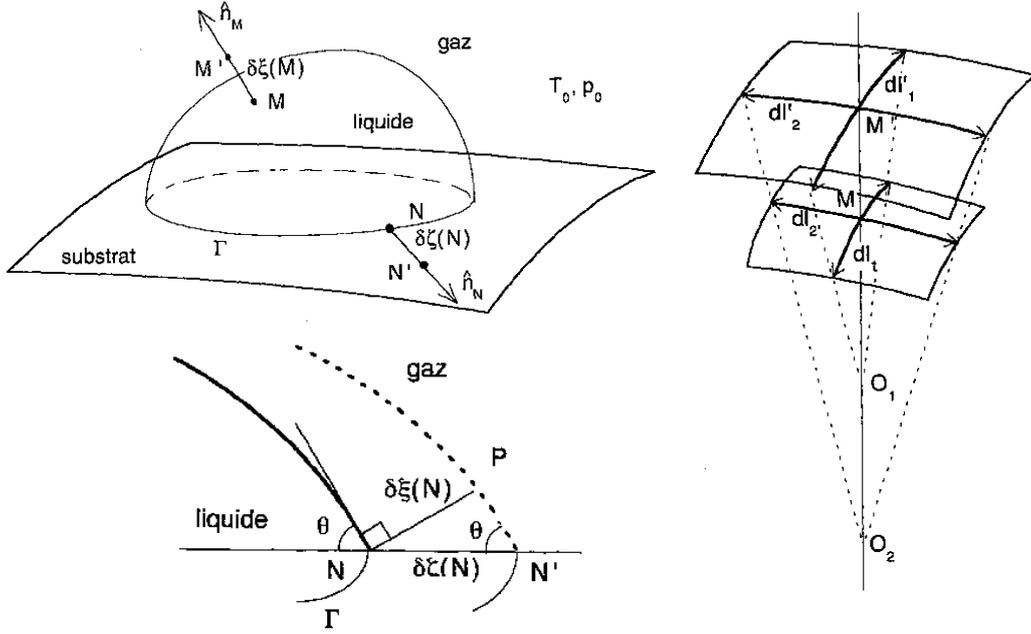


FIGURE 1.5 – Représentation d'un liquide posé sur un substrat solide et au contact d'une atmosphère gazeuse. Schémas représentant les variations de la surface de contact liquide-gaz. Illustrations issues de la Réf. [2].

celle de la composante normale, mais la composante potentielle devient plus rapidement négative que celle de la composante normale. En effet, la composante potentielle de la pression tangentielle résulte des forces s'exerçant à travers une surface perpendiculaire à l'interface et est donc moins sensible au gradient de densité correspondant à l'interface (elle passe quasiment directement de sa valeur dans la phase vapeur à sa valeur dans la phase liquide). Ainsi, p^t peut devenir négative au voisinage de l'interface, expliquant la force de tension capillaire.

1.2 Conséquences de la tension de surface

1.2.1 Analyse thermodynamique

Nous avons mentionné précédemment que l'effet de la tension de surface tend à minimiser les surfaces des interfaces. Nous voulons maintenant décrire l'évolution d'une interface afin d'en déduire notamment la géométrie des interfaces à l'équilibre thermodynamique. Pour cela, nous allons considérer un cas générique de trois phases en contact, à savoir un liquide l reposant sur un solide s , le tout au contact d'un gaz g qui joue le rôle de thermostat à la température T_0 , et qui impose sa pression p_0 , voir Fig. 1.5. On introduit alors le potentiel enthalpie libre $G^* = U - T_0S + p_0V$ du système constitué du liquide et du solide. On a alors, en négligeant les échanges de matière entre le liquide et la vapeur,

$$\begin{aligned}
 dG^* &= dU - T_0dS + P_0dV, \\
 &= dU_l + dU_s + dU_{ls} + dU_{lg} + dU_{sg} - T_0dS_l - T_0dS_s - T_0dS_{ls} - T_0dS_{lg} - T_0dS_{sg} \\
 &\quad + p_0dV_l + p_0dV_s, \\
 &= (T_l - T_0)dS_l + (T_s - T_0)dS_s + (p_0 - p_l)dV_l + (p_0 - p_s)dV_s + dU_{ls} + dU_{lg} \\
 &\quad + dU_{sg} - T_0dS_{ls} - T_0dS_{lg} - T_0dS_{sg}.
 \end{aligned} \tag{1.49}$$

On utilise alors les Éq. (1.11) et (1.12) pour exprimer dU_Σ pour une interface Σ quelconque, et on trouve

$$dU_\Sigma = T_\Sigma dS + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma + \sum_i \mu_{i,\Sigma} dN_{i,\Sigma}, \tag{1.50}$$

d'où l'on tire, en réinjectant dans l'équation précédente :

$$dG^* = (T_1 - T_0)dS_1 + (T_s - T_0)dS_s + (T_{ls} - T_0)dS_{ls} + (T_{lg} - T_0)dS_{lg} + (T_{sg} - T_0)dS_{sg} \\ + (p_0 - p_1)dV_1 + (p_0 - p_s)dV_s + \gamma_{ls}d\Sigma_{ls} + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg} + \gamma_{sg}d\Sigma_{sg}. \quad (1.51)$$

Par la suite, on va supposer que le solide est incompressible et indilatable, de sorte que $dV_s = 0$. De plus, toute perte de surface de l'interface solide-liquide se fait par augmentation de l'aire de l'interface solide-gaz, de sorte que

$$dG^* = (T_1 - T_0)dS_1 + (T_s - T_0)dS_s + (T_{ls} - T_0)dS_{ls} + (T_{lg} - T_0)dS_{lg} + (T_{sg} - T_0)dS_{sg} \\ + (p_0 - p_1)dV_1 + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})d\Sigma_{ls} + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg}. \quad (1.52)$$

En réalité, les quantités dV_1 , $d\Sigma_{ls}$ et $d\Sigma_{lg}$ ne sont pas indépendantes, voir Fig. 1.5. Pour obtenir leurs relations, on suppose qu'on déforme l'interface liquide-gaz en effectuant en chaque point M de la surface un petit déplacement normal à la surface et d'amplitude $d\xi(M)$. On déforme en même temps la ligne de contact entre le liquide, le solide et le gaz en exerçant un déplacement normal à la ligne en chaque point d'amplitude $d\zeta(M)$. Il est alors évident qu'au premier ordre,

$$dV_1 = \iint_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M)d\xi(M), \quad (1.53)$$

où $d\sigma(M)$ désigne l'élément infinitésimal de surface au point M . Par exemple, dans le cas d'une surface plane, on a simplement $d\sigma(M) = dx dy$ (indépendant du point M), tandis que pour une sphère de rayon R , on a $d\sigma(M) = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$, où l'angle θ dépend du point M considéré sur la sphère. De la même manière, il est clair que

$$d\Sigma_{ls} = \oint_{M \in \mathcal{C}} dl(M)d\zeta(M), \quad (1.54)$$

où \mathcal{C} désigne le contour formé par la ligne de contact entre les trois phases, et $dl(M)$ la longueur élémentaire d'un élément du contour au point M . En ce qui concerne $d\Sigma_{lg}$, il y a deux contributions, l'une venant du déplacement de la ligne de contact, et l'autre venant du déplacement perpendiculaire à l'interface liquide-gaz. La première contribution s'écrit simplement à partir de l'angle θ que fait la tangente à la surface liquide au niveau de la ligne de contact avec le substrat solide (voir Fig. 1.5) :

$$d\Sigma_{lg}^\zeta = \oint_{M \in \mathcal{C}} dl(M)d\zeta(M) \cos \theta(M). \quad (1.55)$$

Pour la seconde contribution, on obtient à partir de la Fig. 1.5,

$$d\Sigma_{lg}^\xi = \iint_{M \in \Sigma_{lg}} [d\ell'_1(M)d\ell'_2(M) - d\ell_1(M)d\ell_2(M)], \quad (1.56)$$

où $d\sigma(M) = d\ell_1(M)d\ell_2(M)$. La quantité $d\ell_1(M)$ [resp. $d\ell_2(M)$] représente les longueur de l'arc de cercle osculateur de centre O_1 (resp. O_2) et de rayon $R_1(M)$ [resp. $R_2(M)$] correspondant à l'un des deux **rayons de courbure principaux** de la surface au point M . L'angle balayé étant constant, on a

$$\frac{d\ell'_{1,2}}{d\ell_{1,2}} = \frac{R_{1,2} + d\xi}{R_{1,2}} \iff d\ell'_{1,2}(M) = d\ell_{1,2}(M) + \frac{d\ell_{1,2}(M)d\xi(M)}{R_{1,2}(M)}, \quad (1.57)$$

d'où l'on tire finalement

$$d\Sigma_{lg} = d\Sigma_{lg}^\zeta + d\Sigma_{lg}^\xi, \\ = \oint_{M \in \mathcal{C}} dl(M)d\zeta(M) \cos \theta(M) + \iint_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M)d\xi(M) \left[\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right], \\ = \oint_{M \in \mathcal{C}} dl(M)d\zeta(M) \cos \theta(M) + \iint_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M)d\xi(M)\mathcal{C}(M), \quad (1.58)$$

où nous avons défini la courbure moyenne⁷ $\mathcal{C}(M)$ de l'interface au point M , comme **la somme des deux rayons de courbure principaux**. En utilisant les résultats précédents, on obtient finalement pour la variation d'enthalpie libre du système constitué du solide, du liquide et de toutes les interfaces

$$dG^* = (T_1 - T_0)dS_1 + (T_s - T_0)dS_s + (T_{ls} - T_0)dS_{ls} + (T_{lg} - T_0)dS_{lg} + (T_{sg} - T_0)dS_{sg} \\ + \iint_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M)d\xi(M) [p_0 - p_l(M) + \gamma_{lg}\mathcal{C}(M)] + \oint_{M \in \mathcal{C}} d\ell(M)d\zeta(M) [\gamma_{ls} - \gamma_{sg} + \gamma_{lg} \cos \theta(M)]. \quad (1.59)$$

L'équilibre est alors obtenu quand le potentiel enthalpie libre est minimal, soit quand $dG^* = 0$. Toutes les entropies, ainsi que les déplacements $d\xi(M)$ et $d\zeta(M)$ étant indépendants, on en déduit que

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_s = T_{ls} = T_{lg} = T_{sg} = T_0, \\ p_l(M) = p_0 + \gamma_{lg}\mathcal{C}(M) \text{ en tout point } M \text{ de la surface,} \\ \gamma_{lg} \cos \theta(M) = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} \text{ en tout point } M \text{ de la ligne de contact.} \end{array} \right. \quad (1.60)$$

Dans les sections suivantes, nous analysons le contenu physique des deux dernières relations, ainsi que les conséquences physiques qui en découlent.

1.2.2 Loi de Laplace

Énoncé

Nous venons de voir qu'en présence d'une interface courbée, la pression de part et d'autre de l'interface est différente, avec une différence qui dépend de la courbure de l'interface et de la tension de surface. Cette différence de pression est donnée en chaque point M de la surface par la loi de Laplace

$$p_{\text{int}}(M) - p_{\text{ext}}(M) = \gamma_{\alpha\beta}\mathcal{C}(M), \quad (1.61)$$

où p_{int} désigne la pression à l'intérieur, et p_{ext} celle à l'extérieur de la surface. Il est important de souligner qu'en l'absence de champs extérieurs⁸ (comme le champ de pesanteur), il ne peut y avoir de gradient de pression à l'équilibre sous peine d'induire un écoulement. Ainsi, toutes les interfaces sont des **surfaces de courbure moyenne constante à l'équilibre**.

Par ailleurs, la courbure moyenne est la somme des courbures principales, qui sont positives si le cercle osculateur a son centre contenu dans le volume délimité par la surface, et négatives sinon. En particulier, pour une surface de courbure positive (comme une sphère, voir l'exemple qui suit), la pression à l'intérieur est supérieure à la pression extérieure.

Dans le cas d'une sphère, les deux rayons de courbure principaux sont égaux au rayon R de la sphère, de sorte que la loi de Laplace s'écrit

$$p_{\text{int}}(M) - p_{\text{ext}}(M) = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{R}, \quad (1.62)$$

indépendamment du point M .

Dans le cas d'un cylindre, l'un des rayons de courbure est infini, tandis que l'autre est égal au rayon R de la base du cylindre. Dans ce cas, la loi de Laplace s'écrit

$$p_{\text{int}}(M) - p_{\text{ext}}(M) = \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{R}, \quad (1.63)$$

là encore indépendamment du point M .

Enfin dans le cas d'une interface plane, la courbure est nulle car les deux rayons de courbure sont infinis, et on obtient $p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$ en tout point du plan.

7. Parfois, on définit la courbure moyenne comme la demi-somme des rayons de courbure principaux.

8. On peut également supposer que les échelles de longueur sont suffisamment faibles pour que les effets capillaires l'emportent, voir plus loin.

Dans le cas général, on peut calculer la courbure d'une interface en introduisant le vecteur unitaire normal $\mathbf{n}(M)$ dirigé vers l'extérieur de la surface. On peut alors montrer que la courbure moyenne de l'interface est donnée par [8]

$$\mathcal{C}(M) = \nabla \cdot \mathbf{n}(M). \quad (1.64)$$

Dans le cas de la sphère, on a $\mathbf{n} = \mathbf{e}_r$ en coordonnées sphériques. On retrouve bien alors l'expression de la courbure en utilisant l'expression de la divergence en coordonnées sphériques.

Un autre exemple important est celui des surfaces définies par une équation de la forme $f(\mathbf{r}) = 0$. Dans ce cas, on peut déterminer le vecteur \mathbf{n} en notant que si $d\mathbf{r}$ est un déplacement élémentaire dans le plan tangent à la surface en un point donné, alors $d\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = 0$. Par ailleurs, comme on se déplace le long de la surface, on a $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = 0$, soit $d\mathbf{r} \cdot \nabla f = 0$. Ainsi, on voit qu'on peut prendre [9]

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla f}{\|\nabla f\|}, \quad (1.65)$$

car les deux sont orthogonaux à $d\mathbf{r}$, et car \mathbf{n} est un vecteur unitaire.

On peut alors prendre un cas particulier de surface définie par une équation de la forme $f(\mathbf{r}) = 0$, à savoir une surface dans la paramétrisation de Monge décrite par une équation de la forme $z = h(x, y)$ en coordonnées cartésiennes^a. Dans ce cas, on peut prendre $f(\mathbf{r}) = z - h(x, y)$, et on en déduit que le vecteur unitaire normal à la surface dirigé vers l'extérieur a l'expression suivante

$$\mathbf{n} = \frac{1}{\sqrt{1 + \|\nabla h\|^2}} \begin{pmatrix} -\partial_x h \\ -\partial_y h \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.66)$$

où $\nabla h = \partial_x h \mathbf{e}_x + \partial_y h \mathbf{e}_y$ et où $\partial_x h$ est une notation condensée pour la dérivée partielle de $h(x, y)$ par rapport à x .

a. Évidemment, cela se généralise à des surfaces en coordonnées cylindriques ou sphériques.

Importance des effets de tension de surface

La loi de Laplace donne un critère quantitatif pour déterminer si les effets de capillarité sont dominants ou peuvent être négligés. De façon générique, on note que les effets de capillarité seront d'autant plus prononcés que **la tension de surface est importante**, ou bien que **les distances caractéristiques du problème sont comparables aux rayons de courbure de l'interface**.

Ordres de grandeur

Dans les aérosols, les gouttelettes ont un rayon de l'ordre du micromètre, de sorte qu'il en résulte une différence de pression de l'ordre de 1 bar. Autrement dit, dans l'atmosphère, la pression dans une goutte d'aérosol est le double de la pression atmosphérique!

À l'inverse, dans une bulle de savon (par exemple faite avec un jouet pour enfants), le rayon est de l'ordre du centimètre, conduisant à une suppression de l'ordre de 10 Pa. Autrement dit, dans ce cas, les effets capillaires peuvent être négligés.

Lien avec un principe variationnel

Nous avons obtenu l'équation de Laplace par un raisonnement faisant intervenir trois phases, et en minimisant le potentiel enthalpie libre associé aux phases solide et liquide ainsi qu'à toutes les interfaces. Dans le cas où il n'y a que la phase liquide et la phase gazeuse, on peut de la même manière introduire le potentiel enthalpie libre G^* de la phase liquide ainsi que de l'interface liquide-gaz. Sa variation s'écrit alors simplement

$$dG^* = (T_l - T_0)dS_l + (T_{lg} - T_0)dS_{lg} + (p_0 - p_l)dV_l + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg}. \quad (1.67)$$

En particulier, si on suppose que l'équilibre thermique est déjà atteint, on trouve simplement

$$dG^* = (p_0 - p_l)dV_l + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg}. \quad (1.68)$$

Autrement dit, minimiser le potentiel enthalpie libre revient à minimiser la surface de l'interface en imposant une contrainte sur le volume du liquide, à savoir sa conservation. En effet, minimiser le potentiel enthalpie libre revient à écrire

$$d\Sigma_{lg} = \frac{p_l - p_0}{\gamma_{lg}} dV_l = \lambda dV_l, \quad (1.69)$$

où nous avons introduit λ le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de conservation du volume, et qui s'assimile à la surpression dans le liquide, divisée par la tension de surface.

Il y a une équivalence entre la **loi de Laplace** et la recherche de l'**interface de surface minimale en imposant la conservation du volume**. Dans ce second cas, le multiplicateur de Lagrange s'assimile à la surpression de Laplace, divisée par la tension de surface. Cela est cohérent avec ce que nous décrivons depuis le début : **la tension de surface tend à minimiser les interfaces**.

On peut davantage se convaincre de l'équivalence entre la loi de Laplace et le principe variationnel sur la surface, en notant que, d'après l'Éq. (1.58), on a dans le cas d'une unique interface entre le liquide et le gaz :

$$d\Sigma_{lg} = \iint_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M) d\xi(M) \mathcal{C}(M), \quad (1.70)$$

tandis que la variation de volume est donnée par l'Éq. (1.53). On retrouve bien alors l'équation de Laplace à partir de l'Éq. (1.69).

On peut alors revenir sur notre expérience introductive où nous avons introduit une phase huileuse dans une phase aqueuse. Nous avons obtenu qu'en faible quantité, l'huile formait des petites gouttes en suspension dans l'eau. Cela peut se comprendre à partir de la formulation variationnelle de la loi de Laplace. En effet, le système tend à minimiser la surface des interfaces, ce qui se traduit par la formation de gouttes sphériques, car la sphère est la surface minimale à volume fixé. Par ailleurs, le rayon R des gouttes est imposé par le diamètre de la pipette avec laquelle on introduit l'huile dans l'eau. On veut maintenant comprendre le passage d'une émulsion à une phase huileuse surnageant au dessus de la phase aqueuse. Notons n le nombre de gouttes. On note alors Σ_{tot} la surface totale du contenant et h la hauteur d'huile dans le cas où l'huile surnage au dessus de la phase aqueuse. La conservation du volume impose alors que

$$\Sigma_{tot} h = \frac{4}{3} n \pi R^3, \quad (1.71)$$

tandis que la situation dispersée sera stable si

$$\frac{\Sigma_n}{\Sigma_{tot}} = \frac{4\pi n R^2}{\Sigma_{tot}} < 1. \quad (1.72)$$

Ainsi, on constate qu'en augmentant le volume d'huile injecté (n), il va devenir plus stable pour le système de former une seule phase huileuse.

1.2.3 Applications de la loi de Laplace

Dans cette section, nous allons voir deux applications de la loi de Laplace, ou de sa formulation en tant que principe variationnel.

Détermination de la forme d'un film de savon

Nous nous proposons de déterminer la forme que prend un film de savon délimité par deux cercles coaxiaux de même rayon R , et séparés d'une hauteur h , voir Fig. 1.6. L'expérience peut être réalisée facilement en plongeant deux contours circulaires métalliques dans une eau savonneuse puis en les

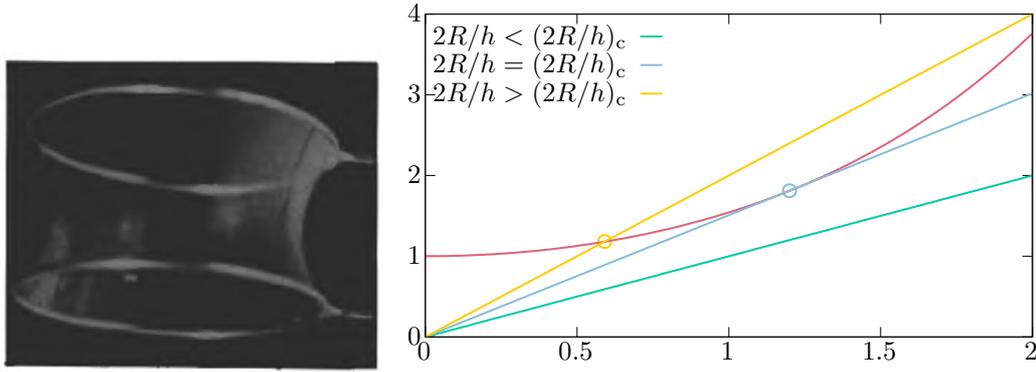


FIGURE 1.6 – Caténoïde formée par un film de savon entre deux cercles métalliques de même rayon R . Illustration issue de la Réf. [1]. Résolution de l'Éq. (1.82) pour déterminer le rayon minimal de la caténoïde.

séparant l'un de l'autre⁹. Nous allons procéder à partir de la loi de Laplace, et nous mentionnons dans une remarque qui suit comment le résultat peut être retrouvé à partir du principe variationnel.

On note que les interfaces sont planes au niveau des deux bases circulaires, de sorte que la pression dans le film de savon¹⁰ est égale à la pression de l'air de part et d'autre du film, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, d'après la loi de Laplace. Ainsi, trouver la forme du film de savon revient à trouver la surface de courbure nulle entre les deux cercles. Pour déterminer la courbure, on paramétrise la surface par son rayon $\varrho(z)$ en coordonnées cylindriques dont l'origine se trouve sur l'axe des deux cercles à équidistance. L'équation $f(\rho, z) = \rho - \varrho(z) = 0$ est alors une équation de la surface, ce qui permet d'obtenir facilement le vecteur normal dirigé vers l'extérieur

$$\mathbf{n}(z) = \frac{1}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\varrho'(z) \end{pmatrix}. \quad (1.73)$$

On calcule alors la courbure moyenne par la divergence de \mathbf{n} en coordonnées cylindriques

$$\mathcal{C}(z) = \nabla \cdot \mathbf{n}(z) = \frac{1}{\varrho(z)\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\varrho'(z)}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} \right) = \frac{1}{\varrho(z)\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}}. \quad (1.74)$$

Cela nous amène alors à l'équation suivante

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(z) = 0 &\iff \varrho''(z)\varrho(z) = 1 + \varrho'(z)^2, \\ &\iff \varrho''(z)\varrho(z) - \varrho'(z)^2 = 1, \\ &\iff \varrho(z)^2 \frac{d}{dz} \left(\frac{\varrho'(z)}{\varrho(z)} \right) = 1, \\ &\iff \varrho(z)^2 \frac{d^2 \ln \varrho}{dz^2} = 1. \end{aligned} \quad (1.75)$$

On peut alors multiplier par la dérivée première de $\ln \varrho(z)$ pour obtenir

$$\begin{aligned} \varrho(z)^2 \frac{d^2 \ln \varrho}{dz^2} \frac{d \ln \varrho}{dz} &= \frac{d \ln \varrho}{dz} \varrho'(z) = \frac{\varrho'(z)}{\varrho(z)}, \\ \frac{d^2 \ln \varrho}{dz^2} \frac{d \ln \varrho}{dz} &= \frac{\varrho'(z)}{\varrho(z)^3}, \end{aligned} \quad (1.76)$$

9. Voir par exemple <https://youtu.be/AcxgdcUNZA>.

10. On rappelle qu'un film de savon est une fine couche d'eau savonneuse séparée par deux interfaces liquide-gaz sur lesquelles sont adsorbés des surfactants.

dont on peut trouver une intégrale première

$$\frac{1}{2} \left[\frac{d \ln \varrho}{dz}(z) \right]^2 = -\frac{1}{2\varrho(z)^2} + A, \quad (1.77)$$

où A est une constante d'intégration. En se plaçant au rayon minimum $\varrho(z) = \rho_{\min}$ et $\varrho'(z) = 0$, on peut réécrire la constante d'intégration en fonction de ρ_{\min} pour aboutir finalement à

$$\begin{aligned} \left[\frac{d \ln \varrho}{dz}(z) \right]^2 &= \frac{1}{\rho_{\min}^2} - \frac{1}{\varrho(z)^2}, \\ \varrho'(z)^2 &= \frac{\varrho(z)^2}{\rho_{\min}^2} - 1. \end{aligned} \quad (1.78)$$

On peut alors réinjecter cette équation dans la première ligne de l'Éq. (1.75) et on trouve pour $\varrho(z) \neq 0$

$$\varrho''(z) = \frac{\varrho(z)}{\rho_{\min}^2}, \quad (1.79)$$

dont la solution est simplement

$$\varrho(z) = \rho_1 \cosh\left(\frac{z}{\rho_{\min}}\right) + \rho_2 \sinh\left(\frac{z}{\rho_{\min}}\right). \quad (1.80)$$

En utilisant les conditions aux limites $\varrho(\pm h/2) = R$, on trouve que $\rho_2 = 0$, puis en utilisant la définition de ρ_{\min} , on obtient

$$\boxed{\varrho(z) = \rho_{\min} \cosh\left(\frac{z}{\rho_{\min}}\right)}, \quad (1.81)$$

où ρ_{\min} est donné par la relation

$$\rho_{\min} \cosh\left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right) = R. \quad (1.82)$$

Le film de savon prend donc la forme d'une chaînette, ou encore d'une **caténoïde**.

L'Éq. (1.82) ne peut être résolue analytiquement, mais elle peut l'être numériquement en la réécrivant sous la forme

$$\cosh\left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right) = \frac{2R}{h} \left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right). \quad (1.83)$$

On a tracé Fig. 1.6 les courbes caractéristiques de la fonction cosinus hyperbolique et de la fonction linéaire de pente $2R/h$. On constate alors que pour de faibles valeurs du rapport $2R/h$, l'équation précédente n'a pas de solution de sorte que le film de savon ne peut pas exister à l'équilibre thermodynamique. Cela vient du fait qu'on a trop éloigné les deux cercles métalliques (h augmente), jusqu'à faire craquer le film de savon. Plus précisément, l'équation n'admet une solution que si $2R/h \geq (2R/h)_c$, où $(2R/h)_c$ correspond au cas où la droite est tangente à la courbe. Mathématiquement, cela se traduit par les conditions

$$\begin{cases} \cosh\left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right) = \left(\frac{2R}{h}\right)_c \left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right), \\ \sinh\left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right) = \left(\frac{2R}{h}\right)_c. \end{cases} \quad (1.84)$$

En utilisant la relation $\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1$, on trouve l'expression de ρ_{\min} dans ce cas

$$\left(\frac{2R}{h}\right)_c^2 \left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right)^2 - \left(\frac{2R}{h}\right)_c^2 = 1 \iff \left(\frac{h}{2\rho_{\min}}\right) = \sqrt{1 + \left(\frac{h}{2R}\right)_c^2}. \quad (1.85)$$

En réinjectant dans la seconde ligne de l'Éq. (1.84), on trouve

$$\left(\frac{h}{2R}\right)_c \sinh\left[\sqrt{1 + \left(\frac{h}{2R}\right)_c^2}\right] = 1, \quad (1.86)$$

dont la solution numérique est $(h/(2R))_c \simeq 0,6627$, correspondant à $(2R/h)_c \simeq 1,509$.

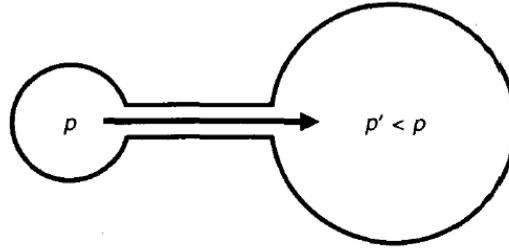


FIGURE 1.7 – Mûrissement d'Ostwald, illustration issue de la Réf. [1].

Équivalence avec le principe variationnel

Nous montrons que chercher la solution de courbure nulle revient à trouver le profil qui minimise la surface du film de savon au contact de l'air, avec la contrainte que son volume est conservé. Pour cela, on rappelle qu'un film de savon est constitué de deux interfaces de même surface Σ et d'épaisseur e très petite devant les autres dimensions caractéristiques du problème. Le volume du film peut alors s'approximer par Σe , de sorte que minimiser la surface à volume fixé revient à minimiser la surface seule, l'épaisseur du film s'ajustant pour que le volume reste constant. De plus la surface de chacune des interfaces vaut

$$\Sigma = \int_{-h/2}^{h/2} dz \sqrt{1 + \varrho'(z)^2} 2\pi \varrho(z) = \int_{-h/2}^{h/2} dz \mathcal{L}(\varrho(z), \varrho'(z)), \quad (1.87)$$

où $ds = \sqrt{d\rho^2 + dz^2} = dz \sqrt{1 + \varrho'(z)^2}$ désigne la hauteur de la génératrice du cylindre élémentaire compris entre les cotes z et $z + dz$ et s'appuyant sur la surface de l'interface, et \mathcal{L} le Lagrangien. L'équation d'Euler-Lagrange conduisant à la minimisation de la surface s'écrit alors

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varrho'(z)} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varrho(z)} &= 0, \\ \frac{d}{dz} \left(\frac{2\pi \varrho(z) \varrho'(z)}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} \right) - 2\pi \sqrt{1 + \varrho'(z)^2} &= 0, \\ \frac{\varrho'(z)^2}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} + \frac{\varrho(z) \varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}} - \sqrt{1 + \varrho'(z)^2} &= 0, \\ \frac{\varrho(z) \varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} &= 0, \\ \frac{1}{\varrho(z) \sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}} &= 0, \end{aligned} \quad (1.88)$$

qui est identique à la condition $\mathcal{C}(z) = 0$.

Mûrissement d'Ostwald

La loi de Laplace est également responsable d'un autre phénomène appelé mûrissement d'Ostwald. Imaginons qu'on connecte deux gouttes ou bulles sphériques de rayons R_1 et R_2 par un tuyau, voir Fig. 1.7. Si on note p_0 la pression extérieure aux deux gouttes supposée uniforme, alors la pression est également uniforme dans chacune de deux gouttes et respectivement égale à $p_{1,2} = p_0 + 2\gamma_{\alpha\beta}/R_{1,2}$. Si $R_1 < R_2$, alors $p_1 > p_2$. Ainsi, si les deux gouttes sont reliées par un tuyau, il s'établit un gradient de pression qui génère un écoulement de la goutte la plus petite (de plus haute pression) vers la goutte la plus grosse (de plus faible pression). Ainsi, **les petites gouttes se vident dans les grosses**, ou encore les grosses gouttes grossissent (mûrissent) aux dépens des petites.

C'est en réalité le phénomène qui est à l'origine de la formation d'une seule phase non aqueuse surnageant dans notre expérience introductive. En effet, lorsqu'il y a suffisamment de gouttes dans l'eau pour que la formation d'une seule phase macroscopique soit thermodynamiquement plus stable, les gouttes d'huile diffusent dans l'eau du fait de l'agitation thermique et finissent irrémédiablement

par se rencontrer. Lors de leur rencontre, le mûrissement d'Ostwald se réalise, de sorte qu'il ne restera à la fin qu'une seule goutte macroscopique. On dit que c'est un phénomène de **coarsening**.

Effet ouzo (émulsification spontanée)

Un exemple d'observation du mûrissement d'Ostwald est l'effet ouzo, ou de façon plus concrète lorsqu'on ajoute de l'eau à du pastis ^a, qu'on peut considérer comme un mélange d'éthanol (phase aqueuse) et d'un mélange huileux (molécules qui donnent le goût et l'odeur anisés). Initialement, l'huile est soluble dans l'éthanol, mais en diluant avec de l'eau, l'huile cesse d'être soluble et on observe alors une émulsion de gouttelettes d'huile essentielle dans une phase aqueuse eau-éthanol. Cela a pour conséquence la formation d'une solution laiteuse qui diffuse beaucoup la lumière. L'évolution suivante de l'émulsion est alors identique à celle mentionnée dans notre exemple introductif, en particulier elle est dictée par la loi du mûrissement d'Ostwald, mais se fait une échelle de temps beaucoup plus longue ^b.

a. L'abus d'alcool est dangereux pour la santé, à consommer avec modération.

b. En particulier, le temps moyen mis par un individu pour boire un verre de ce mélange anisé est souvent plus court que le temps nécessaire pour observer l'effet ouzo.

1.2.4 Métastabilité et théorie de la nucléation homogène

Analyse qualitative

Nous expliquons maintenant pourquoi la tension de surface est responsable de la **métastabilité** ou encore du retard aux changements d'état. Pour simplifier, considérons le cas de la transition de phase liquide-gaz à la température T_0 fixée d'un corps pur. Si la pression p est inférieure à la pression de vapeur saturante $p_{\text{sat}}(T_0)$ à la température considérée, alors la phase gazeuse est thermodynamiquement stable : son potentiel chimique $\mu_g(T_0, p)$ est inférieur à celui de la phase liquide $\mu_l(T_0, p)$. Par contre, pour $p > p_{\text{sat}}(T_0)$, c'est la phase liquide qui est thermodynamiquement plus stable [$\mu_l(T_0, p) < \mu_g(T_0, p)$]. Il se produit alors une transition de phase pour $p = p_{\text{sat}}(T_0)$ de la phase vapeur à la phase liquide, lorsque les deux potentiels chimiques sont égaux, ou encore lorsqu'on franchit la ligne de coexistence dans le diagramme (p, T) . Cependant, on peut parfois observer de la vapeur à une pression $p > p_{\text{sat}}(T_0)$ dans un domaine restreint (entre la ligne de coexistence et la ligne spinodale ¹¹) lorsqu'on augmente la pression suffisamment rapidement depuis une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Cela traduit un retard au changement d'état, et la phase vapeur est alors dite métastable vis-à-vis de la phase liquide. On parle encore de vapeur sursaturée.

On peut comprendre ce retard au changement d'état en s'intéressant au mécanisme microscopique du changement d'état, à savoir **la nucléation**. Pour le moment, nous ne nous préoccupons pas des parois du récipient ou encore de la présence d'impuretés, qui peuvent empêcher le retard au changement d'état. Nous voulons donc étudier la **nucléation homogène**. Pour que la vapeur se transforme en liquide, il faut qu'apparaisse spontanément une goutte de liquide, c'est-à-dire une région dans le gaz où la masse volumique est bien supérieure à la masse volumique moyenne de la phase vapeur. En réalité, dans le gaz se produisent constamment des fluctuations de masse volumique, la masse volumique du gaz n'étant homogène qu'en moyenne. Localement, on peut donc observer la formation d'une petite région où la masse volumique est plus large, potentiellement comparable à celle du liquide. Cependant, même si ce noyau liquide correspond à la phase stable, il n'est pas forcément stable lui-même car il ne s'agit pas d'une phase macroscopique. Plus précisément, son potentiel enthalpie libre, qui doit être minimisé, fait intervenir deux termes en compétition.

- ▶ D'une part le système minimise son potentiel enthalpie libre car la phase liquide est plus stable que la phase vapeur. Ce terme est proportionnel au volume de la phase liquide ainsi qu'à la différence $\mu_l - \mu_g$ entre les deux potentiels chimiques. En particulier, il correspond à une minimisation du potentiel enthalpie libre, uniquement si $\mu_l - \mu_g < 0$, autrement dit uniquement si la phase liquide macroscopique est la plus stable.
- ▶ D'autre part, la formation d'une interface liquide-gaz coûte de l'énergie libre. Ce terme énergétique est toujours positif et proportionnel à la surface de l'interface.

11. Les lignes spinodales sont les limites de métastabilité des phases liquide et vapeur dans le domaine de stabilité de l'autre phase dans le diagramme (p, T) . Ces lignes convergent, comme la ligne de coexistence, vers le point critique.

Ainsi, on en déduit qu'il faut une fluctuation de densité suffisamment rare pour observer la formation d'une goutte suffisamment grosse pour que l'énergie de cohésion l'emporte sur le coût en tension de surface et que la goutte de liquide soit stable. Elle peut alors grossir jusqu'à envahir tout le système.

Traitement quantitatif

Nous allons décrire maintenant l'évolution d'une goutte de liquide formée dans une vapeur sursaturée, également appelée germe. L'évolution du germe liquide et de l'interface liquide-gaz est alors dictée par la minimisation du potentiel thermodynamique

$$\Omega^* = U - T_0 S + p_0 V - \mu_0 N, \quad (1.89)$$

parmi l'ensemble des états d'équilibre accessibles au système. Ainsi, pour faire le calcul, on peut supposer qu'à chaque instant, l'équilibre des pressions est vérifié, de sorte que la goutte est sphérique et à la pression p_1 donnée par la Loi de Laplace :

$$p_1 = p_0 + \frac{2\gamma_{lg}(T_0)}{r}, \quad (1.90)$$

où r désigne le rayon de la goutte, et p_0 la pression de la phase vapeur. On considérera que cette dernière se comporte pour la goutte de liquide comme un réservoir imposant sa température T_0 constante, sa pression p_0 constante et son potentiel chimique μ_0 constant.

On calcule alors la différentielle de Ω^* :

$$\begin{aligned} d\Omega^* &= dU - T_0 dS + p_0 dV - \mu_0 dN, \\ &= dU_1 + dU_{lg} - T_0 dS_1 - T_0 dS_{lg} + p_0 dV_1 - \mu_0 dN_1, \\ &= (T_1 - T_0) dS_1 - (p_1 - p_0) dV_1 + (\mu_1 - \mu_0) dN_1 + dU_{lg} - T_0 dS_{lg}, \end{aligned} \quad (1.91)$$

où les quantités avec un indice l sont celles de la phase liquide, et celles avec un indice lg celles de l'interface. On utilise alors l'Éq. (1.50) pour calculer la variation d'énergie interne de l'interface et on trouve finalement

$$d\Omega^* = (T_1 - T_0) dS_1 - (p_1 - p_0) dV_1 + (\mu_1 - \mu_0) dN_1 + (T_{lg} - T_0) dS_{lg} + \gamma_{lg} d\Sigma_{lg}. \quad (1.92)$$

On exploite alors le fait qu'on travaille à température $T_1 = T_{lg} = T_0$ constante. De plus, en exploitant le fait que la goutte est sphérique et en utilisant la loi de Laplace, on trouve

$$d\Omega^* = (\mu_1 - \mu_0) dN_1 = (\mu_1 - \mu_0) \frac{4\pi r^2}{v_1} dr, \quad (1.93)$$

où v_1 désigne le volume par particule dans la phase liquide.

Il nous reste maintenant à calculer les potentiels chimiques des phases liquide et gazeuse. Pour cela, on rappelle que

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = v_1(T_0, p), \quad (1.94)$$

d'où l'on tire que

$$\mu_1(T_0, p_1) = \mu_1(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_1} dp v_1(T_0, p). \quad (1.95)$$

De la même manière, on trouve pour la phase vapeur

$$\mu_0 = \mu_g(T_0, p_0) = \mu_g(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp v_g(T_0, p), \quad (1.96)$$

où v_g désigne le volume par particule dans la phase gazeuse. Comme les potentiels chimiques des deux phases sont égaux à la pression de vapeur saturante, on obtient finalement

$$\begin{aligned} d\Omega^* &= \frac{4\pi r^2}{v_1(T_0, p_1)} \left[\int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_1} dp v_1(T_0, p) - \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp v_g(T_0, p) \right] dr, \\ &= \frac{4\pi r^2}{v_1(T_0, p_1)} \left\{ \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp [v_1(T_0, p) - v_g(T_0, p)] - \int_{p_0}^{p_1} dp v_1(T_0, p) \right\} dr. \end{aligned} \quad (1.97)$$

On va alors supposer que la phase liquide est très peu compressible, ce qui revient à considérer que le volume par particule varie peu sur le domaine de pressions $[p_0, p_1]$. Pour que cela soit licite, il faut négliger les effets de variation de volume avec la pression qu'on peut estimer avec un développement limité au second ordre du second terme dans l'expression de la différentielle de Ω^* :

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^{p_1} dp v_1(T_0, p) &= v_1(T_0, p_0) (p_1 - p_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial v_1}{\partial p}(T_0, p_0) (p_1 - p_0)^2 + O((p_1 - p_0)^3), \\ &= v_1(T_0, p_0) (p_1 - p_0) - \frac{1}{2} v_1(T_0, p_0) \chi_{T,l}(T_0, p_0) (p_1 - p_0)^2 + O((p_1 - p_0)^3), \end{aligned} \quad (1.98)$$

où $\chi_{T,l}$ désigne la compressibilité isotherme de la phase liquide. Le terme d'ordre 2 est alors négligeable tant que

$$\chi_{T,l}(T_0, p_0) (p_1 - p_0) \ll 1 \iff r \gg \gamma_{lg}(T_0) \chi_{T,l}(T_0, p_0). \quad (1.99)$$

Pour l'eau à pression ambiante, le membre de droite vaut $0,35 \text{ \AA}$, de sorte que dès qu'une description thermodynamique sera possible (avec suffisamment de molécules, ou encore des tailles impliquées très grandes devant la taille typique d'une molécule), le terme d'ordre 2 pourra être négligé. Cet ordre de grandeur nous permet alors de négliger la dépendance en pression du volume molaire au dénominateur dans l'expression du potentiel Ω^* , ou encore de changer la valeur de la pression à laquelle il est calculé.

Ici, on ne fait pas l'hypothèse que le terme de Laplace est un terme correctif par rapport à la pression p_0 , ce qui reviendrait à considérer que le rayon de la goutte est suffisamment grand^a. Cette seconde condition est beaucoup plus restrictive, et requiert que

$$\frac{2\gamma_{lg}}{r} \ll p_0 \iff r \gg \frac{2\gamma_{lg}(T_0)}{p_0}. \quad (1.100)$$

Un ordre de grandeur du membre de droite donne alors un rayon typique de l'ordre du micromètre, ce qui est loin d'être vérifié en pratique.

^a. Comme nous le verrons plus tard, cela revient à supposer que la pression p_0 est peu différente de la pression de vapeur saturante.

En réinjectant dans l'expression du grand potentiel, on obtient

$$d\Omega^* = \frac{dr}{v_1(T_0, p_0)} \left\{ 4\pi r^2 \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp [v_1(T_0, p) - v_g(T_0, p)] + 8\pi r v_1(T_0, p_0) \gamma_{lg}(T_0) \right\}, \quad (1.101)$$

qu'on peut intégrer pour trouver l'expression du grand potentiel en fonction du rayon du germe liquide à une constante additive près, prise nulle pour $r = 0$:

$$\Omega^*(r) = \frac{4\pi r^3}{3v_1(T_0, p_0)} \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp [v_1(T_0, p) - v_g(T_0, p)] + 4\pi r^2 \gamma_{lg}(T_0), \quad (1.102)$$

ou encore

$$\Omega^*(r) = \frac{4\pi r^3}{3v_1(T_0, p_0)} [\mu_l(T_0, p_0) - \mu_g(T_0, p_0)] + 4\pi r^2 \gamma_{lg}(T_0). \quad (1.103)$$

On reconnaît alors dans l'expression précédente la compétition entre deux termes : le premier correspond à un terme volumique qui décrit la stabilisation de la goutte liquide lorsque la phase liquide est thermodynamiquement stable (potentiel chimique inférieur), le second est un terme surfacique qui décrit le coût pour créer une interface.

Ce potentiel doit alors être minimisé par rapport à la variable interne r . Il y a alors plusieurs cas à distinguer selon la forme du potentiel, voir Fig. 1.8.

- Si $\mu_g(T_0, p_0) < \mu_l(T_0, p_0)$, alors le potentiel Ω^* est strictement croissant. On voit donc que si le système crée spontanément une goutte de rayon r , et que cette goutte de liquide est macroscopique (au sens où les lois de la thermodynamique, notamment le second principe de la

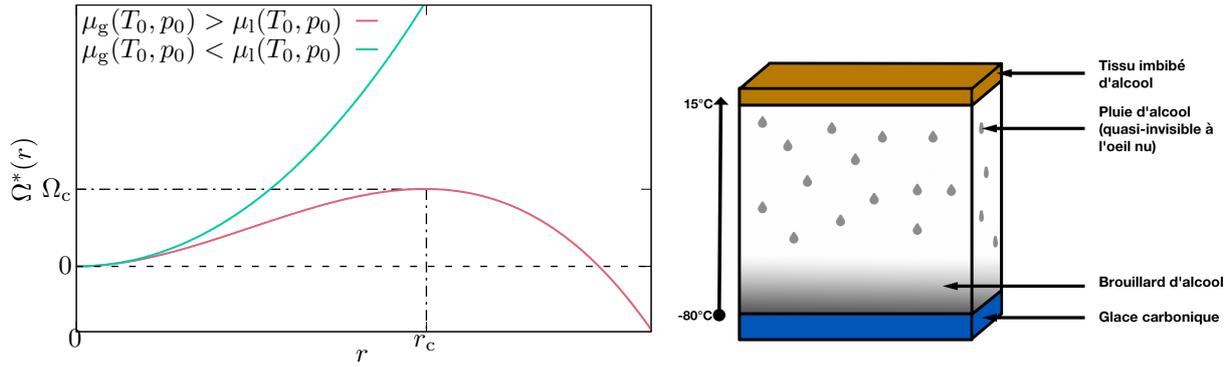


FIGURE 1.8 – Potentiel $\Omega^*(r)$ associé à la formation d'une goutte sphérique de liquide de rayon r dans une vapeur dans le cas où le gaz est plus stable que le liquide. La théorie de la nucléation homogène permet de comprendre le principe des détecteurs de particules comme les chambres à brouillard.

thermodynamique, s'appliquent), toute fluctuation ultérieure qui tend à augmenter son rayon sera défavorisée car elle conduit à une augmentation du potentiel. À l'inverse, toute fluctuation qui tend à faire diminuer le rayon est encouragée, et *in fine*, la goutte de liquide se résorbe : le liquide s'évapore au profit de la vapeur, en accord avec le fait que la phase gazeuse, de plus faible potentiel chimique, est la phase thermodynamiquement stable.

- Si $\mu_g(T_0, p_0) > \mu_l(T_0, p_0)$, alors on voit que si le système crée spontanément une goutte de rayon r , et que cette goutte de liquide est macroscopique (au sens où les lois de la thermodynamique, notamment le second principe de la thermodynamique, s'appliquent), alors l'évolution ultérieure de la goutte va dépendre de la valeur de r car le potentiel Ω^* est non monotone. Il présente en effet un maximum pour $r = r_c$, où

$$r_c = \frac{2\gamma_{lg}(T_0)v_l(T_0, p_0)}{\mu_g(T_0, p_0) - \mu_l(T_0, p_0)} \text{ et } \Omega_c = \Omega^*(r_c) = \frac{16\pi\gamma_{lg}(T_0)^3v_l(T_0, p_0)^2}{3[\mu_g(T_0, p_0) - \mu_l(T_0, p_0)]^2} = \frac{4}{3}\pi\gamma_{lg}(T_0)r_c^2.$$

(1.104)

Il y a alors deux cas à distinguer selon la valeur de r par rapport à r_c .

- Si $r < r_c$, le potentiel est croissant et on est ramené au cas précédent : toute formation de goutte de liquide est résorbée et la phase gazeuse ne se liquéfie bien qu'elle soit métastable.
- Si $r > r_c$, le potentiel est décroissant et au contraire toute augmentation de la taille de la goutte de liquide est favorisée. Le liquide finit par envahir l'ensemble de la vapeur qui se liquéfie et le changement d'état se produit.

On en déduit donc que du fait du coût énergétique de surface pour créer une goutte de liquide, **la nucléation peut être retardée**, conduisant à l'observation de **phases métastables**. Ce retard s'explique par la nécessité de **former des gouttes de liquide suffisamment grosses pour que l'énergie de cohésion l'emporte sur le coût surfacique**.

On peut exprimer les paramètres de l'Éq. (1.104) en fonction de grandeurs thermodynamiques directement observables ou mesurables, comme la pression de vapeur saturante. Pour cela, on utilise les Éq. (1.95) et (1.96) pour déterminer la différence entre les potentiels chimiques, en supposant que $v_l \ll v_g$ et que le gaz peut être considéré comme parfait¹²,

$$\mu_g(T_0, p_0) - \mu_l(T_0, p_0) = \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp [v_g(T_0, p) - v_l(T_0, p)] \simeq k_B T_0 \ln \left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)} \right), \quad (1.105)$$

12. Ces deux hypothèses reviennent à se placer suffisamment loin du point critique. En effet, proche du point critique, la longueur de corrélation diverge de sorte que le gaz ne peut plus être considéré comme parfait, et les phases liquide et gazeuse se ressemblent de plus en plus, jusqu'à former une unique phase fluide au-delà du point critique.

d'où l'on tire

$$r_c = \frac{2\gamma_{lg}(T_0)v_l(T_0, p_0)}{k_B T_0 \ln\left(\frac{p_0}{p_{sat}(T_0)}\right)} \simeq \frac{2\gamma_{lg}(T_0)v_l(T_0, p_0)}{k_B T_0} \frac{p_{sat}(T_0)}{p_0 - p_{sat}(T_0)}, \quad (1.106)$$

la dernière égalité étant obtenue dans le cas où $p_0 \gtrsim p_{sat}(p_0)$ (ce qui n'est pas forcément pertinent comme nous le verrons plus loin).

Mécanisme de la nucléation homogène

Nous avons conclu dans la section précédente que pour observer de la nucléation dans une phase vapeur métastable, il fallait que soit créé spontanément un noyau liquide de rayon $r > r_c$. On peut alors se demander quelle est la probabilité d'observer un tel évènement. La phase vapeur métastable se comportant comme une phase thermodynamique à l'équilibre (si ce n'est qu'elle peut disparaître si une fluctuation l'amène vers la phase stable par nucléation justement), la probabilité de former une goutte de liquide de rayon r_c est donné par la théorie des fluctuations à l'équilibre [10]

$$\mathcal{P}_c \propto e^{-W^{rév}/(k_B T_0)}, \quad (1.107)$$

où $W^{rév}$ désigne le travail réversible à fournir pour générer une gouttelette de rayon r_c . Le potentiel thermodynamique quantifie précisément cette quantité [2] (notion de travail récupérable), d'où l'on tire que

$$\mathcal{P}_c \propto e^{-\Omega_c/(k_B T_0)}. \quad (1.108)$$

Il en résulte donc que le temps nécessaire pour observer une telle fluctuation se met sous la forme

$$\tau_c \propto \frac{1}{\mathcal{P}_c} = \tau_{cin} e^{\Omega_c/(k_B T_0)}, \quad (1.109)$$

où τ_{cin} est un préfacteur qui dépend de la cinétique des fluctuations de densité [11]. En particulier, en utilisant l'Éq. (1.104), on obtient que le temps nécessaire pour observer une fluctuation amenant à une goutte de liquide de rayon r_c varie de façon schématique selon $\tau_c \sim e^{Qr_c^2}$, où Q est une constante.

On en déduit alors que lorsque p_0 est très légèrement inférieure à $p_{sat}(T_0)$, de sorte que la phase liquide est légèrement plus stable que la phase vapeur, **le rayon critique nécessaire pour observer la nucléation diverge en loi de puissance**, tandis que **le temps nécessaire pour observer une fluctuation critique diverge exponentiellement**. Autrement dit, il faut entrer suffisamment dans la région métastable pour observer la nucléation, de sorte de rendre le temps d'observation d'une fluctuation critique τ_c comparable à une échelle de temps humaine, qui est celle d'une expérience en laboratoire (typiquement de l'ordre de la seconde, voire de l'heure).

Le raisonnement précédent indique donc qu'on observera de la nucléation si l'agitation thermique est suffisante pour qu'une fluctuation permette de nucléer une goutte suffisamment grosse de rayon r_c . Cependant, comme $\Omega_c = 4\pi\gamma_{lg}(T_0)r_c^2/3$, cela impose que qu'en ordre de grandeur,

$$r_c \lesssim \sqrt{\frac{3k_B T_0}{4\pi\gamma_{lg}(T_0)}}. \quad (1.110)$$

Pour l'eau liquide, on a $T_0 = 100^\circ\text{C}$ et $\gamma_{lg}(T_0) \simeq 59 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, soit $r_c \lesssim 1,5 \text{ \AA}$. En utilisant l'Éq. (1.104), cela correspond à une surpression par rapport à $p_{sat}(T_0)$ telle que

$$\ln\left(\frac{p_0}{p_{sat}(T_0)}\right) \gtrsim \frac{2\gamma_{lg}(T_0)v_l(T_0, p_0)}{k_B T_0} \sqrt{\frac{4\pi\gamma_{lg}(T_0)}{3k_B T_0}} = 4\sqrt{\frac{\pi}{3}} v_l(T_0, p_0) \left[\frac{\gamma_{lg}(T_0)}{k_B T_0}\right]^{3/2}. \quad (1.111)$$

En utilisant le fait que $v_l(T_0, p_0) \simeq 3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, on obtient un degré d'humidité de $p_0/p_{sat}(T_0) \gtrsim 118$. Le modèle de la nucléation homogène prédit donc un très large domaine de métastabilité, qui n'est pas observé en pratique du fait de la **nucléation hétérogène**.

Principe de la chambre à bulles ou à brouillard

Les chambres à bulles ou à brouillard sont des exemples de détecteurs de particules en physique des hautes énergies dont le principe repose sur la nucléation homogène. Dans le cas d'une chambre à brouillard, par exemple, on construit une cavité constituée d'une vapeur sursaturée. Au passage d'une particule suffisamment énergétique, de l'énergie est apportée localement au gaz, ce qui lui permet de générer une fluctuation de densité suffisamment importante pour que la nucléation de la phase liquide se produise. Le passage de la particule se manifeste alors par une traînée de condensation, d'où le nom du dispositif. Plus précisément, un schéma de la chambre à brouillard est représenté Fig. 1.8. Des molécules d'alcool s'évaporent du tissu supérieur jusqu'à former une vapeur d'alcool dans la chambre. Proche de la surface inférieure, la température est inférieure à la température de liquéfaction de l'alcool : la vapeur y est donc métastable.

Faisons un ordre de grandeur pour une particule dont l'énergie est de l'ordre de 1 GeV, correspondant à une particule issue des rayons cosmiques. Dans le cas de l'éthanol, pour $T_0 = 223 \text{ K} = -50^\circ \text{C}$ ^a, on a une pression de vapeur saturante de l'ordre de $p_{\text{sat}}(T_0) = 16 \text{ Pa}$, tandis que la pression dans la chambre est $p_0 = 1 \text{ bar}$. Par ailleurs, à cette température, la tension de surface entre la vapeur et le liquide vaut $\gamma_{\text{lg}}(T_0) = 29 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ tandis que le volume par particule vaut $v_1(T_0, p_0) = 1 \times 10^{-28} \text{ m}^3$. On en tire alors un rayon critique de nucléation $r_c = 2 \text{ \AA}$, et une énergie critique de nucléation $\Omega_c = 0,04 \text{ eV}$, largement inférieure à l'énergie de la particule incidente, de sorte qu'on peut observer facilement de la nucléation et suivre la trajectoire de la particule.

^a. La pression de vapeur saturante de l'éthanol n'est pas référencée en-deçà de cette température, voir par exemple <http://www.ddbst.com>.

Formule de Kelvin

Notre analyse précédente nous permet également de mettre en évidence la modification de la pression de vapeur saturante du fait de la courbure de l'interface. Pour cela, on note que l'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques [voir l'Éq. (1.93)]

$$\mu_1(T_0, p_1) = \mu_g(T_0, p_0),$$

$$\int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0 + 2\gamma_{\text{lg}}/r} v_1(T_0, p) dp = \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} v_g(T_0, p) dp. \quad (1.112)$$

Dans l'hypothèse d'un liquide faiblement compressible et d'un gaz parfait, l'équation précédente se réécrit sous la forme

$$p_0 + \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} - p_{\text{sat}}(T_0) = \frac{k_{\text{B}}T}{v_1} \ln\left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)}\right), \quad (1.113)$$

appelée **relation de Kelvin** [12], et qui permet d'obtenir la pression de vapeur saturante p_0 pour une interface sphérique de rayon r en fonction de la pression de vapeur saturante $p_{\text{sat}}(T_0)$ dans la limite d'une interface plane.

1.3 Loi de Young-Dupré et mouillage

Dans cette section, nous nous intéressons au cas où il n'y a plus seulement deux phases en présence mais bien trois. On commence par définir la **ligne triple**, comme étant la ligne de contact entre les trois phases (le plus souvent deux phases condensées non miscibles comme un solide et un liquide et une vapeur).

1.3.1 Loi de Young-Dupré le long de la ligne triple

Lors de l'étude thermodynamique effectuée précédemment, voir l'Éq. (1.60), nous avons montré que la condition d'équilibre dans le cas d'une goutte liquide posée sur un substrat solide et en contact avec une vapeur amenait à une relation entre les trois tensions de surface et l'**angle de contact ou de mouillage** θ , appelée **relation de Young-Dupré**, et qui s'écrivait sous la forme

$$\gamma_{\text{lg}} \cos \theta(M) = \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{ls}}, \quad (1.114)$$

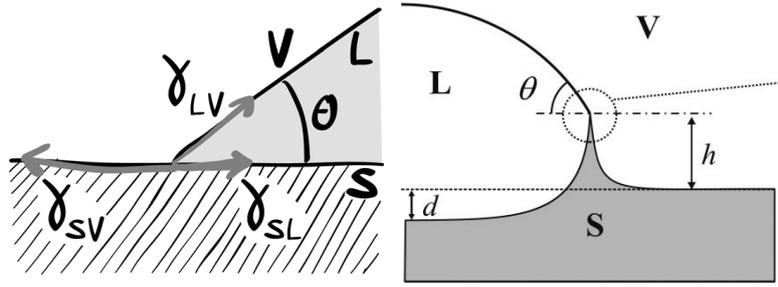


FIGURE 1.9 – Illustration des forces s'exerçant sur la ligne triple issue de la Réf. [4]. La présence de forces capillaires au niveau de la ligne triple cause la déformation du substrat solide et la formation d'un plot de hauteur h , schéma issu de la Réf. [13].

valable en tout point M de la ligne triple. En particulier, cela impose que **l'angle de mouillage est uniforme¹³ le long de la ligne triple.**

On peut retrouver facilement ce résultat en faisant un bilan mécanique des forces s'appliquant à la ligne triple, voir la Fig. 1.9. En effet, il existe des forces capillaires tangentes à chacune des trois interfaces tendant à réduire les différentes interfaces qui s'écrivent, par unité de longueur, en notant \mathbf{e}_x le vecteur unitaire dirigé vers l'interface solide-liquide, et \mathbf{e}_y le vecteur orthogonal dirigé vers la phase vapeur

$$\begin{cases} \mathbf{f}_{\text{sg}} = -\gamma_{\text{sg}}\mathbf{e}_x, \\ \mathbf{f}_{\text{ls}} = \gamma_{\text{ls}}\mathbf{e}_x, \\ \mathbf{f}_{\text{lg}} = \gamma_{\text{lg}}[\cos\theta\mathbf{e}_x + \sin\theta\mathbf{e}_y]. \end{cases} \quad (1.115)$$

La projection selon \mathbf{e}_x de ces forces permet alors de retrouver l'Éq. (1.114). Cependant, la projection selon \mathbf{e}_y semble suggérer que les forces ne sont pas équilibrées selon la verticale, avec une force verticale nette égale à $\gamma_{\text{lg}}\sin\theta$. On peut alors rationaliser cela en disant que l'interface solide doit exercer une force verticale sur la ligne triple dirigée vers le bas et qui retient la ligne triple. D'après la troisième loi de Newton, la ligne triple exerce donc une force sur la surface du solide dirigée vers le haut et d'amplitude $\gamma_{\text{lg}}\sin\theta$ conduisant à une déformation du solide jusqu'à ce que les forces de cohésion internes au solide compensent les forces capillaires [1], voir Fig. 1.9. Cela peut être observé pour des solides suffisamment mous [13].

On peut estimer la hauteur h du plot formé par les forces capillaires sur le substrat solide par analyse dimensionnelle^a. Pour cela on s'attend à ce que la hauteur h soit une fonction de la force verticale exercée sur le substrat solide (qui est proportionnelle à γ_{lg}) et du module d'Young E du solide [15]. On constate alors que

$$h \simeq \frac{\gamma_{\text{lg}}}{E} \quad (1.116)$$

est le seul candidat, appelé longueur élasto-capillaire. Dans le cas d'une goutte d'eau à température ambiante, on a $\gamma_{\text{lg}} = 70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Pour un métal, on a $E \simeq 10^{11} \text{ Pa}$, conduisant à $h \simeq 7 \times 10^{-13} \text{ m}$ inférieure à la taille d'un atome. Pour un hydrogel, $E \simeq 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, conduisant à $h \simeq 7 \times 10^{-7} \text{ m}$ qui peut être observée.

^a. On peut également calculer le profil de déformation à partir des lois de l'élasticité linéaire, conduisant à des calculs de haut vol mais au même résultat [14].

En réalité, l'argument donné ci-dessus est loin d'être rigoureux car nous n'avons pas défini le système auquel l'équilibre mécanique devait s'appliquer, la ligne triple n'étant pas un système mécanique pour lequel on peut définir une masse^a, etc. [4].

Il faudrait isoler un petit élément de volume de section $dx \times dy$ contenant la ligne triple [16] et écrire l'équilibre des forces pour cet élément contenant de la vapeur, un coin de liquide et du solide, voir Fig. 1.10.

13. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce n'est pas vrai dans beaucoup de situations pratiques, du fait des rugosités du substrat solide qui induisent de l'hystérésis de mouillage.

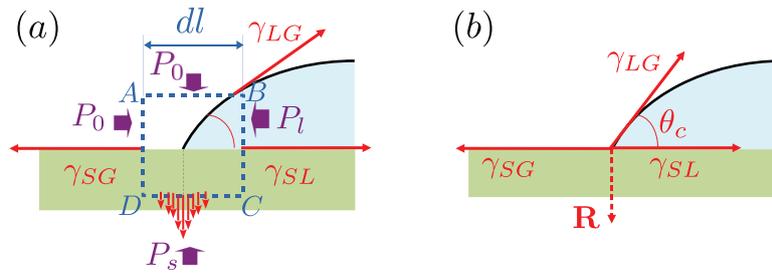


FIGURE 1.10 – Bilan des forces sur un élément de volume contenant la ligne triple, et représentation schématique en terme d'« équilibre mécanique de la ligne triple ». Illustration issue de la Réf. [16].

Les différentes forces en présence sont :

- ▶ le poids et la poussée d'Archimède, qui sont proportionnelles au volume considéré, et donc à $dx dy$;
- ▶ les forces capillaires données par l'Éq. (1.115) qui sont d'ordre 0 en dx ou dy ;
- ▶ la force de pression exercée par le reste du liquide $\mathbf{f}_l = -p_l dy \mathbf{e}_x$, où p_l est donnée par la loi de Laplace ;
- ▶ la force de pression exercée par le reste de la vapeur $\mathbf{f}_g = p_g(dx \mathbf{e}_x - dy \mathbf{e}_y)$;
- ▶ la force de pression exercée par le reste du solide, qui s'écrit en fonction du tenseur des contraintes et d'une intégrale le long du contour dans la région solide

$$\mathbf{f}_s = \int d\ell \underline{\underline{\sigma}} : \mathbf{n} = - \int_{-dy/2}^0 dy' \underline{\underline{\sigma}} : \mathbf{e}_x - \int_{-dx/2}^{dx/2} dx' \underline{\underline{\sigma}} : \mathbf{e}_y + \int_{-dy/2}^0 dy' \underline{\underline{\sigma}} : \mathbf{e}_x = - \int_{-dx/2}^{dx/2} dx' (\tau \mathbf{e}_x + p_s \mathbf{e}_y), \quad (1.117)$$

où p_s désigne la pression dans le solide et τ la contrainte de cisaillement.

En réalité à la traversée de la ligne triple, on s'attend à ce que la contrainte de cisaillement soit continue, et la contrainte de compression discontinue car elle doit s'équilibrer loin de la ligne triple à la pression dans le gaz à gauche ou dans le liquide à droite. Ainsi, on peut réécrire la force exercée par le solide sous la forme

$$\mathbf{f}_s = -\tau dx \mathbf{e}_x + f_s \mathbf{e}_y. \quad (1.118)$$

Ainsi à l'ordre 0 en dx et dy , l'équilibre mécanique du volume isolé conduit aux équations

$$\mathbf{f}_{sg} + \mathbf{f}_{ls} + \mathbf{f}_{lg} + f_s \mathbf{e}_y = 0 \iff \begin{cases} -\gamma_{sg} + \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta = 0, \\ \gamma_{lg} \sin \theta + f_s = 0, \end{cases} \quad (1.119)$$

ce qui permet de retrouver la relation de Young-Dupré, mais aussi d'expliquer l'équilibre mécanique des forces selon la verticale, avec l'existence d'une force localisée dans le solide qui compense la force de tension superficielle à l'interface liquide-gaz.

a. On ne peut pas isoler des molécules sur la ligne triple, par exemple.

1.3.2 Mouillage et paramètre d'étalement

La relation de Young-Dupré peut se réécrire sous la forme

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}. \quad (1.120)$$

Cela suggère alors de définir le **paramètre d'étalement**

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}. \quad (1.121)$$

Attention, contrairement à ce que son nom semble suggérer, le paramètre d'étalement a la dimension d'une énergie par unité de surface.

Cela permet alors de distinguer plusieurs cas selon la valeur de S .

- ▶ Lorsque le paramètre d'étalement $S > 0$, alors en réinjectant dans l'Éq. (1.120), on obtient que $\cos \theta > 1$, ce qui est impossible. Autrement dit, dans ce cas, **on ne peut pas utiliser la relation de Young-Dupré** car la ligne triple est instable, et le liquide s'étale totalement sur le solide pour former un film d'épaisseur nanoscopique. On parle alors de **mouillage total**.
- ▶ Lorsque le paramètre d'étalement $-2\gamma_{lg} \leq S \leq 0$, alors l'angle de mouillage est bien défini, et vaut

$$S = \gamma_{lg}(\cos \theta - 1), \quad (1.122)$$

on parle alors de **mouillage partiel**.

- ▶ Lorsque le paramètre d'étalement $S < -2\gamma_{lg}$ alors là-encore, l'angle de mouillage n'est pas défini car l'Éq. (1.120) donnerait $\cos \theta < -1$ et la ligne triple est de nouveau instable. Le liquide ne s'étale donc pas du tout sur le solide et forme une goutte qui ne repose sur le solide qu'en un seul point. Le liquide est alors dit **non mouillant**.

Dans le cas du mouillage partiel, on distingue deux cas (mais cela est totalement arbitraire) :

- ▶ $\theta \leq \pi/2$, correspondant à un liquide « plutôt mouillant »,
- ▶ $\theta > \pi/2$, correspondant à un liquide « plutôt non mouillant ».

On peut également proposer une analyse plus qualitative du paramètre d'étalement, en termes énergétiques [3]. Imaginons qu'on parte d'une situation où le liquide est déposé sur le solide et concentré en un point. Puis on compare cette situation au cas où le liquide s'étale totalement sur le solide. Si on compare l'énergie à fournir par unité de surface entre ces deux situations¹⁴, on trouve

$$\Delta E_s = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg} = -S. \quad (1.123)$$

On constate alors que si $S > 0$, alors l'énergie de la situation finale est inférieure à l'énergie de la situation initiale. Autrement dit, le système va préférer s'étaler totalement et former un film liquide sur l'ensemble de la surface solide. À l'inverse, si $S \neq 0$, alors la situation finale est moins stable que la situation initiale, et le solide préfère être au contact de la vapeur. Mais comme le liquide ne peut pas rester concentré en un point (la pression divergerait), il doit se dilater, ce qui peut se faire de deux manières : soit par un mouillage partiel du solide par le liquide, soit par un non-mouillage avec la surface de contact solide-liquide réduite à un seul point. Or,

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg} < -2\gamma_{lg} \iff \gamma_{ls} - \gamma_{sg} - \gamma_{lg} > 0, \quad (1.124)$$

ce qui revient à échanger le gaz et le liquide dans la définition du paramètre d'étalement. Ainsi, le cas de non-mouillage correspond en réalité à « un mouillage total de l'interface solide-gaz », tandis que le mouillage partiel est un compromis entre toutes les phases en présence.

1.3.3 Applications des phénomènes de mouillage

Dans cette section, nous mettons en évidence plusieurs applications du phénomène de mouillage et de la loi de Young-Dupré.

Cohésion capillaire

En premier lieu, on étudie l'influence d'une goutte de liquide entre deux solides, cette situation étant encore appelée **pont capillaire**¹⁵, voir Fig. 1.11. Nous devons tout d'abord déterminer la forme que

14. Il faudrait être plus rigoureux ici, considérer un système puis décrire son évolution par le potentiel enthalpie libre. Mais ici, on propose un argument purement qualitatif, et la comparaison des énergies suffit.

15. Voir par exemple <https://youtu.be/5Dh60B0a35E>.

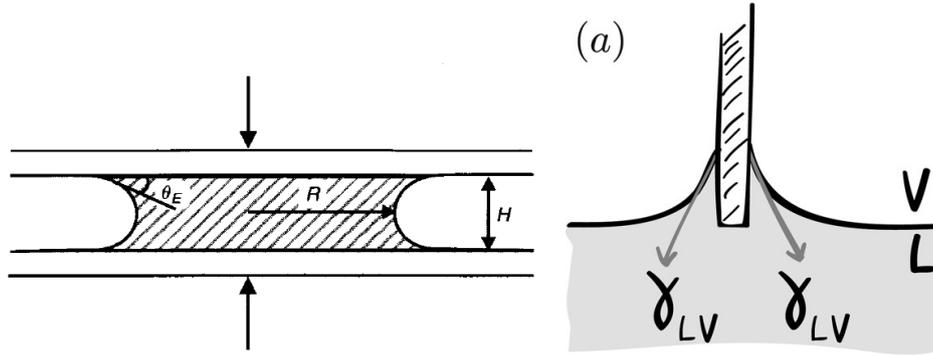


FIGURE 1.11 – Pont capillaire conduisant à une forte adhésion entre les deux solides, illustration issue de la Réf. [1]. Bilan des forces capillaires exercées par une tige plongée dans un fluide, illustration issue de la Réf. [4].

prend le liquide dans le pont entre les deux plaques séparées d'une distance h . On notera θ l'angle de mouillage au niveau des lignes triples. Cette angle est identique à l'équilibre thermodynamique, et donné par l'Éq. (1.114). En réalité, nous avons déjà réalisé un calcul similaire, pour déterminer la forme du fil de savon. On peut paramétrer le film de savon par le rayon $\varrho(z)$ en coordonnées cylindriques¹⁶, dont la forme est donnée par la loi de Laplace

$$\Delta p = \gamma_{lg} \left[\frac{1}{\varrho(z)\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}} \right], \quad (1.125)$$

où $\Delta p = p_l(z) - p_g(z)$ est indépendante de z . On obtient alors

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{\gamma_{lg}} \varrho(z) &= \frac{1}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\varrho(z)\varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}}, \\ \frac{\Delta p}{\gamma_{lg}} \varrho(z)\varrho'(z) &= \frac{\varrho'(z)}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\varrho(z)\varrho'(z)\varrho''(z)}{[1 + \varrho'(z)^2]^{3/2}}, \\ \frac{\Delta p}{2\gamma_{lg}} \frac{d\varrho(z)^2}{dz} &= \frac{d}{dz} \left(\frac{\varrho(z)}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} \right), \end{aligned} \quad (1.126)$$

dont on peut trouver facilement une intégrale première,

$$\frac{\varrho(z)}{\sqrt{1 + \varrho'(z)^2}} - \frac{\Delta p}{2\gamma_{lg}} [\varrho(z)^2 - \rho_{\min}^2] = \rho_{\min}, \quad (1.127)$$

en notant ρ_{\min} le rayon minimal de la surface, qui par symétrie, est obtenu pour $z = 0$. On se place ensuite en $z = \pm h/2$, où $\varrho(z) = \rho_{\max}$, et où $\varrho'(z) = 1/\tan\theta$, soit

$$\rho_{\max} \sin\theta - \frac{\Delta p}{2\gamma_{lg}} [\rho_{\max}^2 - \rho_{\min}^2] = \rho_{\min}, \quad (1.128)$$

ce qui permet d'obtenir

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{lg}(\rho_{\max} \sin\theta - \rho_{\min})}{\rho_{\max}^2 - \rho_{\min}^2}. \quad (1.129)$$

Pour simplifier le problème, nous allons supposer que le pont capillaire est de petite épaisseur : $h \ll \rho_{\min}$. Comme la surface avec l'air doit être minimisée, cela impose que $\rho_{\max} \simeq \rho_{\min}$. On trouve alors, au premier ordre,

$$\Delta p \simeq -\frac{\gamma_{lg}(1 - \sin\theta)}{\rho_{\max} - \rho_{\min}}. \quad (1.130)$$

16. Si les deux solides sont isotropes, alors on s'attend à ce que le volume occupé par le liquide ait la même symétrie.

On note en particulier que si $\theta < \pi/2$ (resp. $\theta > \pi/2$), alors $\rho_{\max} > \rho_{\min}$ car le liquide est plutôt mouillant (resp. $\rho_{\max} < \rho_{\min}$ car le liquide est plutôt non mouillant), de sorte que $\Delta p < 0$. Autrement dit, **la pression dans la phase liquide est inférieure à la pression atmosphérique, ce qui résulte en une force nette sur chacune des parois solides dirigée vers le liquide : ce sont des forces de cohésion qui s'opposent à la séparation des deux parois.**

On peut alors démontrer (voir la remarque qui suit) que l'interface entre le liquide et le gaz dans l'approximation $h \ll \rho_{\min}$ est un cercle de rayon R_{lg} dans le plan (O, e_ρ, e_z) . En faisant de la trigonométrie, on trouve alors que

$$\begin{cases} R_{lg} = \frac{h}{2 \cos \theta}, \\ R_{lg} - (\rho_{\max} - \rho_{\min}) = R_{lg} \sin \theta, \end{cases} \iff \frac{1 - \sin \theta}{\rho_{\max} - \rho_{\min}} = \frac{1}{R_{lg}} = \frac{2 \cos \theta}{h}, \quad (1.131)$$

ce qui nous permet d'obtenir

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{h}, \quad (1.132)$$

ainsi que la force d'adhésion capillaire en multipliant Δp par $\pi \rho_{\min}^2$.

Dans cette remarque, nous démontrons comment obtenir la forme de l'interface liquide-gaz. Pour cela, on note que l'Éq. (1.130) peut se réécrire sous la forme

$$\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} = \frac{X \sin \theta - 1}{X^2 - 1} \simeq -\frac{1 - \sin \theta}{2(X - 1)}, \quad (1.133)$$

en notant $X = \rho_{\max}/\rho_{\min}$.

On développe alors l'Éq. (1.127) au premier ordre, dans le cas où $\varrho \simeq \rho_{\min}$, en notant $\tilde{\varrho} = \varrho/\rho_{\min}$, $\tilde{z} = z/\rho_{\min}$ et $\dot{\tilde{\varrho}} = d\tilde{\varrho}/d\tilde{z}$,

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{\varrho}}{\sqrt{1 + \dot{\tilde{\varrho}}^2}} - \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} (\tilde{\varrho}^2 - 1) = 1 &\iff \frac{1}{\sqrt{1 + \dot{\tilde{\varrho}}^2}} = 1 + 2 \left(\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right) (\tilde{\varrho} - 1), \\ &\iff 1 + \dot{\tilde{\varrho}}^2 = \frac{1}{\left[1 + 2 \left(\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right) (\tilde{\varrho} - 1) \right]^2}, \\ &\iff \dot{\tilde{\varrho}}^2 = \frac{-4 \left(\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right) (\tilde{\varrho} - 1) \left[1 + \left(\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right) (\tilde{\varrho} - 1) \right]}{\left[1 + 2 \left(\frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right) (\tilde{\varrho} - 1) \right]^2}. \end{aligned} \quad (1.134)$$

Cette équation peut alors être intégrée par séparation des variables

$$\begin{aligned} d\tilde{\varrho} \frac{\left[1 - 2 \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) \right]}{2 \sqrt{\left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) \left[1 - \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) \right]}} &= \pm d\tilde{z}, \\ \int_0^{\tilde{\varrho}} \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) dv \frac{1 - 2v}{2\sqrt{v(1-v)}} &= \pm \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| \tilde{z}, \\ \left[\sqrt{v(1-v)} \right]_0^{\tilde{\varrho}} \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) &= \pm \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| \tilde{z}, \\ (\tilde{\varrho} - 1) \left[1 - \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| (\tilde{\varrho} - 1) \right] &= \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right| \tilde{z}^2, \\ \left(\tilde{\varrho} - 1 - \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right|^{-1} \right)^2 + \tilde{z}^2 &= \left[\frac{1}{2} \left| \frac{\Delta p \rho_{\min}}{2\gamma_{lg}} \right|^{-1} \right]^2. \end{aligned} \quad (1.135)$$

On reconnaît alors l'équation d'un cercle. Autrement dit, dans le plan (O, x, z) de la Fig. 1.11, les interfaces sont des cercles centrés sur $(\pm x_{lg}, 0)$ et de rayon R_{lg} , où

$$\begin{cases} x_{lg} = \rho_{\min} \left[1 + \frac{X-1}{1-\sin\theta} \right] = \rho_{\min} + \frac{\rho_{\max} - \rho_{\min}}{1-\sin\theta}, \\ R_{lg} = \frac{\rho_{\max} - \rho_{\min}}{1-\sin\theta}. \end{cases} \quad (1.136)$$

En admettant que l'interface dans le plan $(O, \mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_z)$ est un cercle de rayon R_{lg} , on en déduit directement la pression dans le liquide par la loi de Laplace

$$p_l = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C} = p_g + \gamma_{lg} \left(\frac{1}{\rho_{\min}} - \frac{1}{R_{lg}} \right), \quad (1.137)$$

où ρ_{\min} et R_{lg} sont les deux rayons de courbure principaux, et où le signe $-$ vient du fait que le centre de courbure est situé en dehors du liquide. Comme $R_{lg} = h/(2 \cos \theta) \ll \rho_{\min}$, on obtient directement que

$$p_l = p_g - \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{h}. \quad (1.138)$$

Pour une lame et une lamelle de microscope, le pont capillaire est d'épaisseur $h \simeq 10 \mu\text{m}$ tandis que $\rho_{\min} = 1 \text{ cm}$. En ordre de grandeur, cela conduit à une force d'adhésion $F_{\text{adh}} = 4 \text{ N}$, ce qui représente le poids d'une masse de 400 g.

La force d'adhésion par pont capillaire explique également la forte cohésion des matériaux granulaires.

Mesure de tension de surface par balance d'arrachement

On se propose d'effectuer un bilan des forces s'exerçant sur une tige solide cylindrique de rayon r plongée dans un liquide. Nous allons montrer que la tige solide subit une force dirigée vers le bas et que la mesure de la force nécessaire pour sortir la tige du fluide permet alors de remonter à la tension de surface entre le liquide et le gaz γ_{lg} . Cette méthode de mesure de tension de surface est appelée la méthode **par balance d'arrachement** et utilise le plus souvent **un anneau de du Noüy**.

On fait un bilan des forces s'exerçant sur le solide en notant \mathbf{e}_z le directeur unitaire dirigé vers le haut. Les forces qui s'exercent sur lui sont

- ▶ son poids $\mathbf{P} = -mg\mathbf{e}_z$,
- ▶ la poussée d'Archimède associée à la partie immergée¹⁷ $\mathbf{\Pi} = \pi r^2 h \rho_l g \mathbf{e}_z$, avec h la hauteur de solide plongée dans le fluide,
- ▶ la force capillaire exercée par le liquide $\mathbf{F}_{ls} = \gamma_{ls} 2\pi r \mathbf{e}_z$, dirigée vers le haut car toute plongée de la tige augmente la taille de l'interface,
- ▶ la force capillaire exercée par le gaz $\mathbf{F}_{sg} = -\gamma_{sg} 2\pi r \mathbf{e}_z$,
- ▶ la force de rappel exercée par un opérateur extérieur (par exemple par un dynamomètre) $\mathbf{F}_{\text{op}} = F_{\text{op}} \mathbf{e}_z$.

L'équilibre des forces impose alors que

$$-mg + \pi r^2 h \rho_l g + \gamma_{ls} 2\pi r - \gamma_{sg} 2\pi r + F_{\text{op}} = 0. \quad (1.139)$$

Par ailleurs, en utilisant la relation de Young-Dupré, on peut ne faire intervenir que la tension de surface liquide-gaz ainsi que l'angle de mouillage θ :

$$F_{\text{op}} = mg - \pi r^2 h \rho_l g + 2\pi r \cos \theta \gamma_{lg}. \quad (1.140)$$

17. ρ_l désigne la masse volumique du liquide.

Dans l'hypothèse où on tire de manière quasi statique sur la tige jusqu'à atteindre la limite d'arrachement de la tige, alors $h \rightarrow 0$ et $\theta \rightarrow 0$, et on a alors

$$\boxed{\gamma_{lg} = \frac{F_{op} - mg}{2\pi r}}, \quad (1.141)$$

où le numérateur représente la différence entre les forces exercées par l'opérateur juste avant et juste après l'arrachement.

Dans le cas d'un anneau de du Noüy, la tige est creuse, de sorte qu'il y a deux interfaces entre le solide et le liquide. Ainsi, le facteur 2 devient un facteur 4 au dénominateur dans l'expression de γ_{lg} .

1.3.4 Théorie de la nucléation hétérogène

En présence d'impuretés, on peut limiter le phénomène de métastabilité et de retard au changement d'état. Ces impuretés jouent le rôle de précurseurs sur lesquels les germes de la phase stable peuvent se former, on parle alors de **nucléation hétérogène**. Pour décrire cela, nous allons réaliser un raisonnement analogue à celui de la nucléation homogène. Nous allons considérer qu'il existe un germe liquide posé sur une impureté solide. On introduit le grand potentiel Ω^* du germe liquide et de toutes les interfaces, qui est défini par $\Omega^* = U - T_0S + p_0V - \mu_0N = G^* - \mu_0N$. À partir de l'Éq. (1.52), on obtient

$$d\Omega^* = (T_l - T_0)dS_l + (T_s - T_0)dS_s + (T_{ls} - T_0)dS_{ls} + (T_{lg} - T_0)dS_{lg} + (T_{sg} - T_0)dS_{sg} \\ + (p_0 - p_1)dV_1 + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})d\Sigma_{ls} + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg} + (\mu_l - \mu_0)dN, \quad (1.142)$$

où nous avons rajouté le terme associé à la variation du nombre de molécules dans la phase liquide. En supposant que tout le système est à la même température T_0 , on obtient simplement

$$d\Omega^* = (p_0 - p_1)dV_1 + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})d\Sigma_{ls} + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg} + (\mu_l - \mu_0)dN. \quad (1.143)$$

Nous allons maintenant supposer que la goutte est partiellement mouillante¹⁸. Nous verrons plus que loin si la goutte est suffisamment petite¹⁹, cette dernière prend la forme d'une calotte sphérique de rayon r dont l'angle de mouillage vaut θ . Il nous faut maintenant calculer le volume de la goutte et les différentes surfaces en fonction de r . Pour le calcul du volume, il est plus simple de se placer en coordonnées cylindriques (voir plus loin), mais on peut également faire le calcul en coordonnées sphériques

$$V_1 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\theta d\theta' \sin \theta' \int_{r_{\min}(\theta')}^r dr' r'^2 = \frac{2\pi r^3}{3} \int_0^\theta d\theta' \sin \theta' \left[1 - \left(\frac{r_{\min}(\theta')}{r} \right)^3 \right]. \quad (1.144)$$

Or d'après le théorème d'Al-Kashi, on trouve

$$(r \sin \theta - r_{\min} \sin \theta')^2 = r^2 + r_{\min}^2 - 2rr_{\min} \cos(\theta - \theta') \iff \frac{r_{\min}(\theta')}{r} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'}. \quad (1.145)$$

18. Nous reviendrons plus tard sur les cas extrêmes de mouillage total et de non-mouillage total.

19. Il faudra comparer la taille de la goutte à la longueur capillaire κ^{-1} .

En faisant le changement de variable $u = \cos \theta'$ dans l'intégrale qui définit V_1 , on trouve

$$\begin{aligned}
V_1 &= \frac{2\pi r^3}{3} \int_{\cos \theta}^1 du \left(1 - \frac{\cos^3 \theta}{u^3} \right), \\
&= \frac{2\pi r^3}{3} \left[u + \frac{\cos^3 \theta}{2u^2} \right]_{\cos \theta}^1, \\
&= \frac{2\pi r^3}{3} \left[1 - \cos \theta + \frac{\cos^3 \theta}{2} - \frac{\cos \theta}{2} \right], \\
&= \frac{2\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta) \left[1 - \frac{\cos \theta (1 + \cos \theta)}{2} \right], \\
&= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta) [2 - \cos \theta - \cos^2 \theta], \\
&= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),
\end{aligned} \tag{1.146}$$

ou encore

$$V_1 = \frac{4\pi r^3}{3} f(\theta), \text{ où } f(\theta) = \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^2 (2 + \cos \theta) \tag{1.147}$$

est un facteur correctif par rapport au volume d'une boule complète. On peut faire de même pour la surface de l'interface liquide-gaz

$$\Sigma_{\text{lg}} = \int_0^{2\pi} \varphi \int_0^\theta d\theta' \sin \theta' r^2 = 2\pi (1 - \cos \theta) r^2 = 4\pi r^2 g(\theta), \tag{1.148}$$

où

$$g(\theta) = \frac{1 - \cos \theta}{2} \tag{1.149}$$

est un facteur correctif par rapport à la surface d'une sphère complète. Enfin, dans le cas de l'interface solide-liquide, on obtient

$$\Sigma_{\text{ls}} = \pi (r \sin \theta)^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta. \tag{1.150}$$

Enfin, on utilise la loi de Laplace, et on trouve finalement

$$d\Omega^* = -8\gamma_{\text{lg}}\pi f(\theta)rdr + 2\pi(\gamma_{\text{ls}} - \gamma_{\text{sg}})\sin^2\theta rdr + 8\pi\gamma_{\text{lg}}g(\theta)rdr + \frac{4\pi(\mu_1 - \mu_0)}{v_1}f(\theta)r^2dr, \tag{1.151}$$

où θ est fixé car donné par la relation de Young-Dupré qui ne fait intervenir que les tensions de surface. En utilisant l'Éq. (1.114), on peut tout exprimer en fonction de γ_{lg} et on obtient

$$d\Omega^* = \frac{4\pi(\mu_1 - \mu_0)}{v_1}f(\theta)r^2dr - 8\gamma_{\text{lg}}\pi rdr \left[f(\theta) + \frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{4} - g(\theta) \right] rdr = \frac{4\pi(\mu_1 - \mu_0)}{v_1}f(\theta)r^2dr. \tag{1.152}$$

On retrouve donc, au facteur $f(\theta)$ près, le grand potentiel obtenu dans le cas de la nucléation homogène, car les potentiels chimiques sont inchangés (ce sont des grandeurs intensives). Toutes les conclusions obtenues précédemment restent donc vraies, et de plus, le rayon critique de nucléation est toujours donné par l'Éq. (1.104). Cependant, l'énergie critique Ω_c est multipliée par le facteur $f(\theta)$, ce qui revient à dire que du fait de la présence des impuretés solides, la tension de surface liquide-gaz est modifiée et prend la valeur effective $\gamma_{\text{lg}}^{\text{eff}} = \gamma_{\text{lg}}f(\theta)$. Comme $0 < f(\theta) < 1$, on en déduit que la barrière à franchir pour réaliser la nucléation est inférieure dans le cas de la nucléation hétérogène, expliquant pourquoi le retard à la nucléation est moins important²⁰.

20. On rappelle que le temps de nucléation est proportionnel à l'exponentielle de Ω_c , de sorte qu'une modification faible de la barrière de nucléation peut amener à une modification dramatique du temps nécessaire pour observer l'invasion de la phase métastable par la phase stable.

On termine par mentionner les deux cas limites du mouillage total et du non-mouillage total. Dans le cas du mouillage total, le liquide occupe toute la surface solide disponible et forme donc une interface plane. Il n'y a donc aucun mécanisme qui s'oppose à la formation de davantage de liquide, de sorte qu'on n'observe pas de retard à la nucléation. Cela est compatible avec le fait que dans ce cas $\theta = 0$ de sorte que $\gamma_{\text{lg}}^{\text{eff}} = 0$. À l'inverse si on est dans le cas d'un non-mouillage total, le liquide ne recouvre pas du tout le solide et on retrouve le cas de la nucléation homogène. Cela est cohérent avec le fait que $\theta = \pi$ et que $\gamma_{\text{lg}}^{\text{eff}} = \gamma_{\text{lg}}$.

1.3.5 Condensation capillaire

Considérons un pore solide qu'on assimilera à un cylindre de diamètre d . Nous allons voir que la vapeur peut spontanément condenser en liquide dans le pore si le liquide est suffisamment mouillant, on parle de **condensation capillaire**. Le raisonnement est alors similaire à celui déjà réalisé dans le cas de la nucléation homogène ou hétérogène. On considère que le liquide occupe le pore sur une hauteur h , et on suppose que le liquide est à l'équilibre mécanique et thermique. On négligera l'influence de la pesanteur (voir plus loin), de sorte qu'on peut assimiler le ménisque de la surface libre à une sphère. On note θ l'angle de mouillage. On introduit alors le grand potentiel du liquide ainsi que de toutes les interfaces, dont la différentielle est donnée par l'Éq. (1.143). On doit maintenant exprimer, comme précédemment, les différents paramètres géométriques. En négligeant le volume du ménisque, on trouve

$$V_1 = \frac{1}{4}\pi d^2 h. \quad (1.153)$$

Par ailleurs, dans l'hypothèse où le ménisque est sphérique, on peut utiliser les résultats précédents et on trouve

$$\Sigma_{\text{lg}} = 2\pi(1 - \sin\theta)r^2 = \frac{\pi d^2}{2(1 + \sin\theta)}, \quad (1.154)$$

où $r = d/(2\cos\theta)$ désigne le rayon du ménisque. Enfin, là encore en négligeant la géométrie du ménisque²¹, on trouve

$$\Sigma_{\text{ls}} = \pi dh. \quad (1.155)$$

Par ailleurs, il nous faut exprimer p_1 à partir de la loi de Laplace

$$p_1 = p_0 - \frac{2\gamma_{\text{lg}}}{r} = p_0 - \frac{4\gamma_{\text{lg}} \cos\theta}{d}, \quad (1.156)$$

où le signe négatif vient du fait que le centre de courbure est à l'extérieur du liquide. On note en particulier que Σ_{lg} ne dépend pas de la hauteur de liquide dans le pore, et la différentielle du grand potentiel se réécrit simplement sous la forme :

$$d\Omega^* = \gamma_{\text{lg}} \cos\theta \pi ddh + (\gamma_{\text{ls}} - \gamma_{\text{sg}}) \pi ddh + \frac{\pi d^2 (\mu_1 - \mu_0)}{4v_1} dh = \frac{\pi d^2 (\mu_1 - \mu_0)}{4v_1} dh. \quad (1.157)$$

Il nous reste maintenant à exprimer les potentiels chimiques, en utilisant les Éq. (1.95) et (1.96). Pour le liquide, on trouve

$$\mu_1(T_0, p_1) = \mu_1(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_1} dp v_1(T_0, p) = \mu_1(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + v_1 [p_0 - p_{\text{sat}}(T_0)] - \frac{4\gamma_{\text{lg}} v_1 \cos\theta}{d}, \quad (1.158)$$

dans l'hypothèse où le liquide est faiblement compressible. De la même manière, on trouve pour la phase vapeur

$$\mu_0 = \mu_g(T_0, p_0) = \mu_g(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + \int_{p_{\text{sat}}(T_0)}^{p_0} dp v_g(T_0, p) = \mu_g(T_0, p_{\text{sat}}(T_0)) + k_B T_0 \ln \left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)} \right), \quad (1.159)$$

21. Cela impose que $h \gg d$.

dans l'hypothèse où le gaz peut être considéré comme parfait. On trouve donc finalement

$$d\Omega^* = \frac{\pi d^2}{4} \left[p_0 - p_{\text{sat}}(T_0) - \frac{4\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{d} - \frac{k_{\text{B}} T_0}{v_1} \ln \left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)} \right) \right] dh. \quad (1.160)$$

Or, en termes d'ordre de grandeur, on a $v_1(p_0 - p_{\text{sat}}(T_0)) \simeq 10^{-24} \text{ J} \ll k_{\text{B}} T_0$, de sorte que l'équation précédente se réécrit sous la forme approchée

$$d\Omega^* \simeq -\frac{\pi d^2}{4} \left[\frac{4\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{d} + \frac{k_{\text{B}} T_0}{v_1} \ln \left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)} \right) \right] dh. \quad (1.161)$$

On observera donc de la condensation capillaire si Ω^* diminue quand h augmente, soit lorsque

$$\frac{4\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{d} + \frac{k_{\text{B}} T_0}{v_1} \ln \left(\frac{p_0}{p_{\text{sat}}(T_0)} \right) > 0. \quad (1.162)$$

Cela est toujours vérifié dès lors que $p_0 > p_{\text{sat}}(T_0)$, c'est-à-dire dans le régime de stabilité de la phase liquide. Ici, on s'intéresse au cas où le liquide peut nucléer dans le cas où il n'est pas la phase thermodynamiquement stable pour des phases macroscopiques et des interfaces planes, c'est-à-dire au cas $p_0 < p_{\text{sat}}(T_0)$. La condensation capillaire est alors possible uniquement si

$$d < \frac{4\gamma_{\text{lg}} v_1 \cos \theta}{k_{\text{B}} T_0 \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}(T_0)}{p_0} \right)} = d_c. \quad (1.163)$$

Pour observer le phénomène de condensation capillaire dans le régime $p_0 < p_{\text{sat}}(T_0)$, il faut en premier lieu que $d_c > 0$, ce qui impose que $\theta \leq \pi/2$, ou encore que le liquide soit plutôt mouillant. De plus, on constate que la condensation capillaire n'est possible que dans des pores suffisamment étroits. Enfin, si on analyse les dépendances de d_c , on trouve que

- ▶ d_c diminue si θ augmente, autrement dit si le liquide devient moins mouillant ;
- ▶ d_c diminue si p_0 s'éloigne de p_{sat} , autrement dit si le liquide devient de moins en moins métastable.

Il est important de souligner que, contrairement aux théories de la nucléation traitées précédemment, la condensation capillaire peut se produire même quand le liquide est métastable par rapport à la vapeur.

C'est la combinaison de la condensation capillaire et de l'adhésion capillaire qui permet d'expliquer la cohésion des matériaux granulaires, poreux par nature.

1.4 Tension de surface et pesanteur

Jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté l'influence de la pesanteur, qui peut être importante du fait de la pression et des forces qu'elle génère. C'est l'objectif de cette section, notamment de discuter la **compétition entre pesanteur et capillarité** à l'équilibre thermodynamique.

1.4.1 Nombre de Bond et longueur capillaire

Pour illustrer la compétition entre la pesanteur et la capillarité, considérons une goutte posée sur un solide. On suppose qu'elle forme un dôme sphérique²² de rayon R dont la hauteur maximale est h . Nous voulons alors comparer deux énergies, à savoir l'énergie potentielle de pesanteur de la goutte, et le coût énergétique due à la tension de surface. La première s'obtient facilement par intégration en

22. Nous discuterons plus en détails ce point plus loin.

coordonnées cylindriques, en considérant que $\rho_l \gg \rho_g$, de sorte qu'on puisse négliger la correction due à la poussée d'Archimède,

$$\begin{aligned}
E_{pp} &= 2\pi\rho_l g \int_0^h dz z \int_0^{\sqrt{R^2 - (R-h+z)^2}} d\rho\rho, \\
&= \pi\rho_l g \int_0^h dz z \left[R^2 - (R-h+z)^2 \right], \\
&= \pi\rho_l g \left[z \left\{ R^2 z - \frac{(R-h+z)^3}{3} \right\} \right]_0^h - \pi\rho_l g \int_0^h dz \left\{ R^2 z - \frac{(R-h+z)^3}{3} \right\}, \\
&= \pi\rho_l g \left[z \left\{ R^2 z - \frac{(R-h+z)^3}{3} \right\} - \frac{R^2 z^2}{2} + \frac{(R-h+z)^4}{12} \right]_0^h, \\
&= \pi\rho_l g \left[\frac{R^2 z^2}{2} - \frac{(R-h+z)^3(3z+h-R)}{12} \right]_0^h, \\
&= \pi\rho_l g \left[\frac{R^2 h^2}{2} - \frac{R^3(4h-R) + (R-h)^4}{12} \right], \\
&= \frac{\pi\rho_l g}{12} \left[6R^2 h^2 - 4hR^3 + R^4 - R^4 + 4hR^3 - 6h^2 R^2 + 4Rh^3 - h^4 \right], \\
&= \frac{\pi\rho_l g h^3(4R-h)}{12}, \\
&\simeq \frac{\pi\rho_l g h^3 R}{3},
\end{aligned} \tag{1.164}$$

dans l'hypothèse où $R \gg h$.

De la même manière, on peut obtenir l'énergie capillaire en intégrant sur la surface de l'interface entre le liquide et le gaz²³, cette fois-ci en coordonnées sphériques,

$$E_{cap} = \gamma_{lg} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\theta d\theta' \sin \theta' R^2 = 2\pi\gamma_{lg} R^2 (1 - \cos \theta) = 2\pi\gamma_{lg} h R. \tag{1.165}$$

Ainsi, la compétition entre le terme d'énergie potentielle de pesanteur, qui tend à être minimisé, et le terme d'énergie capillaire, qui tend aussi à être minimisé, conduit à la définition d'un **nombre sans dimension**, appelé **nombre de Bond** [3]

$$\text{Bo} = \frac{\rho_l g h^2}{\gamma_{lg}} \sim \frac{E_{pp}}{E_{cap}}, \tag{1.166}$$

où h est une dimension caractéristique du problème. On peut alors distinguer différents régimes :

- ▶ si $\text{Bo} \ll 1$, alors l'énergie potentielle de pesanteur est négligeable devant l'énergie capillaire, et le système tend à minimiser sa surface : les effets capillaires dominent les effets de pesanteur ;
- ▶ si $\text{Bo} \gg 1$, l'énergie potentielle de pesanteur domine l'énergie capillaire et le système tend à minimiser son énergie potentielle de pesanteur à l'équilibre : les effets capillaires sont négligeables devant les effets de pesanteur.

On peut alors introduire **la longueur capillaire**

$$\kappa^{-1} = l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{lg}}{\rho_l g}}, \tag{1.167}$$

de telle sorte que le nombre de Bond revient à comparer deux longueurs, à savoir la taille caractéristique du système et la longueur capillaire :

²³ L'énergie capillaire associée à l'interface solide-liquide est négligeable car elle varie comme le rayon de la base de la goutte au carré, qui vaut $R \sin \theta$, où $\theta \ll 1$ dans l'hypothèse où $h \ll R$.

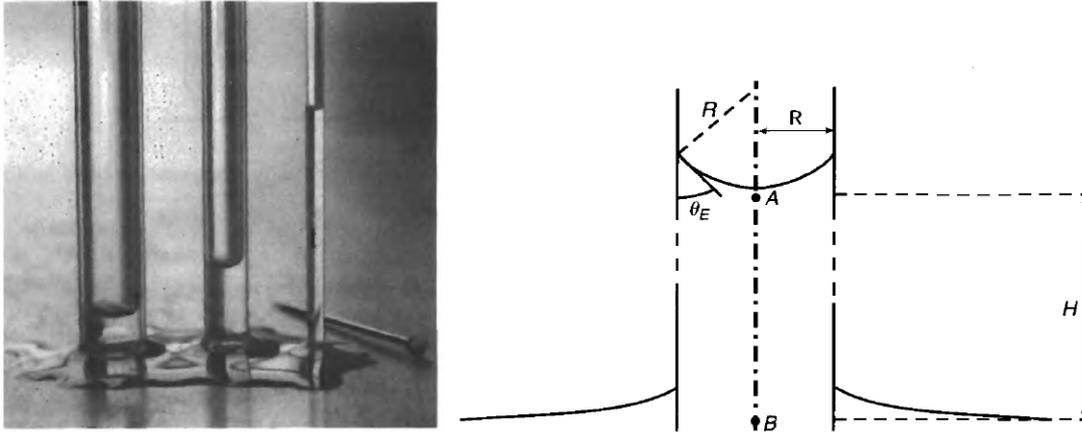


FIGURE 1.12 – Photographie et schéma illustrant la montée capillaire d'un liquide dans un tube issu de la Réf. [1].

- ▶ si $h \ll \kappa^{-1}$ alors les effets capillaires dominent et les effets de la pesanteur peuvent être négligés,
- ▶ si $h \gg \kappa^{-1}$ alors les effets de pesanteur dominent les effets capillaires.

On retrouve bien que les effets capillaires dominent aux petites échelles de longueur.

Pour l'eau, on trouve que la longueur capillaire vaut $\kappa^{-1} = 2,7$ mm. Pour le mercure, elle est légèrement inférieure et vaut $\kappa^{-1} = 1,8$ mm.

1.4.2 Ascension capillaire : loi de Jurin

C'est une expérience qu'on peut réaliser facilement avec du matériel d'enseignement, voir Fig. 1.12. On considère un tube qu'on plonge dans un réservoir de liquide. On observe alors que le liquide **grimpe le long du tube, d'autant plus haut que le diamètre du tube est petit**. Cela est une manifestation frappante de la compétition entre pesanteur et capillarité.

Analyse énergétique

Pour illustrer cela, nous commençons par réaliser un raisonnement énergétique. Si $\gamma_{ls} < \gamma_{sg}$, alors il est plus favorable énergétiquement que le liquide mouille le capillaire. On définit alors le paramètre d'imprégnation

$$I = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} = S + \gamma_{lg} = \gamma_{lg} \cos \theta, \quad (1.168)$$

en utilisant la loi de Young-Dupré, de telle sorte que le liquide mouille le solide dans le capillaire si $I > 0$ ²⁴. Cela revient à la condition $\theta < \pi/2$, qui est la définition de « liquide plutôt mouillant » que nous avons introduite plus haut. On considère un capillaire de diamètre d et on suppose que le liquide s'élève dans le capillaire d'une hauteur²⁵ h . Le liquide dans le champ de pesanteur évoluant à température et pression constantes, il faut minimiser son potentiel enthalpie libre²⁶ $G^* = E_{pp} + U - T_0 S + p_0 V$ (où nous avons explicitement tenu compte de la variation d'énergie potentielle de pesanteur) dont la différentielle peut être facilement obtenue à partir de l'Éq. (1.52)

$$dG^* = dE_{pp} + (p_0 - p_l)dV_l + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})d\Sigma_{ls} + \gamma_{lg}d\Sigma_{lg}. \quad (1.169)$$

L'évolution du liquide se faisant sans variation de volume, et en oubliant la géométrie complexe du ménisque, ce qui nous permet de négliger la variation de surface de l'interface liquide-gaz devant celle de l'interface liquide-solide²⁷, mais aussi de négliger la correction à l'énergie potentielle de pesanteur²⁸,

24. Notons que la condition de mouillage total $S = I - \gamma_{lg} > 0$ est beaucoup plus restrictive que la condition d'imprégnation du capillaire par le liquide.

25. Plus précisément, h désigne la hauteur entre la surface libre du bain et le bas du ménisque [17].

26. Ici, il faut considérer le système constitué du liquide et du champ de pesanteur car les deux interagissent.

27. Cela impose de vérifier que $d \ll h$ à posteriori.

28. Cela impose que $d \ll \kappa^{-1}$, ce qui est la définition d'un tube capillaire

on obtient

$$dG^* = dE_{pp} + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})d\Sigma_{ls} \iff G^*(h) = E_{pp} + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})\Sigma_{ls} = \frac{1}{8}\pi d^2 \rho_1 g h^2 + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg})\pi dh, \quad (1.170)$$

en prenant l'origine de G^* quand le liquide ne mouille pas le solide ($h = 0$). La position de l'interface liquide est alors déterminée en minimisant G^* par rapport à h , ce qui nous permet d'obtenir **la loi de Jurin**

$$h = \frac{4(\gamma_{sg} - \gamma_{ls})}{\rho_1 g d} = \frac{4\gamma_{lg} \cos \theta}{\rho_1 g d} = \frac{4\kappa^{-2} \cos \theta}{d}, \quad (1.171)$$

en utilisant la loi de Young-Dupré. On peut alors revenir sur la condition $h \gg d$, qui est équivalente à la condition $d \ll \kappa^{-1}$, c'est-à-dire à considérer un tube capillaire de diamètre largement inférieur à la longueur capillaire.

Pour un tube capillaire de $d = 0,2 \text{ mm}$, et de l'eau liquide, on obtient une hauteur de montée de l'ordre de $h = 14 \text{ cm}$, qui est nettement appréciable.

La vérification de la loi de Jurin pour différents diamètres d de tube capillaire permet une mesure de la tension de surface liquide-gaz.

Analyse mécanique

Nous nous proposons maintenant de retrouver la loi de Jurin à partir de l'équilibre des pressions. Pour cela, on se place là encore dans le cas où $d \ll \kappa^{-1}$. La forme du ménisque n'est alors dictée que par les effets capillaires, et va donc minimiser sa surface. Comme nous le verrons plus loin, il prend alors la forme d'une calotte sphérique de rayon R relié à l'angle de mouillage θ et au diamètre d du tube par la relation (voir Fig. 1.12)

$$\frac{d}{2R} = \cos \theta. \quad (1.172)$$

On applique alors la loi de Laplace pour déterminer la pression dans le liquide en haut de la colonne, au voisinage proche du ménisque,

$$p_1^\uparrow = p_g - \frac{2\gamma_{lg}}{R} = p_g - \frac{4\gamma_{lg} \cos \theta}{d}, \quad (1.173)$$

où le signe négatif vient du fait que le centre de courbure se trouve dans la phase gazeuse. On utilise alors les lois de l'hydrostatique pour obtenir la pression dans le liquide en bas de la colonne

$$p_1^\downarrow = p_1^\uparrow + \rho_1 g h = p_g + \rho_1 g h - \frac{4\gamma_{lg} \cos \theta}{d}, \quad (1.174)$$

où h désigne la hauteur entre la surface libre du bain de liquide et le bas du ménisque. Comme on suppose que le bain de liquide est en contact avec l'atmosphère, on doit avoir $p_1^\downarrow = p_g$, ce qui nous permet de retrouver l'Éq. (1.171).

1.4.3 Forme des gouttes posées

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à la forme que prend une goutte de liquide partiellement mouillant lorsqu'on la dépose sur un substrat solide, voir Fig. 1.13. On observe alors expérimentalement que pour de petits volumes de liquide, la goutte semble former une calotte sphérique tandis qu'elle s'aplatit et forme un « pancake » pour de plus gros volumes.

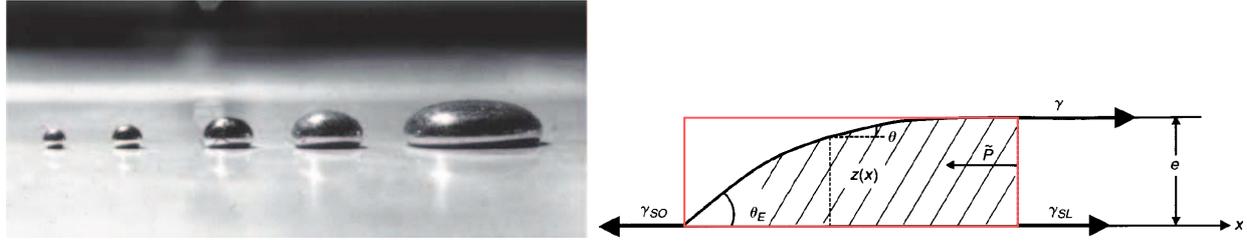


FIGURE 1.13 – Gouttes de mercure posées de différents volumes sur un substrat solide. Illustration issue de la Réf. [3]. Schéma issu de la Réf. [1] pour le bilan mécanique du volume délimité par le cadre rose dans le cas où $Bo \gg 1$.

Cas où $Bo \ll 1$

Dans le cas de petits volumes de liquide, on se trouve dans la situation où la **hauteur caractéristique de la goutte est inférieure à la longueur capillaire** κ^{-1} (ou encore $Bo \ll 1$). La forme de l'interface est alors obtenue en minimisant la surface de la goutte avec la condition que le volume doit être conservé, ou encore en utilisant la loi de Laplace. On paramétrise la surface de l'interface par sa hauteur $\zeta(\rho)$ en coordonnées cylindriques du fait de l'isotropie du problème. L'équation de la surface étant $f(\rho, z) = z - \zeta(\rho)$, le vecteur normal à la surface unitaire dirigé vers l'extérieur s'obtient aisément :

$$\mathbf{n}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{1 + \zeta'(\rho)^2}} \begin{pmatrix} -\zeta'(\rho) \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.175)$$

et la loi de Laplace donne alors

$$\Delta p = \gamma_{\text{g}} \mathcal{C}(\rho) = \gamma_{\text{g}} \nabla \cdot \mathbf{n}(\rho) = -\frac{\gamma_{\text{g}}}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{\rho \zeta'(\rho)}{\sqrt{1 + \zeta'(\rho)^2}} \right). \quad (1.176)$$

Cette équation s'intègre facilement et on obtient

$$\frac{\rho \zeta'(\rho)}{\sqrt{1 + \zeta'(\rho)^2}} = -\frac{\Delta p}{2\gamma_{\text{g}}} \rho^2, \quad (1.177)$$

où la constante d'intégration est prise nulle pour éviter la divergence quand $\rho \rightarrow 0$. L'équation précédente se réécrit sous la forme

$$\zeta'(\rho) = -\frac{\Delta p}{2\gamma_{\text{g}}} \frac{\rho}{\sqrt{1 - \left(\frac{\Delta p}{2\gamma_{\text{g}}} \rho \right)^2}}, \quad (1.178)$$

où $\Delta p > 0$, et où nous avons gardé la solution telle que $\zeta'(\rho) < 0$. Cette équation s'intègre aisément et on trouve

$$\zeta(\rho) = h + \frac{2\gamma_{\text{g}}}{\Delta p} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{\Delta p}{2\gamma_{\text{g}}} \rho \right)^2} - 1 \right], \quad (1.179)$$

en notant h la hauteur maximale de la goutte. Cette équation se réécrit sous la forme [en posant $z = \zeta(\rho)$]

$$\left(z - h + \frac{2\gamma_{\text{g}}}{\Delta p} \right)^2 + \rho^2 = \left(\frac{2\gamma_{\text{g}}}{\Delta p} \right)^2, \quad (1.180)$$

qui est l'**équation d'une sphère** de centre de coordonnées $(0, 0, h - 2\gamma_{\text{g}}/\Delta p)$ en coordonnées cartésiennes, et de rayon $2\gamma_{\text{g}}/\Delta p$. C'est une hypothèse que nous avons déjà fait plus haut à de multiples reprises (notamment dans le cas de la nucléation hétérogène ou de la loi de Jurin) et qu'on justifie ici à posteriori.

Cas où $Bo \gg 1$

Nous allons maintenant nous intéresser au cas inverse où le nombre de Bond est très grand devant 1, ou encore au cas où la **hauteur caractéristique de la goutte est très grande devant la longueur capillaire κ^{-1}** . Expérimentalement, on constate que le profil des gouttes est écrasé par la pesanteur. Pour montrer cela, on étudie le profil de pression à l'intérieur de la goutte $p_1(\rho, z)$. On utilise la loi de la statique des fluides

$$\nabla p_1 = \rho_1 \mathbf{g} \iff p_1(\rho, z) = p_1(\rho, \varsigma(\rho)) - \rho_1 g [z - \varsigma(\rho)], \quad (1.181)$$

où $p_1(\rho, \varsigma(\rho))$ est la pression dans le liquide au voisinage immédiat de l'interface, qui est donné par la loi de Laplace

$$p_1(\rho, \varsigma(\rho)) = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C}(\rho). \quad (1.182)$$

On obtient donc que

$$p_1(\rho, z) = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C}(\rho) - \rho_1 g [z - \varsigma(\rho)]. \quad (1.183)$$

En particulier au voisinage immédiat du substrat solide, on trouve

$$p_1(\rho, 0) = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C}(\rho) + \rho_1 g \varsigma(\rho), \quad (1.184)$$

qui ne peut pas dépendre de ρ à l'équilibre thermodynamique sous peine d'induire des écoulements radiaux. Ainsi, on a

$$\gamma_{lg} \mathcal{C}(\rho) + \rho_1 g \varsigma(\rho) = \Delta p = \text{cste}. \quad (1.185)$$

La compétition entre ces deux termes est précisément donnée par le nombre de Bond :

- ▶ si $Bo \ll 1$, alors le terme de tension de surface l'emporte et on retrouve le cas précédent, car l'équation revient ici à écrire la loi de Laplace ;
- ▶ si $Bo \gg 1$, alors le terme de pesanteur l'emporte et l'équation précédente se réécrit, suffisamment loin de la ligne triple, $\varsigma(\rho) = \text{cste}$.

Nous avons donc bien retrouvé que la goutte formait un « **pancake** », avec une **épaisseur constante loin des bords**. Pour obtenir la valeur de cette épaisseur, nous allons faire un bilan des forces sur un domaine comprenant la ligne triple, le volume de liquide hachuré, ainsi que le volume de gaz dans le cadre rose de la Fig. 1.13. Les forces qui s'exercent sur lui, par unité de longueur transverse et en projection selon l'horizontale sont :

- ▶ la force de pression exercée par le reste du gaz $p_g h$,
- ▶ la force de pression exercée par le reste du liquide²⁹, obtenue en intégrant le profil hydrostatique le long de la colonne

$$-p_g h - \int_0^h dz \rho_1 g z = -p_g h - \frac{1}{2} \rho_1 g h^2, \quad (1.186)$$

- ▶ la force capillaire qui tend à diminuer l'interface solide-liquide γ_{ls} ,
- ▶ la force capillaire qui tend à diminuer l'interface solide-gaz $-\gamma_{sg}$,
- ▶ la force capillaire qui tend à diminuer l'interface liquide-gaz γ_{lg} .

On obtient alors la relation

$$-\frac{1}{2} \rho_1 g h^2 + \gamma_{ls} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg} = 0, \quad (1.187)$$

soit en utilisant la relation de Young-Dupré

$$h = \sqrt{\frac{2(\gamma_{ls} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg})}{\rho_1 g}} = \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}(1 - \cos \theta)}{\rho_1 g}} = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (1.188)$$

On constate que la goutte ne peut pas être plus haute que deux fois la longueur capillaire sous peine de s'effondrer sous son propre poids. On notera que la hauteur maximale est obtenue dans le cas non mouillant, autrement dit $\theta = \pi$.

²⁹. On néglige ici la courbure résiduelle de la goutte proche de la ligne triple, et on considère que la hauteur h est constante de sorte que $p_1 = p_g$ au voisinage immédiat de l'interface d'après la loi de Laplace.

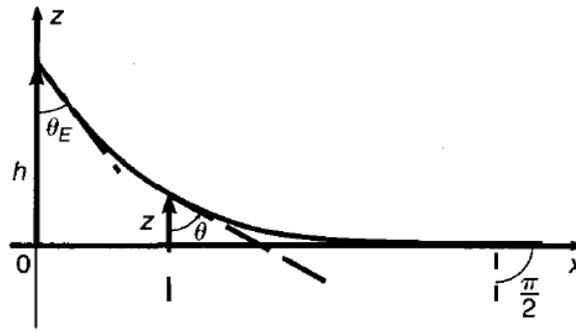


FIGURE 1.14 – Profil de la surface libre perturbée par une plaque solide plongée dans un fluide. Illustration issue de la Réf. [1].

À partir de la mesure de la hauteur, ainsi que de l'angle de mouillage, on peut remonter à la tension de surface γ_{lg} . La mesure de l'angle de mouillage dépend de sa valeur, on peut mentionner :

- ▶ pour $\theta \geq \pi/4$, par photographie et mesure directe à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image,
- ▶ pour $\theta \leq \pi/4$, par réflexion d'un faisceau laser (l'angle de réflexion est relié à l'angle de mouillage) [1, 3],
- ▶ pour $\theta \ll 1$, par interférométrie de coin d'air.

Il existe également d'autres situations où la forme des gouttes permet de remonter à la tension de surface. On peut mentionner la méthode de la goutte pendante, ou encore celle de la goutte tournante [1].

1.4.4 Déformation de la surface libre par la présence de parois solides

Profil au voisinage d'une paroi solide

Du fait de la présence d'objets ou parois, la surface libre d'un liquide est modifiée et n'est plus plane. On observe alors, proche de la surface solide, une courbure de l'interface. Dans un premier temps, on regarde ce qu'il se passe dans le cas d'un seul substrat solide, voir Fig. 1.14. On considère une plaque invariante par translation selon la direction transverse, et on s'intéresse au profil fait par la surface libre. On se place en coordonnées cartésiennes d'origine centrée sur la plaque, et on note $z = \zeta(x)$ l'équation de la surface libre. Au voisinage immédiat de la surface, dans le liquide, la pression est donnée par la loi de Laplace

$$p_l(x, \zeta(x)) = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C}(x). \quad (1.189)$$

Par ailleurs, loin de l'interface, la surface libre est plate et la pression est donc égale à la pression atmosphérique. Ainsi, en utilisant la loi de la statique des fluides, on obtient une seconde expression

$$p_l(x, \zeta(x)) = p_g - \rho_l g \zeta(x), \quad (1.190)$$

soit

$$\gamma_{lg} \mathcal{C}(x) + \rho_l g \zeta(x) = 0. \quad (1.191)$$

Pour calculer la courbure, on note que l'équation de la surface est $f(x, z) = z - \zeta(x)$, de sorte que le vecteur unitaire normal dirigé vers l'extérieur de la surface s'écrit

$$\mathbf{n}(x) = \frac{1}{\sqrt{1 + \zeta'(x)^2}} \begin{pmatrix} -\zeta'(x) \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.192)$$

On en tire alors la courbure par la divergence de ce vecteur, soit

$$\begin{aligned} \gamma_{lg} \frac{d}{dx} \left(\frac{\zeta'(x)}{\sqrt{1 + \zeta'(x)^2}} \right) &= \rho_l g \zeta(x), \\ \frac{\zeta''(x)}{[1 + \zeta'(x)^2]^{3/2}} &= \kappa^2 \zeta(x). \end{aligned} \quad (1.193)$$

On ne peut pas trouver de forme fonctionnelle simple pour $\zeta(x)$. Néanmoins, on peut essayer d'en tirer quelques conclusions physiques en se plaçant dans l'hypothèse de faible courbure $|\zeta'(x)| \ll 1$, ce qui revient à se placer suffisamment loin du ménisque. On trouve alors $\zeta(x) \propto e^{-\kappa x}$ car le profil ne peut pas diverger. Autrement dit, on observe **une décroissance exponentielle du profil dont la distance caractéristique est donnée par la longueur capillaire κ^{-1}** . On peut alors interpréter la longueur capillaire comme une **longueur d'écrantage des effets capillaires**.

Même si on ne peut pas résoudre exactement le profil, on peut tout de même procéder plus loin dans le calcul. Pour cela on multiplie l'Éq. (1.193) par $\zeta'(x)$ et on intègre pour obtenir une intégrale première

$$1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \zeta'(x)^2}} = \frac{1}{2} \kappa^2 \zeta(x)^2, \quad (1.194)$$

où nous avons utilisé que loin du solide, on a $\zeta(x) \rightarrow 0$ et $\zeta'(x) \rightarrow 0$. Par ailleurs, au niveau de l'interface solide ($x = 0$), la pente de la tangente au profil est donnée par l'angle de mouillage, soit $\zeta'(0) = -1/\tan\theta$. En réinjectant dans l'équation précédente, on obtient

$$1 - \sin\theta = \frac{1}{2} \kappa^2 \zeta(0)^2 \iff \zeta(0) = \kappa^{-1} \sqrt{2(1 - \sin\theta)}. \quad (1.195)$$

On peut intégrer l'intégrale première afin de trouver une équation implicite vérifiée par $\zeta(x)$. Pour cela on réécrit l'Éq. (1.194) sous la forme

$$1 + \zeta'(x)^2 = \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{2} \kappa^2 \zeta(x)^2\right]^2} \iff \zeta'(x) = - \frac{\kappa \zeta(x) \left[1 - \frac{1}{4} \kappa^2 \zeta(x)^2\right]^{1/2}}{1 - \frac{1}{2} \kappa^2 \zeta(x)^2}, \quad (1.196)$$

où nous avons gardé la solution correspondant à un profil décroissant. On procède alors par séparation des variables, en faisant le changement de variable $u = \sqrt{1 - [\kappa z/2]^2}$

$$\begin{aligned} \int^{\zeta(x)} \frac{dz}{z} \frac{1 - \frac{1}{2} \kappa^2 z^2}{\sqrt{1 - \frac{1}{4} \kappa^2 z^2}} &= -\kappa x + \text{cste}, \\ \int^{\sqrt{1 - [\kappa \zeta(x)/2]^2}} \frac{2u^2 - 1}{1 - u^2} du &= \kappa x + \text{cste}, \\ \int^{\sqrt{1 - [\kappa \zeta(x)/2]^2}} \left[-2 + \frac{1}{1 - u^2}\right] du &= \kappa x + \text{cste}, \\ [-2u + \text{argth}(u)] \sqrt{1 - [\kappa \zeta(z)/2]^2} &= \kappa x + \text{cste}, \\ -2\sqrt{1 - \frac{1}{4} \kappa^2 \zeta(x)^2} + \text{argth}\left(\sqrt{1 - \frac{1}{4} \kappa^2 \zeta(x)^2}\right) &= \kappa x + \text{cste}, \\ -2\sqrt{1 - \frac{1}{4} \kappa^2 \zeta(x)^2} + \text{argch}\left(\frac{2}{\kappa \zeta(z)}\right) &= \kappa x + \text{cste}, \end{aligned} \quad (1.197)$$

où la constante d'intégration peut être obtenue par l'Éq. (1.195).

Profil des ménisques

Nous considérons maintenant le cas où le liquide est emprisonné dans un récipient solide formé de parois verticales. On appelle alors **ménisque la surface libre courbée du liquide**. Dans cette section, nous souhaitons déterminer la forme d'un ménisque qui résulte de la compétition, là encore, entre capillarité et pesanteur. À partir du résultat obtenu précédemment, on peut en tirer deux cas limites.

- ▶ Si la distance entre les deux plaques solides ou le diamètre d du tube est très grand devant la longueur capillaire κ^{-1} , alors on est ramené au cas précédent et on peut traiter séparément les deux interfaces solides. Le profil est donc courbé sur une distance caractéristique κ^{-1} aux abords des deux solides, mais est plat suffisamment loin d'eux.
- ▶ Si la distance entre les deux plaques, ou si le diamètre d du tube est à l'inverse de l'ordre ou inférieur à la longueur capillaire, alors on ne peut plus traiter les deux interfaces solides séparément. Par contre, l'effet de la pesanteur est négligeable ($Bo \ll 1$), de sorte qu'on s'attend à avoir un ménisque sphérique (correspondant à l'interface de surface minimale).

On retiendra donc que la taille caractéristique du ménisque est donnée par **le minimum du diamètre du tube et de la longueur capillaire**.

Pour obtenir la forme du ménisque, on réalise un bilan des pressions comme nous l'avions fait dans le cas des gouttes posées. Le résultat est similaire, à savoir que

$$\gamma_{lg} \mathcal{C}(\rho) + \rho_1 g \zeta(\rho) = \text{cste}, \quad (1.198)$$

si on décrit le profil du ménisque dans un tube de diamètre d par sa hauteur $\zeta(\rho)$ en coordonnées cylindriques. On retrouve alors les cas précédents dans la limite $Bo \gg 1$ ou $Bo \ll 1$.

1.5 Théorie de Landau-Ginzburg de la tension de surface

Nous proposons ici de décrire la transition de phase liquide-gaz par la théorie de Landau-Ginzburg, ce qui permettra par la suite de donner une autre définition microscopique de la tension de surface.

1.5.1 Rappels sur la théorie de Landau

Landau donne une méthode systématique pour décrire les transitions de phase à partir d'une énergie libre, appelée **énergie libre de Landau**. C'est le **postulat de Landau** : le système peut être décrit par un **potentiel énergie libre** F^* dépendant d'un degré de liberté interne η qui est le **paramètre d'ordre de la transition**, et qui s'annule dans la phase la plus désordonnée. L'équilibre thermodynamique est obtenu en minimisant ce potentiel énergie libre, et la valeur du potentiel au minimum correspond effectivement à l'énergie libre du système [18].

La construction d'une énergie libre de Landau repose sur différentes hypothèses, que nous mentionnons ci-dessous.

- ▶ $F^*(\eta)$ doit refléter les symétries du système considéré.
- ▶ Proche de la transition, l'énergie libre peut être décomposée en puissances du paramètre d'ordre

$$F^*(\eta) = A_0(T) + A_1(T)\eta + \frac{1}{2}A_2(T)\eta^2 + \frac{1}{3}A_3(T)\eta^3 + \frac{1}{4}A_4(T)\eta^4 + \dots, \quad (1.199)$$

où les coefficients du développement dépendent des variables intensives (paramètres de contrôle), comme la température.

- ▶ Dans un système inhomogène, on définit un paramètre d'ordre local $\eta(\mathbf{r})$ et l'énergie libre est supposée être une fonction³⁰ locale de $\eta(\mathbf{r})$, c'est-à-dire une fonction de $\eta(\mathbf{r})$ et d'un nombre fini de ses dérivées.

De l'Éq. (1.199), et pour un système homogène, on tire que la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique est obtenue en résolvant

$$\frac{dF^*}{d\eta}(\eta) = A_1(T) + A_2(T)\eta + A_3(T)\eta^2 + A_4(T)\eta^3 + \dots = 0. \quad (1.200)$$

Comme $\eta = 0$ doit être solution au-delà de la transition, cela impose que $A_1(T) = 0$. On en conclut donc que si $A_4(T) > 0$, on peut se contenter d'un développement tronqué de la forme

$$F^*(\eta) = A_0(T) + \frac{1}{2}A_2(T)\eta^2 + \frac{1}{3}A_3(T)\eta^3 + \frac{1}{4}A_4(T)\eta^4, \quad (1.201)$$

30. On parle alors de fonctionnelle du champ de paramètre d'ordre.

de sorte que le paramètre d'ordre reste borné. Par ailleurs, on veut que le potentiel énergie libre montre un changement de minimum à la transition. Cela impose que A_2 change de signe pour une certaine température, et par la suite, on peut se contenter de prendre $A_2(T)$ affine avec T et les autres coefficients indépendants de T , soit finalement

$$F^*(\eta) = \frac{1}{2}a(T - T^*)\eta^2 + \frac{1}{3}d\eta^3 + \frac{1}{4}b\eta^4, \quad (1.202)$$

en changeant le nom des coefficients dans le développement. Le coefficient $b > 0$ comme mentionné plus haut. C'est également le cas de a car on veut que $\eta = 0$ corresponde à un minimum à suffisamment haute température. Par contre le coefficient d peut être de signe quelconque. Il reste alors à utiliser les propriétés de symétrie afin de simplifier encore davantage ce développement. Dans le cas général, le coefficient d'ordre 3 d est différent de 0, c'est en particulier le cas pour la transition liquide-gaz.

Ce n'est pas le cas, à l'inverse, pour des systèmes qui sont invariants par la transformation $\eta \rightarrow -\eta$, comme pour les milieux magnétiques dans la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique. Dans ce cas, on aura $d = 0$.

Comme mentionné précédemment, l'équilibre s'obtient en minimisant le potentiel énergie libre :

$$\begin{aligned} \frac{dF^*}{d\eta} = 0 &\iff \eta \left[a(T - T^*) + d\eta + b\eta^2 \right] = 0, \\ &\iff \eta = 0 \text{ ou } \eta = \eta_{\pm} = -\frac{d}{2b} \pm \frac{\sqrt{d^2 - 4ab(T - T^*)}}{2b} \text{ si } T < T_{\text{méta}} = T^* + \frac{d^2}{4ab}. \end{aligned} \quad (1.203)$$

On rappelle que $\eta = 0$ correspond à la phase la plus désordonnée, tandis que la valeur de $\eta \neq 0$ correspond à la phase ordonnée³¹. On peut également noter que le signe de η_{\pm} dépend à la fois de d et de T . Si $d > 0$ alors $\eta_- < 0$, tandis que η_+ est du signe opposé de $T - T^*$. Si $d < 0$ par contre, $\eta_+ > 0$, tandis que η_- est du signe de $T - T^*$. Par ailleurs, on a toujours $\eta_+ > \eta_-$.

Afin de connaître la stabilité de ces extréma, on peut également calculer la dérivée seconde du potentiel énergie libre

$$\frac{d^2F^*}{d\eta^2}(\eta) = a(T - T^*) + 2d\eta + 3b\eta^2. \quad (1.204)$$

On en conclut que $\eta = 0$ est un minimum si et seulement si $T > T^*$, et un maximum sinon : la phase correspondant à $\eta = 0$ ne peut être stable que si $T > T^*$, mais cela est une condition nécessaire, nullement suffisante. Pour les deux autres points fixes, on trouve

$$\begin{aligned} \frac{d^2F^*}{d\eta^2}(\eta_{\pm}) &= -2a(T - T^*) - d\eta_{\pm} = -2a(T - T^*) + \frac{d^2}{2b} \left[1 \mp \frac{|d|}{d} \sqrt{1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2}} \right], \\ &= \frac{d^2}{2b} \left[1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2} \mp \frac{|d|}{d} \sqrt{1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2}} \right], \\ &= \frac{d^2}{2b} \sqrt{1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2}} \left[\sqrt{1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2}} \mp \frac{|d|}{d} \right]. \end{aligned} \quad (1.205)$$

Cette valeur de η correspond à un minimum à la condition que la dérivée seconde soit positive. Si $d > 0$, alors η_- est toujours un minimum de F^* tandis que η_+ sera un minimum à la condition que $T < T^*$. Si $d < 0$, alors à l'inverse η_+ sera toujours un minimum de F^* , tandis que η_- sera un minimum si $T < T^*$. On en déduit alors les différents comportements que nous détaillons ci-dessous.

- Si $T > T_{\text{méta}}$, alors le potentiel énergie libre présente un unique minimum pour $\eta = 0$, qui est donc la solution stable : le système est dans la phase désordonnée.

31. L'une des solutions correspond à un minimum de F^* , l'autre solution à un maximum.

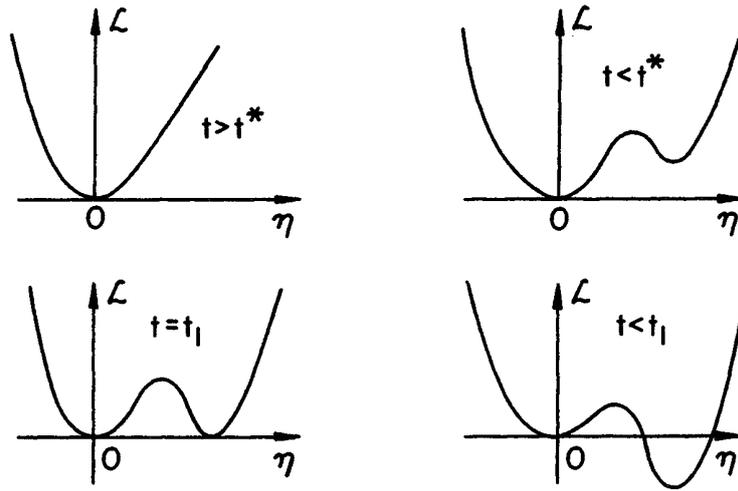


FIGURE 1.15 – Illustration de l'évolution en fonction de la température du potentiel énergie libre de Landau $F^*(\eta)$, issue de la Réf. [18].

- ▶ Si $T^* < T < T_{\text{méta}}$, alors le potentiel énergie libre présente deux minima $\eta = 0$ et $\eta = \eta_{-\text{signe}(d)}$ séparés par un maximum en $\eta = \eta_+$: l'état thermodynamique du système à l'équilibre est obtenu en cherchant le minimum absolu du potentiel énergie libre.
- ▶ Si $T < T^*$, alors le potentiel énergie libre présente deux minima en $\eta = \eta_{\pm}$ séparés par un maximum en $\eta = 0$.

On en déduit donc que $T_{\text{méta}}$ représente la limite de métastabilité de la phase ordonnée, et T^* celle de la phase désordonnée. De plus, pour décrire la phénoménologie de la transition liquide-gaz, nous verrons que $\eta > 0$ pour la phase ordonnée, ce qui impose de considérer le cas $d < 0$ ³². On peut enfin trouver la température de transition T_t en cherchant quand les deux minima du potentiel énergie libre sont égaux dans la région $T^* < T < T_{\text{méta}}$:

$$\begin{aligned}
 F^*(\eta_+) = F^*(0) &\iff \frac{1}{2}a(T - T^*) + \frac{1}{3}d\eta_+ + \frac{1}{4}b\eta_+^2 = 0, \\
 &\iff \frac{1}{4}a(T - T^*) + \frac{1}{12}d\eta_+ = 0, \\
 &\iff \frac{6ab(T - T^*)}{d^2} = 1 + \sqrt{1 - \frac{4ab(T - T^*)}{d^2}}, \\
 &\iff \frac{4ab(T - T^*)}{d^2} \left[\frac{9ab(T - T^*)}{d^2} - 2 \right] = 0, \\
 &\iff T = T_t = T^* + \frac{2d^2}{9ab} < T_{\text{méta}}.
 \end{aligned} \tag{1.206}$$

L'évolution du potentiel énergie libre de Landau est représentée Fig. 1.15 : elle montre la métastabilité des phases de part et d'autre de la transition, ainsi que la transition en elle-même quand les deux minima correspondent au même potentiel énergie libre.

Dans un système inhomogène, nous devons maintenant ajouter un terme dans le potentiel énergie libre qui pénalise l'existence d'interfaces, on parle alors de **fonctionnelle d'énergie libre de**

³². Le second minimum de F^* est alors atteint pour η_+ .

Landau-Ginzburg. Au plus petit ordre non nul, nous pouvons donc écrire

$$\begin{aligned} F^*[\eta(\mathbf{r})] &= \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2}a(T - T^*)\eta(\mathbf{r})^2 + \frac{1}{3}d\eta(\mathbf{r})^3 + \frac{1}{4}b\eta(\mathbf{r})^4 + \frac{1}{2}c[\nabla\eta(\mathbf{r})]^2 \right\}, \\ &= \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2}c[\nabla\eta(\mathbf{r})]^2 + f^*(\eta(\mathbf{r})) \right\}, \\ &= \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \mathcal{L}(\eta(\mathbf{r}), \nabla\eta(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (1.207)$$

où c est un autre coefficient positif, qu'on peut prendre indépendant de la température. Nous avons également introduit la densité d'énergie libre de Landau f^* locale, ainsi que le Lagrangien \mathcal{L} associé au problème. Dans ce cas, la minimisation du potentiel énergie libre se fait en écrivant l'équation d'Euler-Lagrange

$$\sum_i \partial_i \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial_i \eta)} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 0 \iff c\Delta\eta(\mathbf{r}) = \frac{df^*}{d\eta}(\eta\mathbf{r}). \quad (1.208)$$

La théorie de Landau est une **approximation champ moyen** car elle considère que le système se trouve de façon homogène dans l'une ou l'autre des phases. Pour certains modèles, le développement de Landau de l'énergie libre peut être obtenu exactement dans l'approximation champ moyen, c'est-à-dire en négligeant les corrélations entre fluctuations et en considérant que les interactions entre constituants peuvent être moyennées pour se résumer à un champ moyen subi par chaque constituant. En particulier, la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre permet de retrouver les exposants critiques associés à la théorie champ moyen.

La théorie de Landau-Ginzburg est une première approximation de la description des transitions de phase au-delà du champ moyen, car elle permet de traiter les interfaces et les processus de nucléation. Il n'en reste pas moins que cette approche est perturbative, car elle correspond à un développement en gradients autour de la solution champ moyen.

1.5.2 Calcul de la tension de surface par la méthode des instantons

Nous allons maintenant nous intéresser au cas de la transition liquide-gaz, pour laquelle plusieurs choix de paramètre d'ordre sont possibles, ici on prendra

$$\eta = \rho - \rho_g, \quad (1.209)$$

où ρ est la masse volumique du système et ρ_g celle de la phase gazeuse.

Nous voulons décrire la coexistence entre le liquide et le gaz le long d'une interface plane de surface Σ . On notera z la coordonnée normale à l'interface. En particulier, on cherche si l'Éq. (1.208) admet une solution telle que $\rho(z \rightarrow -\infty) = \rho_l$ et $\rho(z \rightarrow +\infty) = \rho_g$, ou encore $\eta(z \rightarrow -\infty) = \rho_l - \rho_g = \eta_+$ et $\eta(z \rightarrow +\infty) = 0$. Dans ce cas particulier unidimensionnel, l'Éq. (1.208) se réécrit sous la forme

$$c \frac{d^2\eta}{dz^2} = \frac{df^*}{d\eta}(\eta(z)). \quad (1.210)$$

qui admet une intégrale première, obtenue en multipliant par la dérivée première de η puis en intégrant,

$$\frac{1}{2}c \left(\frac{d\eta}{dz} \right)^2 = f^*(\eta(z)) - f^*(\eta_+), \quad (1.211)$$

où la constante d'intégration est obtenue en supposant qu'à grande distance ($z \rightarrow -\infty$), le système converge vers $\eta = \eta_+$ avec une tangente horizontale nulle. Cette solution est parfois qualifiée d'**instanton** en théorie des champs. Pour qu'elle soit bien définie, il faut que les deux phases puissent exister et être métastables, ce qui impose que $T^* < T < T_{\text{méta}}$ et que $0 \leq \eta(z) \leq \eta_+$ (voir les trois

derniers schémas de la Fig. 1.15). Pour simplifier³³, nous allons nous placer à coexistence entre les deux phases, de sorte que $f^*(\eta_+) = f^*(0) = 0$ et $\eta_+ = -2d/(3b)$ (on rappelle que $d < 0$).

En réinjectant dans l'expression du potentiel énergie libre, on obtient la valeur de l'énergie libre à l'équilibre, en notant Σ la surface du système dans le plan (O, x, y) ,

$$F = \Sigma \int_{-\infty}^{+\infty} dz c \left(\frac{d\eta}{dz} \right)^2 = \Sigma \int_0^{\rho_1 - \rho_g} d\eta \sqrt{2cf^*(\eta)} = \Sigma \int_{\rho_g}^{\rho_1} d\rho \sqrt{2cf^*(\rho - \rho_g)}, \quad (1.212)$$

en faisant le changement de variable $\eta = \eta(z)$ dans l'intégrale. Par définition, on identifie alors la tension de surface comme étant le terme proportionnel à la surface de l'interface Σ dans l'énergie libre, soit

$$\boxed{\gamma_g = \sqrt{2c} \int_{\rho_g}^{\rho_1} d\rho \sqrt{f^*(\rho - \rho_g)} = c \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2}, \quad (1.213)$$

qui ne dépend que du profil de densité au niveau de l'interface [9].

Par ailleurs, le profil de densité peut être déterminé en résolvant l'Éq. (1.211) par séparation des variables, en gardant la solution telle que $\eta(z)$ soit une fonction décroissante :

$$\begin{aligned} \int^{\eta(z)} \frac{d\eta}{\sqrt{\frac{1}{2}a(T_t - T^*)\eta^2 + \frac{1}{3}d\eta^3 + \frac{1}{4}b\eta^4}} &= -\sqrt{\frac{2}{c}}z + \text{cste}, \\ \int^{\eta(z)} \frac{d\eta}{\eta \sqrt{\frac{d^2}{9b} + \frac{1}{3}d\eta + \frac{1}{4}b\eta^2}} &= -\sqrt{\frac{2}{c}}z + \text{cste}, \\ \int^{\eta(z)} \frac{d\eta}{\eta(\eta_+ - \eta)} &= -\sqrt{\frac{b}{2c}}z + \text{cste}, \\ \int^{\eta(z)} \frac{d\eta}{\eta_+} \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta_+ - \eta} \right) &= -\sqrt{\frac{b}{2c}}z + \text{cste}, \\ \ln \left[\frac{\eta(z)}{\eta_+ - \eta(z)} \right] &= -\sqrt{\frac{b\eta_+^2}{2c}}z + \text{cste}, \\ \frac{\eta(z)}{\eta_+ - \eta(z)} &= \exp \left[-\sqrt{\frac{b\eta_+^2}{2c}}(z - z_i) \right], \end{aligned} \quad (1.214)$$

soit après quelques manipulations

$$\boxed{\rho(z) = \frac{\rho_g + \rho_1}{2} + \frac{\rho_g - \rho_1}{2} \tanh \left(\frac{z - z_i}{\xi} \right)}, \quad (1.215)$$

où ξ désigne la largeur de l'interface donnée par la relation (en utilisant l'expression de η_+)

$$\boxed{\xi = 2\sqrt{\frac{2c}{b(\rho_1 - \rho_g)^2}}}, \quad (1.216)$$

et z_i la position de son milieu.

³³. On peut le faire dans le cas général, mais dans ce cas l'énergie libre fait intervenir deux contributions, un terme volumique correspondant à la différence d'énergie libre entre les phases stable et métastable, et un terme surfacique correspondant à la tension de surface [19].

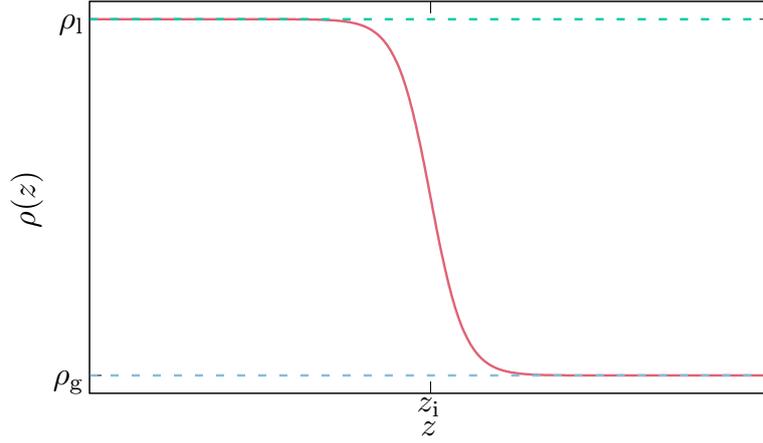


FIGURE 1.16 – Profil de densité à l'interface liquide-gaz à coexistence.

Le profil est donc défini à une translation près, correspondant à la position z_i du milieu de l'interface. Il est représenté Fig. 1.16, et décroît sur une distance caractéristique ξ , qui se trouve être la longueur de corrélation associée à la transition de phase liquide-gaz. En réinjectant ce profil dans l'expression de la tension de la surface, on trouve

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\text{lg}} &= c \left(\frac{\rho_l - \rho_g}{2\xi} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[1 - \tanh^2 \left(-\frac{z - z_i}{\xi} \right) \right]^2, \\
 &= \frac{c(\rho_l - \rho_g)^2}{4\xi} \int_{-\infty}^{+\infty} du \left[1 - \tanh^2(u) \right]^2, \\
 &= \frac{c(\rho_l - \rho_g)^2}{4\xi} \int_{-1}^1 dv (1 - v^2), \\
 &= \frac{c(\rho_l - \rho_g)^2}{3\xi}, \\
 &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{bc}{2}} (\rho_l - \rho_g)^3.
 \end{aligned} \tag{1.217}$$

On notera en premier lieu que la tension de surface est d'autant plus grande que le liquide est dense, ce qui est observé en pratique. En outre, on peut remarquer que la tension de surface s'annule quand $\rho_l = \rho_g$, c'est-à-dire au point critique. Par ailleurs, en champ moyen, le paramètre d'ordre varie proche du point critique selon la relation $\rho_l - \rho_g \sim (T - T_c)^\beta$ avec $\beta = 1/2$ [18] et T_c la température critique. On en déduit alors que $\gamma_{\text{lg}} \sim (T - T_c)^{3/2}$. Par ailleurs, on retrouve également la relation de scaling concernant la longueur de corrélation, à savoir que $\xi \sim (T - T_c)^{-\nu}$ avec $\nu = 1$ proche du point critique.

2 Aspects dynamiques de la capillarité

2.1 Dynamique de la ligne triple

2.1.1 Hystérésis de mouillage

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'à l'équilibre thermodynamique, l'angle de mouillage était uniforme et ne dépendait que des tensions de surface des trois phases en présence : il est donné par la relation de Young-Dupré. Cependant, dans notre argument, le substrat solide est supposé idéal, c'est-à-dire dénué de tout défaut (rugosité ou tache). En présence de défauts sur le substrat solide, la tension de surface devient non uniforme sur le substrat solide, de sorte que l'angle de mouillage peut varier, même en régime stationnaire¹.

Expérimentalement, on constate que θ peut varier dans un intervalle $[\theta_r, \theta_a]$ sans que la ligne triple ne bouge. L'angle θ_r s'appelle **l'angle de reculée** de la ligne triple, θ_a **l'angle d'avancée**. Autrement dit, l'angle de mouillage n'est plus unique mais dépend de la manière dont la goutte a été préparée : on parle **d'hystérésis de mouillage**, voir Fig. 2.1.

Une manifestation simple de cette hystérésis de mouillage consiste en le piégeage de gouttes d'eau dans un tube capillaire, qui ne coule pas malgré la force de pesanteur, voir Fig. 2.1. Pour illustrer cela, faisons un bilan des forces s'exerçant sur le liquide. On considérera que le diamètre du tube d est très inférieur à la longueur capillaire κ^{-1} pour négliger la forme des ménisques. Les différentes forces en présence sont, selon la verticale ascendante,

- ▶ le poids du fluide $P = -\pi(d^2/4)h\rho_l g$, en notant h la hauteur de liquide (on négligera la correction de la poussée d'Archimède) ;
- ▶ les forces de pression exercées par l'air de part et d'autre du liquide, qui se compensent ;
- ▶ les forces capillaires exercées par le tube capillaire, qui se compensent là encore ;
- ▶ les forces capillaires exercées par le gaz $F_{\text{cap}} = \pi d \gamma_{lg} (\cos \theta_2 - \cos \theta_1)$.

L'équilibre mécanique du liquide conduit alors à

$$-\frac{1}{4}\pi d^2 h \rho_l g + \pi d \gamma_{lg} (\cos \theta_2 - \cos \theta_1) = 0 \iff \cos \theta_2 - \cos \theta_1 = \frac{\rho_l g d h}{4 \gamma_{lg}}. \quad (2.1)$$

Cela impose en particulier que $\theta_2 < \theta_1$. Par ailleurs, le système étant stationnaire, les angles doivent être compris dans l'intervalle $[\theta_r, \theta_a]$, soit ici $\theta_r < \theta_2 < \theta_1 < \theta_a$, ou encore

$$\cos \theta_r - \cos \theta_a > \cos \theta_2 - \cos \theta_1 = \frac{\rho_l g d h}{4 \gamma_{lg}} = \frac{\rho_l g \mathcal{V}}{4 \pi d \gamma_{lg}}, \quad (2.2)$$

où \mathcal{V} désigne le volume de la goutte. On peut alors en tirer plusieurs conséquences :

- ▶ il ne peut y avoir d'équilibre sans hystérésis (si $\theta_a = \theta_r$) ;
- ▶ à volume de goutte fixée, l'équilibre n'est possible que dans des capillaires suffisamment étroits ;
- ▶ à diamètre de tube capillaire fixé, l'équilibre n'est possible que pour des volumes de gouttes suffisamment faibles.

1. On ne parle plus d'équilibre thermodynamique ici, car le substrat n'est pas parfait. Par contre, le système atteint une situation invariante dans le temps.

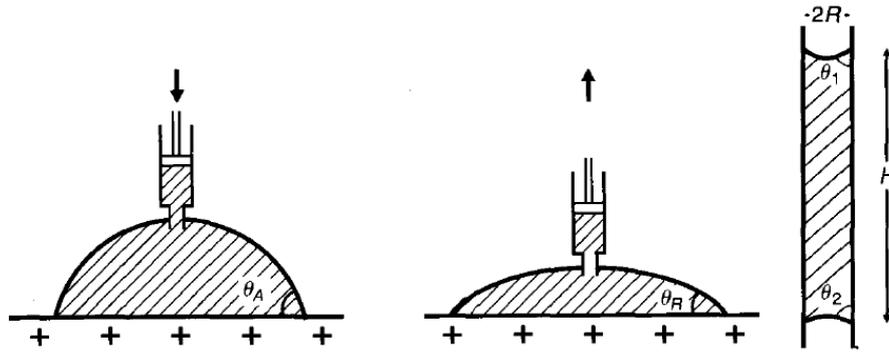


FIGURE 2.1 – Illustration de l'hystérésis de mouillage avec les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r . Goutte d'eau coincée dans un tube capillaire par hystérésis de mouillage. Schémas issus de la Réf. [1].

2.1.2 Angle de mouillage dynamique

Nous revenons maintenant au cas d'une surface propre, c'est-à-dire dénuée d'hystérésis de mouillage. À l'équilibre, l'angle de mouillage est constant, correspondant à l'équilibre mécanique des forces d'un domaine centré sur la ligne triple². Si l'angle de mouillage $\theta_d \neq \theta$, alors le système n'est pas à l'équilibre, ce qui conduit alors à une force nette s'exerçant sur la ligne triple et la déplaçant : on parle alors d'**angle de mouillage dynamique**. Plus précisément, si on reprend le schéma de la Fig. 1.9, on constate que la résultante des forces dans le plan du substrat solide s'écrit

$$F(\theta_d) = \gamma_{ls} - \gamma_{sg} + \gamma_{lg} \cos \theta_d = \gamma_{lg} (\cos \theta_d - \cos \theta), \quad (2.3)$$

dans le cas du mouillage partiel, en utilisant la loi de Young-Dupré. On retrouve alors que $F(\theta) = 0$, correspondant à l'équilibre mécanique. Par ailleurs, si $\theta_d < \theta$ (resp. $\theta_d > \theta$), on observe que $F(\theta_d) > 0$ [resp. $F(\theta_d) < 0$], correspondant à une contraction (resp. un étalement) de la goutte de liquide.

Dans le cas du mouillage total, l'Éq. (2.3) se réécrit sous la forme

$$F(\theta_d) = -S - \gamma_{lg}(1 - \cos \theta_d), \quad (2.4)$$

qui est toujours négative, car $S > 0$. Autrement dit, la force semble toujours mener à davantage d'étalement, sans jamais atteindre une situation d'équilibre. En réalité, microscopiquement, on observe la formation d'un film d'épaisseur nanoscopique en avant de la goutte qui s'étale, appelé film précurseur. En présence de ce film précurseur et en aval de celui-ci, la force qui s'exerce sur le « coin³ de liquide » n'est plus que

$$F(\theta_d) = -\gamma_{lg}(1 - \cos \theta_d), \quad (2.5)$$

qui s'annule bien quand $\theta_d = 0$ [1].

2.2 Écoulements viscopillaires

Dans cette section, nous allons décrire la compétition entre capillarité et viscosité dans l'étude des écoulements de fluides.

2.2.1 Approximation de lubrification

Nous commençons par décrire l'écoulement des fluides dans l'**approximation de lubrification** lorsque les lignes de courant sont quasi-parallèles. Nous considérons ici le cas d'un volume de fluide

2. Par abus de langage, et de concept physique, on parle souvent d'équilibre mécanique de la ligne triple elle-même.

3. Avec des guillemets, car c'est un coin de liquide effectif, venant du fait qu'on ne voit pas le film en amont.

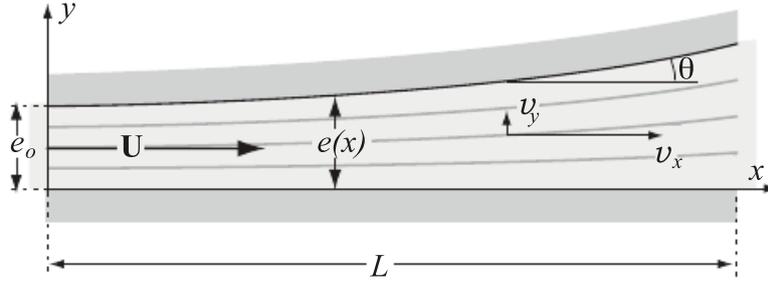


FIGURE 2.2 – Schéma d'un écoulement dans l'approximation de lubrification issue de la Réf. [3].

délimité par deux surfaces dont l'une est plane⁴. On note

$$e(x) = e_0 + \int_0^x dx' \tan \theta(x') \simeq e_0 + \int_0^x dx' \theta(x'), \quad (2.6)$$

l'épaisseur variable entre les deux surfaces, où nous avons supposé que $\theta \ll 1$, voir Fig. 2.2. De plus, nous allons supposer que la distance caractéristique de variation de l'épaisseur est très faible devant l'épaisseur e elle-même, ce qui requiert que

$$\left| \frac{\partial \theta}{\partial x} \right| \ll \frac{1}{e_0}. \quad (2.7)$$

Nous supposons par la suite que le problème est invariant par translation selon la variable z , de sorte que le champ de vitesse s'écrit $\mathbf{v}(x, y, t) = v_x(x, y, t)\mathbf{e}_x + v_y(x, y, t)\mathbf{e}_y$. Nous voulons maintenant décrire l'écoulement, à l'aide de l'équation de conservation de la masse, et celle de Navier-Stokes. La première, dans l'hypothèse où la masse volumique est constante, s'écrit

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \quad (2.8)$$

La seconde, en projection selon les directions \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y , s'écrit

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial p}{\partial x} + g_x + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right), \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial p}{\partial y} + g_y + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} \right), \end{cases} \quad (2.9)$$

où ν désigne la viscosité cinématique, et \mathbf{g} la résultante des forces extérieures s'exerçant sur le fluide par unité de masse.

Nous voulons simplifier ces équations, et pour cela, nous allons réaliser plusieurs ordres de grandeur. Nous noterons V_x et V_y les échelles caractéristiques de vitesse selon \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y respectivement, ℓ l'échelle caractéristique de longueur selon \mathbf{e}_x , Θ l'ordre de grandeur de θ et T un temps caractéristique. Nous allons supposer que l'écoulement est laminaire, de sorte que

$$\frac{V_y}{V_x} \sim \tan \Theta \sim \Theta \iff V_y \sim \Theta V_x \ll V_x. \quad (2.10)$$

4. Elle peut être non plane tant que ses rayons de courbure sont très grands devant les autres dimensions spatiales impliquées, notamment l'épaisseur, et varient peu spatialement, là encore par rapport aux autres dimensions caractéristiques.

Ensuite, à partir de l'équation de conservation de la masse, on tire que⁵

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = -\frac{\partial v_y}{\partial y} \iff \frac{V_x}{\ell} \sim \frac{V_y}{e_0} \iff \ell \sim \frac{e_0}{\Theta} \gg e_0. \quad (2.11)$$

On estime ensuite les différents termes intervenant dans l'équation de Navier-Stokes. Nous nous focalisons sur la composante de la vitesse selon \mathbf{e}_x qui est d'un ordre de grandeur supérieur à la composante de la vitesse selon \mathbf{e}_y :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} \sim v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \sim \frac{V_x^2}{\ell} \sim \frac{V_x^2 \Theta}{e_0}, \\ \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} \sim \frac{\nu V_x}{\ell^2} \sim \frac{\nu V_x \Theta^2}{e_0^2}, \\ \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \sim \frac{\nu V_x}{e_0^2}, \\ \frac{\partial v_x}{\partial t} \sim \frac{V_x}{T}. \end{array} \right. \quad (2.12)$$

On en déduit alors que, pour le terme visqueux, la dérivée longitudinale (selon \mathbf{e}_x) est négligeable devant la dérivée transverse (selon \mathbf{e}_y). Ensuite, la comparaison des termes non linéaires et visqueux conduit au ratio

$$\frac{v_x \partial v_x / \partial x}{\nu \partial^2 v_x / \partial y^2} \sim \frac{e_0 V_x \Theta}{\nu} = \text{Re}\Theta, \quad (2.13)$$

où $\text{Re} = e_0 V_x / \nu$ désigne le nombre de Reynolds. Si $\text{Re}\Theta \ll 1$, alors on pourra négliger le terme non linéaire devant le terme visqueux. Il nous reste ensuite à discuter le terme instationnaire dans le bilan de quantité de mouvement selon la direction \mathbf{e}_x , qu'on doit comparer au terme visqueux

$$\frac{\partial v_x / \partial t}{\nu \partial^2 v_x / \partial y^2} \sim \frac{e_0^2}{\nu T}, \quad (2.14)$$

qui sera très petit devant 1, à la condition que le temps typique T soit très grand devant le temps caractéristique e_0^2 / ν de diffusion de la quantité de mouvement selon la direction transverse.

Approximation de lubrification

L'approximation de lubrification repose sur les hypothèses suivantes :

- ▶ écoulement laminaire quasi-parallèle ($\theta \ll 1$),
- ▶ écoulement visqueux^a

$$\boxed{\text{Re} \ll \frac{1}{\theta}}, \quad (2.15)$$

- ▶ écoulement stationnaire.

Dans ces conditions, la projection de l'équation de Navier-Stokes selon la direction longitudinale s'écrit simplement

$$\boxed{\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_1 g_x}, \quad (2.16)$$

où η désigne la viscosité cinématique.

^a. Cette condition est beaucoup moins restrictive que pour un écoulement macroscopique (de Stokes), pour lequel $\Theta \sim 1$ et donc pour lequel la condition précédente devient simplement $\text{Re} \ll 1$.

5. C'est ici que l'hypothèse de l'Éq. (2.7) joue son rôle, pour ne pas introduire d'autre dimension caractéristique de variation de l'écoulement selon \mathbf{e}_x .

Enfin, il faut mentionner la projection de l'équation de Navier-Stokes selon la direction \mathbf{e}_y . Comme $V_y/V_x \sim \Theta$, on observe que tous les termes sont au moins d'un ordre de grandeur inférieur à ceux selon \mathbf{e}_x . On en déduit alors, qu'au plus petit ordre non nul, l'équation de Navier-Stokes selon la direction transverse se réécrit

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial y} = \rho_1 g_y.} \quad (2.17)$$

2.2.2 Dynamique d'imprégnation et loi de Washburn

Nous voulons maintenant décrire la dynamique d'imprégnation d'un liquide dans un tube capillaire, par exemple afin de modéliser l'ascension capillaire du liquide vers sa hauteur d'équilibre donnée par la loi de Jurin [voir l'Éq. (1.171)]. Pour cela, nous considérons un tube capillaire de diamètre d et on note $h(t)$ la hauteur du bas du ménisque de la surface libre du liquide dans le tube. Imaginons que la hauteur $h(t)$ est infinitésimale (très inférieure à toute dimension caractéristique comme d ou la longueur capillaire κ^{-1}). Alors la pression au sommet de la colonne de liquide est donnée par la loi de Laplace en régime stationnaire $p_1 = p_g - 2\gamma_{lg}/r$, où r est le rayon de courbure du ménisque supposé sphérique (ce qui est le cas si $d \ll \kappa^{-1}$). En particulier $p_1 < p_g$ qui est aussi la pression à la base de la colonne de liquide. Ce gradient de pression génère donc un écoulement : le fluide à la base de la colonne pousse le liquide jusqu'à ce que le gradient de pression induit par la pesanteur compense celui induit par la capillarité. Cela se produit quand $h(t)$ est égale à la hauteur h_{eq} de liquide donnée par la loi de Jurin.

Description hydrodynamique

Nous allons nous placer dans l'approximation de lubrification. En coordonnées cylindriques, les équations se réécrivent sous la forme

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial \rho} = 0, \\ \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial v_z}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial p}{\partial z} + \rho_1 g. \end{cases} \quad (2.18)$$

Ainsi, on en déduit que la pression ne dépend que de z dans la colonne et du temps, de sorte que la seconde équation peut se réécrire sous la forme

$$\begin{cases} \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial v_z}{\partial \rho} \right) = A(t), \\ \frac{\partial p}{\partial z} + \rho_1 g = A(t), \end{cases} \quad (2.19)$$

où $A(t)$ est une fonction du temps uniquement. On peut alors intégrer deux fois pour obtenir le profil de vitesse dans le tube, en utilisant la condition aux limites $v_z(d/2, t) = 0$:

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial \rho} = \frac{A(t)\rho^2}{2\eta} + B(t), \quad (2.20)$$

où $B(t) = 0$ pour éviter la divergence du champ de vitesse en $\rho = 0$, puis

$$v_z(\rho, t) = \frac{A(t)}{4\eta} \left[\rho^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right]. \quad (2.21)$$

On peut déterminer $A(t)$ à partir de la seconde ligne de l'Éq. (2.19) :

$$A(t) = \frac{\partial p}{\partial z} + \rho_1 g = \frac{p(h(t), t) - p_g}{h(t)} + \rho_1 g = \rho_1 g - \frac{4\gamma_{lg} \cos \theta}{dh(t)}, \quad (2.22)$$

en supposant que l'équilibre mécanique est assuré à chaque instant au niveau de la ligne triple, ou encore que le temps d'ascension typique est très grand devant le temps nécessaire pour assurer l'équilibre mécanique du ménisque, afin de pouvoir utiliser les lois de Laplace et de Young-Dupré. On peut alors en déduire une équation différentielle vérifiée par $h(t)$:

$$\frac{dh}{dt}(t) = v_z(0, t) = \frac{d^2}{16\eta} \left[\frac{4\gamma_{lg} \cos \theta}{dh(t)} - \rho_{lg} \right] = \frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} \left[\frac{h_{eq}}{h(t)} - 1 \right]. \quad (2.23)$$

On peut alors noter que la dérivée première de $h(t)$ s'annule quand $h(t) = h_{eq}$, c'est-à-dire quand on atteint l'équilibre thermodynamique et la hauteur prédite par la loi de Jurin. On peut alors plus loin et obtenir la loi horaire $h(t)$. Pour cela, on intègre l'équation précédente par séparation des variables

$$\begin{aligned} \int_0^{h(t)} \frac{dh}{\frac{h_{eq}}{h} - 1} &= \frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} t, \\ \int_0^{h(t)} \frac{dh}{\frac{h_{eq}}{h} - 1} &= \frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} t, \\ \int_0^{h(t)} dh \left\{ -1 + \frac{h_{eq}}{h} \right\} &= \frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} t, \\ [-h - h_{eq} \ln(h_{eq} - h)]_0^{h(t)} &= \frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} t, \\ h(t) + h_{eq} \ln \left[1 - \frac{h(t)}{h_{eq}} \right] &= -\frac{\rho_{lg} d^2}{16\eta} t, \end{aligned} \quad (2.24)$$

qu'il n'est pas aisé d'inverser. On peut néanmoins séparer deux cas limites :

- au début de la phase d'ascension $h(t) \ll h_{eq}$, on peut faire un développement limité du membre de gauche, et on obtient

$$h(t)^2 = \frac{\rho_{lg} d^2 h_{eq}}{8\eta} t = \frac{\gamma_{lg} d \cos \theta}{2\eta} t, \quad (2.25)$$

qui est la **loi d'imprégnation de Washburn** [$h(t) \sim \sqrt{t}$];

- à temps longs, quand $h(t) \simeq h_{eq}$, on obtient

$$h(t) = h_{eq} \left[1 - e^{-t/\tau} \right], \quad (2.26)$$

où le temps caractéristique de montée est $\tau = 4\eta h_{eq}^2 / (\gamma_{lg} d \cos \theta)$.

Il faut maintenant revenir sur l'hypothèse de lubrification. L'écoulement étant parallèle, le terme non linéaire est rigoureusement nul. Cependant, il faut s'intéresser au terme non stationnaire, et en particulier il faut s'assurer que

$$\left| \frac{h}{dh/dt} \right| \gg \frac{\rho_{lg} d^2}{4\eta}. \quad (2.27)$$

À temps longs, on doit alors vérifier

$$\tau \gg \frac{\rho_{lg} d^2}{4\eta} \iff d^5 \ll \frac{256\eta^2 \gamma_{lg}}{\rho_{lg}^3 g^2}. \quad (2.28)$$

Pour l'eau, on a $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, de sorte qu'on doit vérifier $d^5 \ll 2 \times 10^{-16} \text{ m}^5$, ou encore $d < 0,7 \text{ mm}$, ce qui est effectivement le cas. Par contre, à temps courts, la condition devient

$$t \gg \frac{\rho_{lg} d^2}{8\eta}, \quad (2.29)$$

qui n'est évidemment pas vérifié au tout début de la phase d'ascension. Dans ce dernier cas, il faut tenir compte des effets instationnaires, qui dominent alors les effets visqueux. Il faut également considérer le cas plus général d'un écoulement non unidirectionnel afin d'ajouter les effets d'inertie.

Description mécanique globale

On peut retrouver les différents cas de la loi de Washburn en effectuant un bilan de quantité de mouvement de la colonne de fluide. L'application du principe fondamental de la dynamique dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen donne alors

$$\frac{d}{dt}(M\mathbf{v}) = \mathbf{F}_{\text{cap}} + \mathbf{P} + \mathbf{F}_\eta, \quad (2.30)$$

où \mathbf{v} désigne la vitesse moyenne de la colonne de fluide. Nous devons maintenant déterminer les expressions des différents termes. La masse de fluide dans la colonne s'écrit simplement $M(t) = \rho_1 \pi (d/2)^2 h(t)$, en négligeant la correction de masse due à la forme du ménisque. De plus, en utilisant la loi de Poiseuille obtenue plus haut pour le champ de vitesse, on peut trouver

$$\mathbf{v} = \frac{4}{\pi d^2 h} \int_0^h dz \int_0^{d/2} d\rho 2\pi \rho v_z(\rho, t) \mathbf{e}_z = -\frac{A(t)d^2}{32\eta} \mathbf{e}_z = \frac{1}{2} \frac{dh}{dt} \mathbf{e}_z. \quad (2.31)$$

Pour déterminer la force visqueuse, il suffit d'intégrer la force volumique équivalente aux contraintes visqueuses sur la colonne de liquide

$$\mathbf{F}_\eta = \int_0^h dz \int_0^{d/2} d\rho 2\pi \rho \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial v_z}{\partial \rho} \right) \mathbf{e}_z = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 h A(t) \mathbf{e}_z = -8\pi \eta h \mathbf{v}. \quad (2.32)$$

Il nous reste maintenant à exprimer le poids $\mathbf{P} = M\mathbf{g} = -Mg\mathbf{e}_z$, ainsi que la force capillaire⁶ $\mathbf{F}_{\text{cap}} = \pi d(\gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{ls}})\mathbf{e}_z = \pi d\gamma_{\text{lg}} \cos \theta \mathbf{e}_z$ en utilisant la loi de Young-Dupré. On trouve finalement

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d^2}{8} \rho_1 h \frac{dh}{dt} \right) = d\gamma_{\text{lg}} \cos \theta - \frac{d^2}{4} \rho_1 g h - 4\eta h \frac{dh}{dt}, \quad (2.33)$$

ou encore [20]

$$h \frac{dh}{dt} + \frac{\rho_1 g d^2}{16\eta} h + \frac{\rho_1 d^2}{32\eta} \frac{d}{dt} \left(h \frac{dh}{dt} \right) = \frac{d\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{4\eta}. \quad (2.34)$$

Cette équation s'appelle l'équation de Bosanquet et généralise la loi de Washburn. Cependant, elle n'admet pas de solution simple $h(t)$. Néanmoins, on va voir qu'on peut retrouver les différents régimes en gardant les termes dominants.

► À temps très courts, c'est le terme inertiel qui l'emporte, et il faut résoudre

$$\frac{d}{dt} \left(h \frac{dh}{dt} \right) = \frac{8\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{\rho_1 d}, \quad (2.35)$$

qu'on peut intégrer facilement

$$\frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{h^2}{2} \right) = \frac{8\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{\rho_1 d} \iff h^2(t) = \frac{8\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{\rho_1 d} t^2 \iff h(t) = \sqrt{\frac{8\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{\rho_1 d}} t. \quad (2.36)$$

On obtient donc une hauteur qui croît linéairement avec le temps à vitesse constante. C'est un régime que nous n'avions pas obtenu précédemment, et qui correspond au régime où les effets instationnaires ne peuvent pas être négligés. On notera dans ce cas que $h(t)$ ne dépend pas de la viscosité du fluide, car les termes visqueux sont négligeables devant les termes inertiels. Ce régime s'achève quand le terme faisant intervenir une dérivée première devient prépondérant, autrement dit il est valable tant que

$$t \ll \frac{\rho_1 d^2}{32\eta}, \quad (2.37)$$

qui vaut environ 1 ms pour un capillaire de $d = 0,2$ mm de diamètre. Cela correspond à une hauteur d'ascension d'environ $h \simeq 2$ mm, à comparer avec la hauteur d'équilibre $h_{\text{eq}} \simeq 14$ cm.

6. On peut la déterminer à partir du théorème des travaux virtuels. Si la hauteur du ménisque s'élève d'une hauteur élémentaire dz , alors l'interface liquide-gaz est inchangée tandis que les interfaces solide-liquide et solide-gaz varient respectivement de $\pm \pi d dz$.

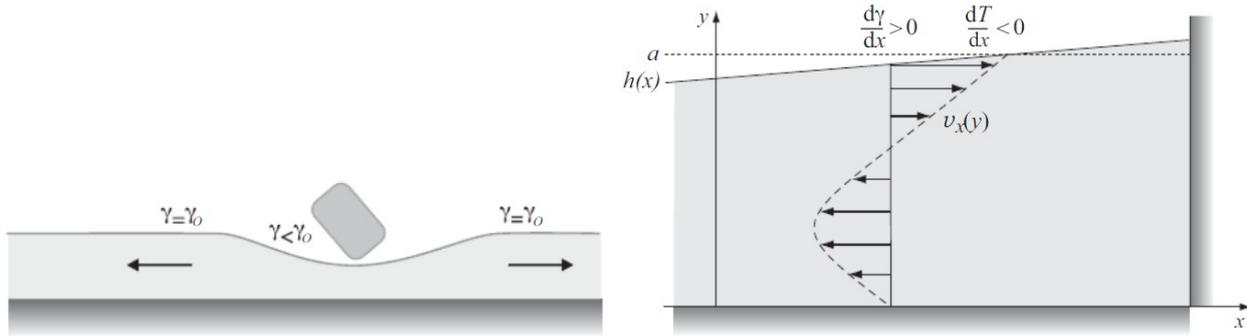


FIGURE 2.3 – Schémas illustrant l'effet Marangoni, issus de la Réf. [3].

- À temps intermédiaires, on ne garde que le terme de dérivée première, et il faut résoudre

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{d\gamma_{lg} \cos \theta}{4\eta} \iff \frac{d}{dt} \left(\frac{h^2}{2} \right) = \frac{d\gamma_{lg} \cos \theta}{4\eta} \iff h(t)^2 = \frac{d\gamma_{lg} \cos \theta}{2\eta} t. \quad (2.38)$$

On retrouve alors la loi de Washburn, qui n'est valable que si on peut négliger le terme sans dérivée par rapport au temps (pesanteur), ce qui impose que

$$\frac{dh}{dt} \gg \frac{\rho_l g d^2}{16\eta} \iff \sqrt{t} \ll \frac{4\sqrt{2\eta d \gamma_{lg}}}{\rho_l g d^2}, \quad (2.39)$$

correspondant à $t \ll 1,3$ s et à une hauteur de 10,9 cm environ. Autrement dit, la loi de Washburn reste valable dans un large domaine de temps et de hauteur parcourue.

- Enfin, à temps longs, on doit rajouter le terme sans dérivée par rapport au temps, et il faut résoudre

$$\frac{16\eta}{\rho_l g d^2} h \frac{dh}{dt} + h = h_{eq}, \quad (2.40)$$

où h_{eq} est donnée par la loi de Jurin [voir l'Éq. (1.171)]. On retrouve alors l'Éq. (2.23) qui mène à une solution exponentielle à temps longs.

2.2.3 Effet Marangoni

Analyse qualitative

Par définition, les effets Marangoni correspondent à des écoulements induits par **des gradients de tension superficielle**. Ces derniers peuvent avoir différentes origines : présence de tensioactifs, gradient de température (effets thermocapillaires), etc. Cet effet s'observe aisément dans un cristalliseur rempli d'eau. Il suffit pour cela de saupoudrer l'eau de poivre, qui reste alors en suspension à la surface. On verse ensuite une goutte de liquide contenant des surfactants (par exemple du liquide vaisselle) au centre du cristalliseur et on observe que les grains de poivre sont repoussés vers les bords du cristalliseur. Les grains de poivre permettent ainsi de mettre en évidence un écoulement centrifuge⁷.

Attention, ce n'est pas l'adsorption des surfactants à la surface qui poussent les grains de poivre, mais bien l'écoulement du fluide.

La situation est illustrée Fig. 2.3. Du fait de la diminution locale de la tension de surface, les forces capillaires ne sont plus équilibrées et il y a alors une force nette exercée à la surface du fluide et dirigée vers les régions de plus forte tension de surface. Par viscosité, cela entraîne le fluide en surface mais également en volume et génère un écoulement dirigé des régions de faible tension de surface vers les régions de plus forte tension de surface.

7. Voir par exemple <https://youtu.be/ho0o7H6dXSU>.

Avant de décrire quantitativement le problème, nous mentionnons plusieurs applications de ces écoulements Marangoni. En premier lieu, on peut sécher des matériaux, par exemple des composants électroniques, en abaissant localement la tension de surface. Cela se fait par exemple en vaporisant le matériau à sécher avec de l'alcool, la tension de surface du mélange eau-éthanol diminuant avec l'augmentation de la concentration en éthanol. En second lieu, on peut mentionner les larmes du vin. Par ascension capillaire, un film de liquide se dépose sur les parois du verre. Puis, le liquide de ce film s'évapore, mais l'alcool étant plus volatil que l'eau, l'alcool s'évapore plus vite. Le film de liquide voit donc sa tension de surface augmenter par rapport au mélange contenu dans le verre. Par effet Marangoni, un écoulement se produit le long des parois, jusqu'à ce que le poids du liquide en ascension ne soit plus compensé par les forces capillaires de Marangoni, résultant en la retombée du vin sous forme de larmes.

Traitement quantitatif

Nous voulons décrire l'écoulement dans un récipient pavé en supposant qu'il y a un gradient de tension de surface selon la direction \mathbf{e}_x à la surface libre du liquide. Pour simplifier, on supposera que ce gradient de tension de surface est induit par un gradient de température (plus simple à décrire). On se placera en régime stationnaire, on supposera l'écoulement incompressible. On supposera le problème invariant par translation selon la profondeur \mathbf{e}_z . Par symétrie, le champ de vitesse dans le fluide se met sous la forme $\mathbf{v} = v(y)\mathbf{e}_x$, où nous avons utilisé le fait que l'écoulement était incompressible. On notera L la dimension du récipient selon la direction \mathbf{e}_x et $h(x)$ la hauteur de liquide.

Nous devons maintenant décrire l'organisation spatiale des champs de vitesse, pression et température [21]. C'est un problème qui est compliqué. On peut commencer par traiter un cas simple, qui correspond au cas où $L \rightarrow +\infty$. Dans ce cas, on peut chercher une solution telle que $h(x) = h$ est une constante. On écrit alors l'équation de Navier-Stokes

$$\begin{cases} 0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{d^2 v}{dy^2}, \\ 0 = -\frac{\partial p}{\partial y} - \rho_1(T)g, \end{cases} \quad (2.41)$$

où nous avons marqué explicitement la dépendance de la masse volumique du fluide avec la température. En supposant les variations de température faibles, on peut introduire le coefficient de dilatation isobare α , et réécrire le système précédent sous la forme

$$\begin{cases} \frac{\partial p'}{\partial x} = \eta \frac{d^2 v}{dy^2}, \\ \frac{\partial p'}{\partial y} = \alpha \rho_1 g T', \end{cases} \quad (2.42)$$

en notant $p'(x, y) = p(x, y) - p_g + \rho_1 g(h - y)$ et $T'(x, y) = T(x, y) - T_0$, avec $h(x)$ la hauteur de liquide, T_0 une température de référence, $\rho_1 = \rho_1(T_0)$, et p_g la pression atmosphérique. Il nous reste maintenant à décrire le transport de température. Pour cela, on utilise l'équation d'advection-diffusion

$$v \frac{\partial T'}{\partial x} = D_1 \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T'}{\partial y^2} \right), \quad (2.43)$$

où D_1 désigne le coefficient de diffusion thermique dans le liquide.

À partir de l'Éq. (2.42), on tire que

$$\begin{cases} p'(x, y) = p'_0(y) + x p'_1(y), \\ T'(x, y) = \frac{1}{\alpha \rho_1 g} \left[\frac{dp'_0}{dy}(y) + x \frac{dp'_1}{dy}(y) \right], \\ p'_1(y) = \eta \frac{d^2 v}{dy^2}. \end{cases} \quad (2.44)$$

En réinjectant dans l'Éq. (2.43), on obtient

$$\eta v \frac{d^3 v}{dy^3}(y) = D_1 \left[\frac{d^3 p'_0}{dy^3}(y) + \eta x \frac{d^5 v}{dy^5}(y) \right]. \quad (2.45)$$

Pour que cette équation admette une solution non nulle, il faut que

$$\begin{cases} \eta v \frac{d^3 v}{dy^3} = D_1 \frac{d^3 p'_0}{dy^3}, \\ \frac{d^5 v}{dy^5} = 0. \end{cases} \quad (2.46)$$

Il reste maintenant à mentionner les conditions aux limites. On impose les températures aux deux extrémités de la surface libre, et on suppose que la base du récipient est calorifugée. On obtient alors :

$$\begin{cases} T'(0, h) = 0, \\ T'(L, h) = T_1 - T_0 = \Delta T, \\ \frac{\partial T'}{\partial y}(x, 0) = 0, \\ p'(x, h) = 0, \\ v(0) = 0, \\ \eta \frac{dv}{dy}(h) = \frac{d\gamma_g}{dT} \frac{\partial T'}{\partial x}(x, h) = -\mu \frac{\partial T'}{\partial x}(x, h). \end{cases} \quad (2.47)$$

Pour le champ de vitesse, nous avons considéré que la vitesse du fluide devait s'annuler en $y = 0$ au niveau de la paroi solide. Pour l'autre extrémité, nous avons considéré qu'on avait une surface libre plane, et que la contrainte tangentielle devait y être continue, et donc s'annuler. Or cette dernière s'écrit

$$\sigma_{xy} = -\eta \frac{dv}{dy}(h) + \sigma_{xy}^\gamma, \quad (2.48)$$

où σ_{xy}^γ désigne la contrainte résultant du gradient de tension de surface. Pour la déterminer, considérons un élément de surface de longueur dx de la surface libre. Les forces capillaires s'exerçant sur lui par unité de longueur s'écrivent

$$f_{\text{cap}} = \gamma_g(x + dx) - \gamma_g(x) = dx \frac{d\gamma_g}{dx} \iff \sigma_{xy}^\gamma = \frac{f_{\text{cap}}}{dx} = \frac{\partial \gamma_g}{\partial x} = \frac{d\gamma_g}{dT} \frac{\partial T'}{\partial x}. \quad (2.49)$$

Pour simplifier, nous avons aussi supposé que la température variait peu, de sorte que γ_g peut être considérée comme une fonction affine de la température, soit

$$\frac{d\gamma_g}{dT} = \text{cste} = -\mu, \quad (2.50)$$

où $\mu > 0$.

Il faut donc déterminer les fonctions p'_0 et v qui sont définies par l'Éq. (2.46) et les conditions aux limites

$$\begin{aligned} \frac{dp'_0}{dy}(h) = 0, \quad \frac{d^3 v}{dy^3}(h) = \frac{\alpha \rho_1 g \Delta T}{\eta L}, \quad \frac{d^2 p'_0}{dy^2}(0) = 0, \quad \frac{d^4 v}{dy^4}(0) = 0, \\ p'_0(h) = 0, \quad \frac{d^2 v}{dy^2}(h) = 0, \quad v(0) = 0, \quad \frac{dv}{dy}(h) = -\frac{\mu \Delta T}{\eta L}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

On trouve alors pour le champ de vitesse

$$v(y) = \frac{\Delta T}{\eta L} \left\{ \frac{\alpha \rho_1 g}{6} [(y-h)^3 + h^3] - \mu y \right\}, \quad (2.52)$$

ainsi que

$$p'_0(y) = \frac{\alpha \rho_1 g}{24 \eta D_1} \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^2 (y-h)^2 \left\{ \alpha \rho_1 g \left[\frac{(y-h)^4}{30} - \frac{h^4}{2} + \frac{2h^3(y+2h)}{3} \right] - \mu (y^2 + 2hy + 3h^2) \right\}. \quad (2.53)$$

De là, on en déduit les expressions des champs de température et de pression

$$\begin{cases} p(x, y) = p_g - \rho_1 g(h - y) + p'_0(y) - \frac{\alpha \rho_1 g \Delta T}{L} x(h - y), \\ T(x, y) = T_0 + \frac{1}{\alpha \rho_1 g} \frac{dp'_0}{dy}(y) + \Delta T \frac{x}{L}. \end{cases} \quad (2.54)$$

On constate alors que l'écoulement a deux moteurs, correspondant aux différents termes intervenant dans l'expression du champ de vitesse. Le premier moteur est la flottabilité, c'est-à-dire l'écoulement induit par la variation de la masse volumique avec la température. Si $T_1 > T_0$, alors le bord droit du récipient est moins dense que le bord gauche, et cela induit un écoulement de la gauche vers la droite. Le second moteur est le gradient de tension de surface, résultant en l'effet Marangoni. Si $T_1 > T_0$, alors la tension de surface au bord droit est inférieure à celle au bord gauche, et cela induit un écoulement du bord droit vers le bord gauche, qui s'oppose à celui de la flottabilité. La compétition entre ces deux termes conduit à définir le nombre sans dimension

$$\frac{\alpha \rho_1 g h^2}{\mu} = \frac{\text{Ra}}{\text{Ma}}, \quad (2.55)$$

où Ra désigne le nombre de Rayleigh, qui compare les effets de flottabilité et de viscosité,

$$\text{Ra} = \frac{\alpha \Delta T \rho_1 g h^3}{\eta D_1}, \quad (2.56)$$

et Ma le nombre de Marangoni, qui compare les effets de gradient de tension superficielle et de viscosité [3],

$$\text{Ma} = \frac{\mu \Delta T h}{\eta D_1}. \quad (2.57)$$

Dans l'hypothèse de faible épaisseur h , on a $\text{Ma} \gg \text{Ra}$, et on peut approximer l'écoulement par la relation

$$v(y) = -\frac{\mu \Delta T}{\eta L} y. \quad (2.58)$$

Il s'agit d'un écoulement de Couette plan dont le cisaillement sur la surface libre est ici dû au gradient de tension de surface. On constate alors que le champ de vitesse a pour amplitude typique

$$V = \frac{\gamma}{\eta}, \quad (2.59)$$

qui est une **vitesse caractéristique du fluide résultant de la compétition entre effets capillaires et visqueux**. Pour l'eau liquide à température ambiante, cette vitesse est de l'ordre de $70 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. De façon équivalente, on peut introduire le **nombre capillaire**, qui compare les effets relatifs des efforts visqueux et des forces capillaires

$$\text{Ca} = \frac{\eta V}{\gamma}. \quad (2.60)$$

On peut maintenant discuter le cas où L est fini. L'écoulement de Couette ne peut plus être solution car le champ de vitesse ne pourra pas s'annuler sur les bords du récipient. L'écoulement Marangoni conduit à une accumulation de matière à l'un des bords, et donc à une élévation du niveau de la surface libre, qu'on doit maintenant caractériser par une hauteur $h(x)$. Par ailleurs, on s'attend à ce que cela crée des boucles de recirculation proche des parois et un contre-écoulement du fait du gradient de pression qui doit s'opposer à l'accumulation de matière par effet Marangoni. On s'attend donc à un écoulement semblable⁸ à celui de Couette-Poiseuille dans la limite où $\text{Ma} \gg \text{Ra}$, et loin des parois, voir Fig. 2.3.

8. Une modélisation est proposée dans la Réf. [3], mais elle n'est pas exacte, car elle conduit à un champ de vitesse qui ne vérifie pas la condition d'incompressibilité.

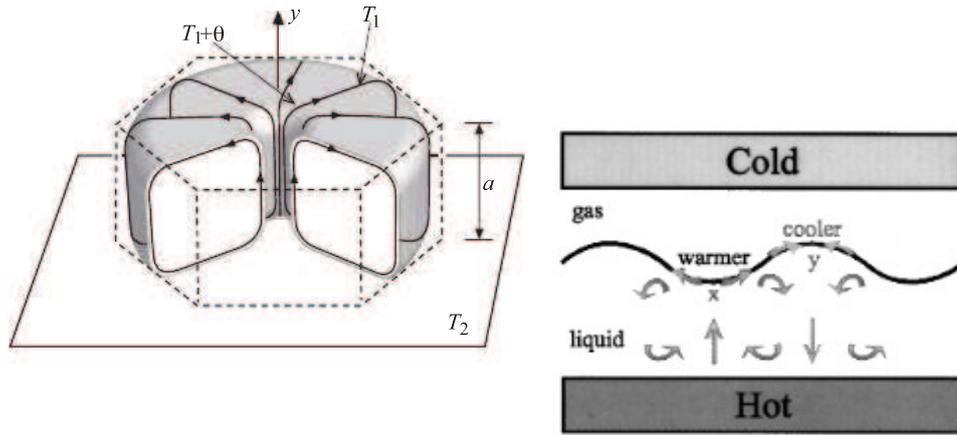


FIGURE 2.4 – Illustrations de l’instabilité thermocapillaire de Bénard-Marangoni issues des Réf. [3] et Réf. [22] respectivement.

Instabilité thermocapillaire de Bénard-Marangoni

Cette effet Marangoni peut donner lieu à une instabilité hydrodynamique, appelée **instabilité thermocapillaire de Bénard-Marangoni**, lorsque le nombre de Marangoni Ma dépasse une valeur critique [3]. Cela peut se comprendre qualitativement, voir Fig. 2.4. On considère un fluide dans un récipient dont la surface inférieure est chauffée à la température T_1 , tandis que l’autre surface du fluide est libre, et en contact avec une atmosphère à la température T_0 . On imagine maintenant qu’une inhomogénéité de température conduit à un échauffement local de la surface libre : $T_0 \rightarrow T'_0 > T_0$. Par effet Marangoni, un écoulement se produit, dirigé vers les régions de forte tension de surface : le fluide est expulsé en dehors de cette région localement plus chaude. Par conservation du débit, cela impose que du fluide remonte vers la surface libre. Mais ce fluide étant plus chaud, il renforce l’inhomogénéité de température, et donc l’écoulement ainsi formé. On peut donc observer un régime stationnaire, avec un écoulement dont les lignes de courant sont représentées Fig. 2.4.

On parle d’instabilité car le système a amplifié une perturbation initiale jusqu’à obtenir un état stationnaire auto-entretenu. C’est le même effet qu’on observe par exemple en électronique dans les oscillateurs (pont de Wien, van der Pol, etc.) [23, 24]. Par analogie avec les oscillateurs, ici ce sont les mécanismes de diffusion thermique et de quantité de mouvement (viscosité) qui permettent d’empêcher la divergence de l’amplitude de l’instabilité et d’observer une perturbation d’amplitude finie conduisant à un écoulement stationnaire.

Il nous reste maintenant à expliquer pourquoi le nombre de Marangoni est le paramètre de contrôle de cette instabilité. Pour cela, considérons une particule de fluide de taille caractéristique ℓ , s’écoulant du bas vers le haut. À partir de l’Éq. (2.58), on en déduit la vitesse typique de montée de la particule de fluide (du fait de l’incompressibilité) $V \sim \mu \Delta T / \eta$. Pour une hauteur h de liquide, le temps typique de montée est donc $\tau_{\text{mont}} \sim h/V \sim \eta h / \mu \Delta T$. Pour que la perturbation soit amplifiée, il faut que la particule de fluide n’est pas le temps de thermaliser au cours de sa montée, ce qui impose que le temps typique de diffusion thermique $\tau_{\text{diff}} = \ell^2 / D_1$ soit supérieur au temps de montée. La valeur maximale du temps de montée est alors obtenue pour $\ell \sim h$ (correspondant à une instabilité envahissant tout le système), et donc la condition d’instabilité revient à

$$\frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_{\text{mont}}} \gtrsim 1 \iff \frac{\mu \Delta T h}{D_1 \eta} \gtrsim 1, \quad (2.61)$$

où on reconnaît dans le membre de gauche le nombre de Marangoni.

2.2.4 Instabilité de Saffman-Taylor

Écoulement dans une cellule de Hele-Shaw

On s’intéresse tout d’abord à l’écoulement dans une cellule de Hele-Shaw, voir Fig. 2.5. Ce dispositif correspond à une cellule rectangulaire dont l’une des dimensions transverses à l’écoulement e est très

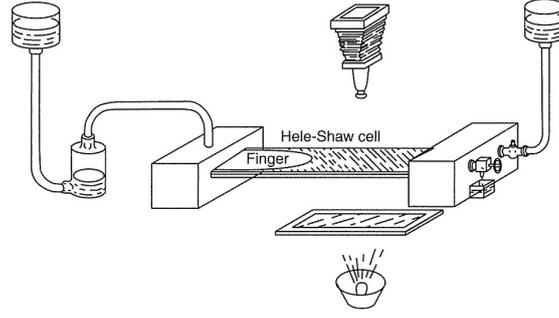


FIGURE 2.5 – Illustration d'une cellule de Hele-Shaw issue de la Réf. [15].

petite devant les autres dimensions caractéristiques, notamment la longueur totale L de la cellule⁹.

Nous voulons décrire l'écoulement dans la cellule de Hele-Shaw, que nous supposons stationnaire. Pour cela, nous introduisons une base orthonormée $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ où le vecteur \mathbf{e}_z est orthogonal aux deux plans formant la cellule de Hele-Shaw. Il faut alors résoudre l'équation de Navier-Stokes

$$\rho_l (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla \tilde{p} + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (2.62)$$

où ici $\tilde{p}(x, y, z) = p(x, y, z) + \rho_l g z$ est la pression corrigée du profil hydrostatique induit par la pesanteur. À cette équation s'ajoute celle de conservation de la masse

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.63)$$

Nous allons réaliser des ordres de grandeur pour simplifier le problème, en notant V_{\parallel} et V_z un ordre de grandeur des composantes longitudinale et transverse de la vitesse. À partir de l'équation de continuité, on tire que

$$\frac{V_{\parallel}}{L} \sim \frac{V_z}{e} \iff V_z \sim \frac{e}{L} V_{\parallel} \ll V_{\parallel}. \quad (2.64)$$

On en déduit alors que l'équation de Navier-Stokes selon la direction z est d'un ordre de grandeur inférieur à celle selon les directions x et y . Ainsi, au plus petit ordre non nul, l'équation de Navier-Stokes selon \mathbf{e}_z se réécrit simplement

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial z} = 0. \quad (2.65)$$

Selon les autres directions, par exemple \mathbf{e}_x , l'équation de Navier-Stokes s'écrit

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_l} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right). \quad (2.66)$$

Comme $e \ll L$, la dérivée selon z est dominante dans l'expression du terme visqueux, et a pour ordre de grandeur

$$\|\nu \Delta \mathbf{v}\| \sim \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \sim \frac{\nu V_{\parallel}}{e^2}. \quad (2.67)$$

En ce qui concerne le terme inertiel, les trois termes ont le même ordre de grandeur, qui est

$$\|(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}\| \sim \frac{V_{\parallel}^2}{L}. \quad (2.68)$$

Le rapport entre les deux termes vaut alors

$$\frac{\|\nu \Delta \mathbf{v}\|}{\|(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}\|} \sim \frac{e^2 V_{\parallel}}{L \nu} \ll 1, \quad (2.69)$$

9. Ce dispositif est très important en pratique car il permet de simuler des écoulements dans les matériaux poreux, qui vérifient de façon phénoménologique la même loi de comportement, appelée loi de Darcy.

qui ressemble à un nombre de Reynolds, et qu'on supposera très inférieur à 1. Dans ces conditions, les équations de Navier-Stokes selon les directions \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y se réécrivent sous la forme simplifiée

$$\begin{cases} \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x}, \\ \eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y}. \end{cases} \quad (2.70)$$

En combinant ces équations avec la conditions d'incompressibilité, on obtient finalement que la pression est une fonction harmonique, soit

$$\Delta \tilde{p}(x, y) = 0. \quad (2.71)$$

Par ailleurs, on peut intégrer l'Éq. (2.70), en utilisant l'Éq. (2.65). On obtient alors un profil de Poiseuille selon la direction z :

$$\begin{cases} v_x(x, y, z) = \frac{z(z-e)}{2\eta} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x}(x, y), \\ v_y(x, y, z) = \frac{z(z-e)}{2\eta} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y}(x, y). \end{cases} \quad (2.72)$$

Comme l'épaisseur e est petite devant les autres dimensions caractéristiques, on s'intéresse à l'écoulement moyen ou encore au débit entre les deux plaques, et on moyenne la vitesse du fluide dans le plan (O, x, y) selon la direction transverse, en définissant

$$\overline{v_x}(x, y) = \frac{1}{e} \int_0^e dz v_x(x, y, z), \quad (2.73)$$

et pareillement pour v_y . Après calculs, on obtient que

$$\overline{\mathbf{v}} = -\frac{e^2}{12\eta} \nabla_{\parallel} \tilde{p}, \quad (2.74)$$

où $\mathbf{v}_{\parallel} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$ et

$$\nabla_{\parallel} \tilde{p} = \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y} \mathbf{e}_y. \quad (2.75)$$

L'Éq. (2.74) s'appelle **la loi de Darcy**, et caractérise totalement l'écoulement dans la cellule de Hele-Shaw, avec l'Éq. (2.71).

Analyse qualitative de l'instabilité

Nous nous intéressons maintenant à une cellule dans laquelle nous mettons deux fluides de viscosités η_1 et η_2 différentes, avec¹⁰ $\eta_1 < \eta_2$. On suppose qu'on impose une surpression uniforme selon la profondeur \mathbf{e}_y en amont de la cellule, l'aval se trouvant à la pression atmosphérique : le fluide 1 pousse alors le fluide 2 avec une interface plane d'équation $x = \text{cste}$ entre les deux fluides. De plus, on supposera que l'interface entre les deux fluides est libre, de sorte qu'il y a continuité de la vitesse normale car les fluides sont non miscibles, et que l'équilibre mécanique y est réalisé.

On peut alors résoudre aisément le problème à partir des équations précédentes [15], en notant $\mathbf{v}_{1,2}$ les champs de vitesse moyennés respectifs (on omet dès à présent les symboles \parallel et de moyenne), et $\tilde{p}_{1,2}$ les champs de pression. Par symétrie des conditions aux limites, les champs ne dépendent que de la variable x , et par incompressibilité des écoulements, on a simplement

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = V \mathbf{e}_x, \quad (2.76)$$

10. Nous verrons plus loin que l'instabilité de digitation visqueuse ne se produit que lorsque c'est le fluide le moins visqueux qui pousse le fluide ambiant plus visqueux.

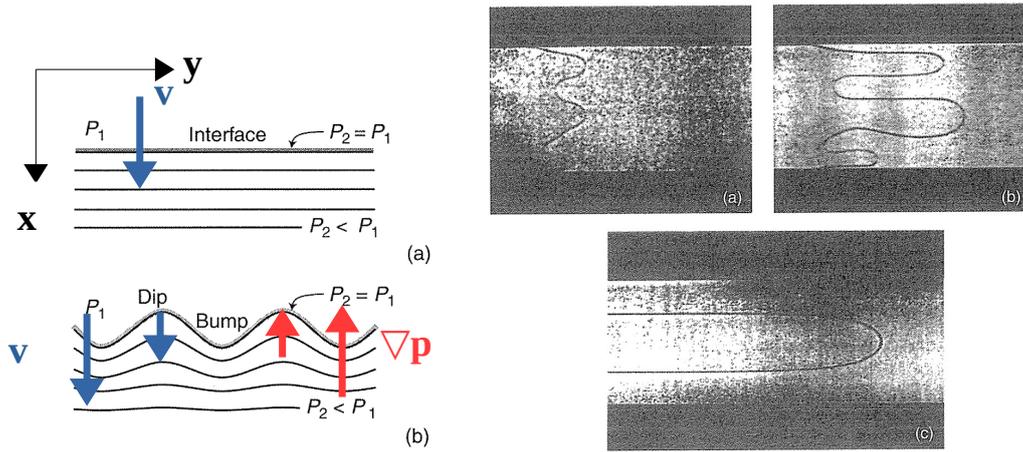


FIGURE 2.6 – Illustration de l'instabilité de digitation visqueuse de Saffman-Taylor adaptée de la Réf. [15].

où V est une constante positive. De plus, on peut en déduire le champ de pression dans chacun des fluides à partir de la loi de Darcy :

$$\tilde{p}_{1,2}(x, t) = \tilde{p}_i - \frac{12\eta_{1,2}V(x - x_i(t))}{e^2}, \quad (2.77)$$

où $x_i(t) = Vt$ désigne la position de l'interface et p_i la pression au niveau de l'interface, qui est continue car l'interface est plane. On en déduit alors que les isobares sont des plans parallèles à l'interface, voir Fig. 2.6.

Imaginons maintenant que l'interface se déforme un peu, et pour simplifier, nous allons nous placer dans un cas où la courbure de l'interface est suffisamment faible de sorte qu'on peut négliger la correction de pression dans la loi de Laplace. Autrement dit, on supposera toujours que la pression est continue au niveau de l'interface, qui reste donc une isobare. Par continuité de la pression, les isobares se déforment dans le milieu 2, mais redeviennent quasiment planes loin de l'interface du fait des conditions aux limites (la pression en aval est égale à la pression atmosphérique), voir Fig. 2.6. De plus, nous allons supposer que $\eta_1 \ll \eta_2$, de sorte que d'après la loi de Darcy, le gradient de pression dans le milieu 1 est très faible devant celui dans le milieu 2, et donc que la pression dans le milieu 1 peut être considérée comme quasiment uniforme. Alors, proche des creux ("dip"), les isobares s'éloignent, tandis qu'elles se rapprochent au niveau des bosses ("bump"). Ainsi, la norme du gradient de pression diminue au niveau des creux et augmente au niveau des bosses. D'après la loi de Darcy, la norme de la vitesse augmente donc au niveau des bosses et diminue au niveau des creux, ce qui renforce l'instabilité, jusqu'à observer la formation de doigts : c'est l'**instabilité de digitation visqueuse de Saffman-Taylor**, voir Fig. 2.6¹¹.

En pratique, au début de l'instabilité, le système forme plusieurs doigts, qui entrent en compétition les uns par rapport aux autres du fait des contraintes visqueuses. On aboutit alors finalement à la formation d'un seul doigt.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté le rôle de la tension de surface. D'après la loi de Laplace, la pression n'est plus définie au niveau de l'interface car elle varie de façon discontinue. Au niveau d'une bosse, la pression dans le fluide 2 est inférieure à la pression dans le fluide 1, ce qui a tendance à déformer les isobares vers le volume du fluide 2, et donc à les espacer. Autrement dit la capillarité tend à diminuer le gradient de pression induit par le champ de vitesse et la loi de Darcy et donc à s'opposer à l'instabilité. À l'inverse, au niveau des creux, la pression dans le fluide 2 est supérieure à la pression dans le fluide 1, là encore menant à une diminution du gradient de pression. Autrement dit, l'instabilité

11. Voir par exemple <https://youtu.be/BgeKR9HuY9s>.

de Saffman-Taylor résulte d'une compétition entre les effets visqueux et les effets capillaires, comme d'autres effets que nous avons mentionné dans cette section.

On peut aller un peu plus loin et procéder par analyse dimensionnelle. On a vu précédemment que la compétition entre les termes de capillarité et de viscosité était dictée par un nombre sans dimension, à savoir le nombre capillaire Ca (voir plus haut, et également les parties qui suivent pour son expression exacte dans le cas particulier de la digitation visqueuse). Comme la seule dimension caractéristique du système est e , on en déduit simplement par analyse dimensionnelle que la taille typique du doigt¹², ou encore de l'instabilité, est simplement donnée par¹³

$$\lambda^* \sim eW(Ca), \quad (2.78)$$

où W est une fonction inconnue du nombre capillaire. Par ailleurs, plus le nombre capillaire est petit, plus les effets capillaires l'emportent sur les effets visqueux. Or la tension de surface a un effet stabilisateur, et domine aux petites échelles de longueur, ce qui pousse l'instabilité vers les plus grandes échelles. On s'attend donc à ce que $W(Ca)$ augmente quand Ca diminue. Par analyse dimensionnelle, on en déduit également que le temps typique de croissance de l'instabilité, qui est le temps τ pour qu'une déformation de taille typique λ^* se forme dans l'écoulement à la vitesse V s'écrit simplement

$$\tau \sim \frac{\lambda^*}{V} \sim \frac{e}{V}W(Ca). \quad (2.79)$$

Néanmoins, on ne peut pas aller plus loin par analyse dimensionnelle. Pour obtenir l'expression de la fonction $W(Ca)$, il faut réaliser un traitement plus quantitatif du problème, ce que nous faisons dans le paragraphe qui suit.

Mise en équation du problème

Nous voulons décrire le développement de l'instabilité de Saffman-Taylor, et pour cela, nous allons faire plusieurs hypothèses.

- ▶ On considère l'écoulement incompressible de deux fluides non miscibles de masses volumiques ρ_1 et ρ_2 et de viscosités η_1 et η_2 .
- ▶ On se place dans l'hypothèse d'une faible épaisseur e devant les autres dimensions caractéristiques et d'un faible nombre de Reynolds

$$\frac{e^2V}{L\nu_{1,2}} \ll 1, \quad (2.80)$$

de sorte de pouvoir négliger le terme non linéaire dans les équations de Navier-Stokes.

- ▶ On travaillera toujours avec des champs de vitesse moyennés selon l'épaisseur du fluide ($z \in [0, e]$).
- ▶ Nous nous plaçons au début de la phase d'instabilité, et on se contente donc d'étudier les perturbations du système autour de son état stationnaire non perturbé où les deux fluides ont une interface plane, voir les Éq. (2.76) et (2.77). On introduira donc les champs $\mathbf{v}'_{1,2}$ et $p'_{1,2}$ tels que

$$\begin{cases} \mathbf{v}_i(x, y, t) = V\mathbf{e}_x + \mathbf{v}'_i(x, y, t), \\ p_i(x, y, z, t) = \tilde{p}_i(x, t) - \rho_i gz + p'_i(x, y, t), \end{cases} \quad (2.81)$$

où $\|\mathbf{v}'_i\| \ll V$, et $|p'_i| \ll |\tilde{p}_i|$ pour $i = 1, 2$ avec \tilde{p}_i donnée par l'Éq. (2.77).

12. On verra plus loin qu'une définition plus rigoureuse de λ^* est la longueur d'onde associée à l'instabilité la plus rapide à s'établir.

13. Il y aurait à priori un autre nombre sans dimension à considérer, qui est η_2/η_1 . On verra que celui-ci n'intervient pas dans l'expression de λ^* mais conditionne l'existence de l'instabilité, et intervient donc dans l'expression du temps de croissance de l'instabilité.

- Nous allons étudier le mouvement des fluides dans le référentiel comobile avec l'interface non perturbée, c'est-à-dire en translation rectiligne et uniforme par rapport au référentiel du laboratoire à la vitesse $V\mathbf{e}_x$. Dans ce référentiel, le mouvement des fluides est uniquement caractérisé par les champs de vitesse $\mathbf{v}'_i(x, y, t) = v'_{x,i}(x, y, t)\mathbf{e}_x + v'_{y,i}(x, y, t)\mathbf{e}_y$ pour $i = 1, 2$, tandis que l'interface est caractérisée par son équation $x_i(y, t)$, où $|x_i|$ est très petit devant toutes les autres dimensions caractéristiques (proche de l'origine dans ce référentiel mobile). Par ailleurs, dans ce référentiel, le profil stationnaire de pression a l'expression simple

$$\tilde{p}_i(x) = p_i - \frac{12\eta_i V x}{e^2}, \quad (2.82)$$

pour $i = 1, 2$.

- En dernier lieu, nous allons supposer que l'écoulement est quasi-stationnaire, ce qui requiert de négliger le terme instationnaire dans l'équation de Navier-Stokes devant le terme visqueux, soit en ordre de grandeur

$$\frac{\|\partial\mathbf{v}/\partial t\|}{\|\nu\Delta\mathbf{v}\|} \sim \frac{\|\partial\mathbf{v}/\partial t\|}{\|\nu\partial^2\mathbf{v}/\partial z^2\|} \sim \frac{e^2}{\nu\tau} \sim \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau} \implies \frac{e^2}{\nu_{1,2}\tau} \ll 1, \quad (2.83)$$

où τ est le temps caractéristique de croissance de l'instabilité, et τ_{diff} le temps de diffusion de la quantité de mouvement selon l'épaisseur e . Cela sera vérifié pour des épaisseurs de cellules suffisamment petites.

Sous ces hypothèses, on peut reproduire tout le raisonnement fait dans le cas de la cellule de Hele-Shaw en régime stationnaire, et on obtient alors les équations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta p'_i = 0, \\ \mathbf{v}'_i = -\frac{e^2}{12\eta_i} \nabla p'_i. \end{cases} \quad (2.84)$$

Pour résoudre l'équation sur la pression, on procède par séparation des variables, en cherchant $p'_i(x, y, t) = F_i(x)G_i(y)H_i(t)$. On obtient alors

$$\frac{1}{F_i(x)} \frac{d^2 F_i}{dx^2}(x) = -\frac{1}{G_i(y)} \frac{d^2 G_i}{dy^2}(y) = k_i^2, \quad (2.85)$$

où k_i^2 (pour $i = 1, 2$) sont des réels positifs ou négatifs et homogènes au carré de l'inverse d'une longueur, car le membre de gauche ne dépend que de x , tandis que celui de droite ne dépend que de y . Ces équations s'intègrent aisément, et on trouve

$$\begin{cases} F_i(x) = A_i e^{k_i x} + B_i e^{-k_i x}, \\ G_i(y) = C_i e^{ik_i y} + D_i e^{-ik_i y}, \end{cases} \quad (2.86)$$

où A_i, B_i, C_i, D_i sont des constantes d'intégration. Comme la dimension selon y peut être arbitrairement grande, cela impose que les k_i sont des nombres réels pour éviter la divergence de la pression, qu'on peut prendre positifs sans perte de généralité. De plus, pour éviter la divergence de la pression selon x , on a forcément $B_1 = A_2 = 0$ car le fluide 1 occupe le demi-espace caractérisé par $x < 0$, et le fluide 2 celui caractérisé par $x > 0$. On en déduit finalement la forme de la surpression dans chacun des deux fluides :

$$\begin{cases} p'_1(x, y, t) = H_1(t) e^{k_1 x} \cos(k_1 y + \phi_1), \\ p'_2(x, y, t) = H_2(t) e^{-k_2 x} \cos(k_2 y + \phi_2), \end{cases} \quad (2.87)$$

où $\phi_{1,2}$ sont des phases à l'origine. On peut alors obtenir facilement le champ de vitesse dans chacun

des deux fluides à partir de la loi de Darcy, soit

$$\begin{cases} v'_{x,1}(x, y, t) = -\frac{k_1 e^2}{12\eta_1} H_1(t) e^{k_1 x} \cos(k_1 y + \phi_1), \\ v'_{y,1}(x, y, t) = \frac{k_1 e^2}{12\eta_1} H_1(t) e^{k_1 x} \sin(k_1 y + \phi_1), \\ v'_{x,2}(x, y, t) = \frac{k_2 e^2}{12\eta_2} H_2(t) e^{-k_2 x} \cos(k_2 y + \phi_2), \\ v'_{y,2}(x, y, t) = \frac{k_2 e^2}{12\eta_2} H_2(t) e^{-k_2 x} \sin(k_2 y + \phi_2). \end{cases} \quad (2.88)$$

Conditions aux limites

Pour poursuivre, il nous faut maintenant préciser les conditions aux limites. Pour cela, nous utilisons tout d'abord la continuité de la composante normale du champ de vitesse au niveau de l'interface, car les deux fluides ne sont pas miscibles :

$$\mathbf{v}'_1(x_i(y, t), y, t) \cdot \mathbf{n}(y, t) = \mathbf{v}'_2(x_i(y, t), y, t) \cdot \mathbf{n}(y, t) = \frac{\partial x_i}{\partial t}(y, t), \quad (2.89)$$

où

$$\mathbf{n}(y, t) = \frac{1}{\sqrt{1 + [\partial_y x_i(y, t)]^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\partial_y x_i(y, t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

désigne le vecteur unitaire normal à l'interface dirigé de 1 vers 2, avec ∂_y une notation condensée pour la dérivée partielle par rapport à la variable y . Au plus petit ordre non nul en x_i , on a tout simplement

$$v'_{x,1}(0, y, t) = v'_{x,2}(0, y, t) = \frac{\partial x_i}{\partial t}(y, t). \quad (2.91)$$

En utilisant les expressions des champs de vitesse obtenus précédemment, on en déduit que $k_1 = k_2 = k$ (car les deux sont positifs), $\phi_1 = \phi_2 = \phi$, et $H_1(t)/\eta_1 = -H_2(t)/\eta_2 = 12J(t)/(ke^2)$ (ce qui définit la nouvelle fonction J). On peut également intégrer l'équation précédente pour en déduire l'expression du profil d'interface, et on trouve *in fine*

$$\begin{cases} p'_1(x, y, t) = \frac{12\eta_1}{ke^2} J(t) e^{kx} \cos(ky + \phi), \\ p'_2(x, y, t) = -\frac{12\eta_2}{ke^2} J(t) e^{-kx} \cos(ky + \phi), \\ v'_{x,1}(x, y, t) = -J(t) e^{kx} \cos(ky + \phi), \\ v'_{y,1}(x, y, t) = J(t) e^{kx} \sin(ky + \phi), \\ v'_{x,2}(x, y, t) = -J(t) e^{-kx} \cos(ky + \phi), \\ v'_{y,2}(x, y, t) = -J(t) e^{-kx} \sin(ky + \phi), \\ x_i(y, t) = -M(t) \cos(ky + \phi), \end{cases} \quad (2.92)$$

où $M(t)$ désigne une primitive de $J(t)$, et où la constante d'intégration a été prise nulle car on étudie le système au voisinage de son état non perturbé stationnaire.

La seconde condition aux limites repose sur le fait que l'interface entre les deux fluides est libre, et l'équilibre mécanique y est réalisé. On peut alors utiliser la loi de Laplace pour en déduire que

$$p_1(x_i(y, t), y, t) - p_2(x_i(y, t), y, t) = \gamma_{12} \mathcal{C}(y, t), \quad (2.93)$$

où $\mathcal{C}(y, t)$ désigne la courbure, qui est comptée positivement en un point donné si le centre de courbure se trouve dans le milieu 1, et négativement sinon. Au plus petit ordre non nul, on obtient alors que

$$\mathcal{C}(y, t) = \nabla \cdot \mathbf{n}(y, t) = -\frac{\partial^2 x_i}{\partial y^2}(y, t), \quad (2.94)$$

soit finalement pour les surpressions

$$\tilde{p}_1(x_i(y, t)) - \tilde{p}_2(x_i(y, t)) + p'_1(0, y, t) - p'_2(0, y, t) = -\gamma_{12} \frac{\partial^2 x_i}{\partial y^2}(y, t). \quad (2.95)$$

En utilisant les expressions des différents champs, on aboutit à

$$\begin{aligned} \left[\frac{12(\eta_2 - \eta_1)V}{e^2} - \gamma_{12}k^2 \right] x_i(y, t) &= p'_2(0, y, t) - p'_1(0, y, t), \\ - \left[\frac{12(\eta_2 - \eta_1)}{e^2} - \gamma_{12}k^2 \right] M(t) \cos(ky + \phi) &= -\frac{12(\eta_1 + \eta_2)}{ke^2} J(t) \cos(ky + \phi). \end{aligned} \quad (2.96)$$

Pour ne pas avoir une solution trivialement nulle, il faut isoler les dépendances spatiale et temporelle, ce qui permet d'aboutir aux deux équations

$$\frac{dJ}{dt} = \omega J, \quad (2.97)$$

où ω est un réel homogène à l'inverse d'un temps qui peut être positif ou négatif, et

$$\omega = kV \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 + \eta_2} - k^3 \gamma_{12} \frac{e^2}{12(\eta_1 + \eta_2)}. \quad (2.98)$$

Condition d'instabilité

Nous pouvons déduire plusieurs cas à partir de l'Éq. (2.98), que nous détaillons ci-dessous.

- ▶ Si $\eta_1 > \eta_2$, autrement dit si le fluide plus visqueux pousse le fluide moins visqueux, alors $\omega < 0$. Cela correspond alors à des champs qui varient temporellement selon une loi exponentielle décroissante. Toute perturbation du système est donc amortie, et le profil d'interface plan est donc stable : on n'observe pas d'instabilité.
- ▶ Si $\eta_1 < \eta_2$, autrement dit si le fluide moins visqueux pousse le fluide plus visqueux, alors le signe de ω change en fonction de k . Pour montrer cela, on réécrit l'Éq. (2.98) sous la forme

$$\omega = \frac{k\gamma_{12}}{\eta_1 + \eta_2} \left[\frac{(\eta_2 - \eta_1)V}{\gamma_{12}} - \frac{k^2 e^2}{12} \right] = \frac{k\gamma_{12}}{\eta_1 + \eta_2} \left[\text{Ca} - \frac{(ke)^2}{12} \right], \quad (2.99)$$

où nous reconnaissons l'expression du nombre capillaire déjà introduit plus haut

$$\text{Ca} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)V}{\gamma_{12}}, \quad (2.100)$$

où ici on tient explicitement compte de la différence de viscosité entre les deux fluides. On observe alors que si k est grand, ou encore si la perturbation est de longueur d'onde suffisamment petite, $\omega < 0$ et il n'y a pas d'instabilité. Cela est cohérent avec le fait que ce sont les effets capillaires qui dominent aux petites échelles, et ces derniers ont un effet stabilisateur. Par contre, les perturbations de longueur d'onde suffisamment grande correspondront à $\omega > 0$. Les champs ont alors une dépendance temporelle en exponentielle croissante et divergent : c'est **l'instabilité de Saffman-Taylor** que nous cherchions à décrire.

La condition d'instabilité s'écrit alors simplement

$$k < k_c = \frac{2\sqrt{3}\sqrt{\text{Ca}}}{e}, \quad (2.101)$$

ce qui indique que l'instabilité est entièrement caractérisée par le nombre capillaire, et l'épaisseur de la cellule qui est la seule longueur caractéristique du problème, comme cela a déjà été mentionné dans

notre approche qualitative. Dans ce cas, le temps typique de croissance de l'instabilité pour un vecteur d'onde $k < k_c$ vaut

$$\tau(k) = \frac{1}{\omega(k)} = \frac{\eta_1 + \eta_2}{k\gamma_{12}(\text{Ca} - k^2 e^2/12)} = \frac{\eta_1 + \eta_2}{k\gamma_{12}\text{Ca}(1 - k^2/k_c^2)} \quad (2.102)$$

On peut étudier les comportements limites de $\tau(k)$ quand $k \rightarrow 0$ ou $k \rightarrow k_c$. Dans le premier cas, on trouve que

$$\tau(k) \sim \frac{\eta_1 + \eta_2}{\gamma_{12}\text{Ca}k}, \quad (2.103)$$

qui diverge quand $k \rightarrow 0$. Dans le second cas on trouve

$$\tau(k) \sim \frac{\eta_1 + \eta_2}{2\gamma_{12}\text{Ca}(k_c - k)}, \quad (2.104)$$

qui diverge lui aussi quand $k \rightarrow k_c$ par valeurs inférieures. On s'attend donc à ce que $\tau(k)$ passe par un minimum pour une valeur particulière k^* . Ainsi, parmi toutes les longueurs d'onde instables, **la perturbation la plus rapide à croître est celle qui est observée expérimentalement** correspondant à $k = k^*$. Après calculs, on trouve

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda^* = \frac{2\pi}{k^*} = \frac{\pi e}{\sqrt{\text{Ca}}}, \\ \tau = \tau(k^*) = \frac{3}{4\sqrt{\text{Ca}}} \frac{\eta_2 + \eta_1}{\eta_2 - \eta_1} \frac{e}{V}. \end{array} \right. \quad (2.105)$$

Nous retrouvons donc à un facteur près le résultat obtenu par analyse dimensionnelle pour la taille typique de l'instabilité et son temps typique de croissance. Mais nous avons pu aller plus loin, en déterminant la dépendance explicite en le nombre capillaire Ca . En particulier, on note que τ et λ^* ont bien la même dépendance en le nombre capillaire. Enfin, on peut également remarquer que τ augmente quand $\eta_2 - \eta_1$ diminue, et diverge à la limite d'instabilité quand $\eta_1 = \eta_2$ comme on aurait pu s'y attendre.

Retour sur les hypothèses

Il nous reste maintenant à revenir sur les hypothèses que nous avons utilisées pour décrire l'instabilité de Saffman-Taylor. La seule qui mérite d'être discutée est le fait d'avoir négligé les effets instationnaires. En utilisant l'expression précédente de τ , avec $\eta_1 \sim \eta_2 \sim \eta$ et $\rho_1 \sim \rho_2 \sim \rho$, on obtient alors que cette approximation est licite si

$$\frac{eV}{\nu} \ll \frac{1}{\sqrt{\text{Ca}}}. \quad (2.106)$$

En combinant cette condition avec celle d'écoulement à bas nombre de Reynolds, on obtient que

$$\frac{eV}{\nu} \ll \min\left(\frac{1}{\sqrt{\text{Ca}}}, \frac{L}{e}\right). \quad (2.107)$$

Si le nombre capillaire est de l'ordre de l'unité, la condition d'instationnarité peut devenir restrictive et nécessiter des épaisseurs très faibles (de l'ordre du millimètre voire du micromètre selon la valeur de V).

2.3 Écoulements gravito-capillaires

Nous décrivons maintenant la compétition entre capillarité et pesanteur dans la description des écoulements de fluides, dans l'hypothèse où les effets visqueux peuvent être négligés.

2.3.1 Ondes gravito-capillaires

Mise en équation des ondes gravito-capillaires

Nous voulons décrire les ondes se propageant à la surface de l'eau, comme les vagues ou les rides. Pour cela, nous proposons un traitement hydrodynamique du problème en faisant un certain nombre d'hypothèses, sur lesquelles nous reviendrons par la suite :

- ▶ on suppose l'écoulement incompressible, le fluide étant caractérisé par sa masse volumique ρ_l constante,
- ▶ on néglige la dissipation visqueuse, ou encore, on considère l'écoulement parfait¹⁴,
- ▶ on suppose que le fluide est perturbé par rapport à son état de repos $\mathbf{v} = \mathbf{0}$,
- ▶ on considère la perturbation induite par l'onde suffisamment faible de sorte de pouvoir linéariser les différentes équations.

On se place dans un problème bidimensionnel, en considérant le problème invariant par translation selon \mathbf{e}_z . On repèrera la hauteur de fluide par la fonction $\eta(x, t) = h(x, t) - h_0 \ll h_0$, où h_0 désigne la hauteur moyenne du fluide.

Dans ces conditions, l'équation de Navier-Stokes s'écrit

$$\rho_l \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) + (\nabla \wedge \mathbf{v}) \wedge \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \rho_l \mathbf{g}. \quad (2.108)$$

Nous allons utiliser le théorème de Kelvin (voir la remarque qui suit), qui indique que la circulation du champ de vitesse sur tout contour se déformant avec l'écoulement est constante pour un écoulement parfait d'un fluide de masse volumique constante et soumis à des forces conservatives. Étant donné qu'on considère que l'onde perturbe l'état de repos du fluide, la circulation était initialement nulle. On en déduit donc que la circulation du champ de vitesse sur tout contour fermé se déformant avec l'écoulement est nulle à tout temps, et par voie de conséquence, que

$$\mathbf{w} = \nabla \wedge \mathbf{v} = \mathbf{0} \iff \mathbf{v} = \nabla \Phi. \quad (2.109)$$

Cela signifie que la vorticité \mathbf{w} est nulle, ou encore que le champ de vitesse dérive d'un potentiel scalaire $\Phi(\mathbf{r}, t)$, qui est le potentiel de vitesse.

Nous souhaitons démontrer le théorème de Kelvin. Pour cela, nous nous intéressons à la circulation du champ de vitesse sur un contour ferm e $\mathcal{C}(t)$ qui se déforme avec l'écoulement, et sa variation pendant un intervalle de temps infinitésimal dt . On obtient alors, au premier ordre, en notant $\mathcal{S}(t)$ la surface sous-tendue^a par le contour $\mathcal{C}(t)$,

$$\begin{aligned} & \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t+dt)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t+dt) - \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \\ & \simeq dt \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t+dt)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \\ & \simeq dt \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \iint_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}(t+dt)} d\Sigma \cdot \nabla \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \iint_{\mathbf{r} \in \mathcal{S}(t)} d\Sigma \cdot \nabla \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \\ & \simeq dt \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \iint_{\mathbf{r} \in [\mathcal{S}(t+dt) \setminus \mathcal{S}(t)]} d\Sigma \cdot \nabla \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.110)$$

On peut alors récrire l'intégrale sur $\mathcal{S}(t+dt)$ privée de $\mathcal{S}(t)$ comme une intégrale de contour en notant que chaque point de $\mathcal{C}(t)$ se déplace de $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)dt$. On obtient alors

$$\oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t+dt)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t+dt) - \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \simeq \oint_{\mathbf{r} \in \mathcal{C}(t)} [\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)dt \wedge d\mathbf{l}] \cdot \nabla \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \quad (2.111)$$

14. Il est important de se rappeler que la notion de fluide parfait n'existe pas, si on exclut le cas des superfluides dont la viscosité est rigoureusement nulle. Dans tous les autres cas, on parle d'écoulement parfait quand on néglige les effets visqueux devant les autres effets en présence (capillaires, de pesanteur, inertiels, etc.).

soit finalement

$$\frac{d}{dt} \left(\oint_{\mathcal{C}(t)} \mathbf{dl} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \right) = \oint_{\mathcal{C}(t)} \mathbf{dl} \cdot \left\{ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + [\nabla \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)] \wedge \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \right\}, \quad (2.112)$$

ou encore en utilisant l'équation de Navier-Stokes

$$\frac{d}{dt} \left(\oint_{\mathcal{C}(t)} \mathbf{dl} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \right) = \oint_{\mathcal{C}(t)} \mathbf{dl} \cdot \left\{ -\frac{1}{\rho_1} \nabla p(\mathbf{r}, t) + \mathbf{g} - \nabla \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} \right)(\mathbf{r}, t) \right\} = 0, \quad (2.113)$$

car \mathbf{g} dérive d'un potentiel scalaire, et car la circulation d'un gradient sur un contour fermé est nulle.

a. On rappelle que le théorème de Stokes indique que la circulation d'un champ de vecteur sur tout contour fermé est égal au flux de son rotationnel à travers la surface sous-tendue par le contour.

En réinjectant cette forme dans l'équation de Navier-Stokes, on obtient¹⁵

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, y, t) + \frac{1}{2} [\nabla \Phi(x, y, t)]^2 + \frac{1}{\rho_1} p(x, y, t) + gy = F(t), \quad (2.114)$$

où $F(t)$ est une fonction du temps uniquement. Dans l'hypothèse de faible perturbation, on peut négliger le terme non linéaire dans l'équation de Bernoulli, et on obtient simplement

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, y, t) + \frac{1}{\rho_1} p(x, y, t) + gy = F(t). \quad (2.115)$$

Comme le potentiel des vitesses est défini à une fonction du temps additive près, on peut changer le potentiel des vitesses afin d'absorber la fonction $F(t)$ tout en décrivant le même écoulement. On peut donc réécrire l'équation précédente sous la forme

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, y, t) + \frac{1}{\rho_1} p(x, y, t) + gy = \frac{p_g}{\rho_1} + gh_0, \quad (2.116)$$

où p_g désigne la pression atmosphérique. La condition d'incompressibilité du fluide donne, quant à elle,

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \iff \Delta \Phi = 0. \quad (2.117)$$

Pour résoudre le problème, nous avons besoin de préciser les conditions aux limites :

- la vitesse du fluide est tangentielle à la paroi solide en $y = 0$, ce qui se traduit par

$$\frac{\partial \Phi}{\partial y}(x, 0, t) = 0; \quad (2.118)$$

- la vitesse du fluide à la surface est la vitesse de l'interface, soit

$$\mathbf{n}(x, t) \cdot \nabla \Phi(x, h_0 + \eta(x, t), t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t), \quad (2.119)$$

où $\mathbf{n}(x, t)$ désigne le vecteur normal à l'interface ;

- l'équilibre mécanique est atteint à la surface libre en $y = h(x, t)$, soit

$$p(x, h_0 + \eta(x, t), t) = p_g + \gamma_{lg} \mathcal{C}(x, t), \quad (2.120)$$

où $\mathcal{C}(x, t)$ désigne la courbure de l'interface.

15. Il s'agit de l'équation de Bernoulli.

Nous avons supposé que la pression était uniforme dans le gaz et égale à p_g , même proche de l'interface. Cela vient du fait qu'on considère que $\rho_l \gg \rho_g$, de sorte qu'on peut négliger les effets instationnaires dans le gaz. En effet, d'après l'équation de Navier-Stokes en projection selon la verticale, on a

$$\rho_{l,g} \frac{\partial v_y}{\partial t} = -\frac{\partial p_{l,g}}{\partial y} - \rho_{l,g} g \quad (2.121)$$

dans le liquide et dans le gaz. Proche de l'interface, la vitesse normale du fluide est continue et égale à celle de l'interface (voir le point précédent), on en déduit donc que

$$\frac{\partial p_l}{\partial y} \gg \frac{\partial p_g}{\partial y}, \quad (2.122)$$

ou encore qu'on peut négliger les variations de la pression avec l'altitude dans le gaz.

Pour expliciter les deux dernières conditions aux limites, nous avons besoin de calculer le vecteur normal à la surface libre dont l'équation est $f(x, y, t) = y - h_0 - \eta(x, t)$. On obtient donc

$$\mathbf{n}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1 + [\partial_x \eta(x, t)]^2}} \begin{pmatrix} -\partial_x \eta(x, t) \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.123)$$

où ∂_x est une notation abrégée pour la dérivée partielle par rapport à x . Au plus petit ordre non nul, les conditions aux limites se réécrivent, en utilisant l'Éq. (2.116),

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial y}(x, 0, t) = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, h_0, t) = \frac{\gamma_g}{\rho_l} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}(x, t) - g\eta(x, t), \\ \frac{\partial \Phi}{\partial y}(x, h_0, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t), \end{cases} \quad (2.124)$$

où, au premier ordre, on peut se contenter d'évaluer les conditions aux limites en h_0 . Les deux dernières équations couplent la hauteur $\eta(x, t)$ avec le potentiel des vitesses $\Phi(x, h_0, t)$ à la surface. En particulier, elles font intervenir à chaque fois la dérivée spatiale d'une grandeur et la dérivée temporelle de l'autre grandeur. Ce sont les équations de couplage que nous recherchions pour décrire le phénomène ondulatoire¹⁶. On peut les combiner, en dérivant la seconde équation par rapport au temps et en réinjectant la troisième équation pour obtenir des conditions aux limites vérifiées par la seule variable Φ :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial y}(x, 0, t) = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}(x, h_0, t) + g \frac{\partial \Phi}{\partial y}(x, h_0, t) - \frac{\gamma_g}{\rho_l} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial y}(x, h_0, t) = 0. \end{cases} \quad (2.125)$$

Structure de l'onde et relation de dispersion

Il faut maintenant résoudre l'Éq. (2.117) avec ces conditions aux limites. Par la suite nous allons nous intéresser aux solutions se propageant selon x , et on recherche $\Phi(x, y, t)$ sous la forme

$$\Phi(x, y, t) = H(x - ct)G(y), \quad (2.126)$$

où c est une constante à déterminer. On obtient alors

$$\frac{1}{H(x - ct)} \frac{d^2 H}{d\xi^2}(x - ct) = -\frac{1}{G(y)} \frac{d^2 G}{dy^2}(y) = -k^2, \quad (2.127)$$

¹⁶. Cependant, on ne pourra pas obtenir une équation d'onde vérifiée par chacune des variables couplées, car le problème est plus compliqué. En particulier Φ dépend à la fois de x et y .

où k^2 est une constante qui peut être positive ou négative¹⁷. On résout alors pour les deux fonctions

$$\begin{cases} H(\xi) = Ae^{ik\xi} + Be^{-ik\xi}, \\ G(y) = Ce^{ky} + De^{-ky}, \end{cases} \quad (2.128)$$

où A, B, C et D sont quatre constantes d'intégration à déterminer à partir des conditions aux limites. En utilisant l'Éq. (2.125), on trouve

$$\begin{cases} \frac{dG}{dy}(0) = 0, \\ c^2 \frac{d^2 H}{d\xi^2}(x - ct)G(h_0) + gH(x - ct) \frac{dG}{dy}(h_0) - \frac{\gamma_{lg}}{\rho_1} \frac{d^2 H}{d\xi^2}(x - ct) \frac{dG}{dy}(h_0) = 0, \end{cases} \quad (2.129)$$

À partir de la première équation, on tire que $C = D$. Pour la seconde équation, en utilisant l'Éq. (2.127), on obtient

$$H(x - ct) \left[-k^2 c^2 G(h_0) + g \frac{dG}{dy}(h_0) + \frac{\gamma_{lg} k^2}{\rho_1} \frac{dG}{dy}(h_0) \right] = 0, \quad (2.130)$$

ou encore, en utilisant le fait que $H(x - ct) \neq 0$ et $C \neq 0$ pour avoir une solution non triviale,

$$-k^2 c^2 (e^{kh_0} + e^{-kh_0}) + \left(gk + \frac{\gamma_{lg} k^3}{\rho_1} \right) (e^{kh_0} - e^{-kh_0}) = 0. \quad (2.131)$$

On trouve *in fine*

$$k^2 c^2 = \left(gk + \frac{\gamma_{lg} k^3}{\rho_1} \right) \frac{e^{kh_0} - e^{-kh_0}}{e^{kh_0} + e^{-kh_0}}. \quad (2.132)$$

Comme k^2 est réel, k est réel ou imaginaire pur. Le membre de gauche étant toujours réel, cela impose que k **soit réel** et qu'il vérifie l'équation

$$k^2 c^2 = \left(gk + \frac{\gamma_{lg} k^3}{\rho_1} \right) \tanh(kh_0). \quad (2.133)$$

On peut également obtenir la structure de l'onde. Pour le potentiel des vitesses, on obtient

$$\Phi(x, y, t) = \Phi_0 \cosh(ky) \cos(kx - \omega t + \varphi_0), \quad (2.134)$$

avec $\omega = kc$, soit pour le champ de vitesse

$$\mathbf{v}(x, y, t) = v_0 [\cosh(ky) \sin(kx - \omega t + \varphi_0) \mathbf{e}_x - \sinh(ky) \cos(kx - \omega t + \varphi_0) \mathbf{e}_y], \quad (2.135)$$

où $v_0 = -k\Phi_0$. Enfin, on obtient pour la hauteur de liquide

$$\eta(x, t) = \frac{v_0}{\omega} \sinh(ky) \sin(kx - \omega t + \varphi_0). \quad (2.136)$$

Il s'agit d'une onde **qui se propage selon les x croissants**, mais qui a une structure d'**onde stationnaire** selon y . Le liquide se comporte donc comme **un guide d'onde**, et on peut interpréter l'Éq. (2.133) comme **la relation de dispersion des ondes gravito-capillaires** à la surface d'un fluide, qu'on peut réécrire sous la forme

$$\omega^2 = \left(gk + \frac{\gamma_{lg} k^3}{\rho_1} \right) \tanh(kh_0). \quad (2.137)$$

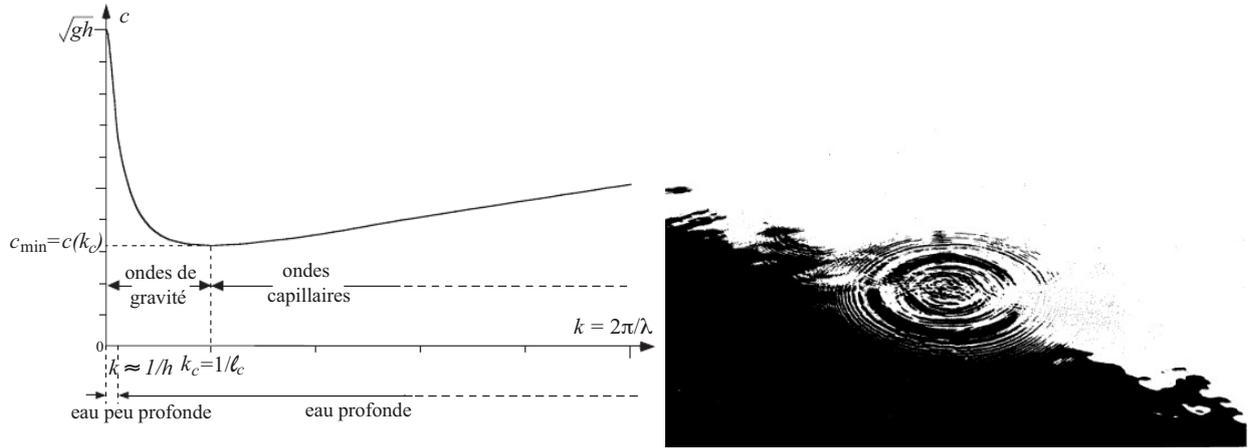


FIGURE 2.7 – Relation de dispersion des ondes gravito-capillaires à la surface d’un liquide, où $c = \omega/k$ désigne la vitesse de phase. Illustration issue de la Réf. [3]. Photographie de la surface de l’eau après le lâcher d’un caillou dans la mare, issue de la Réf. [25].

Régimes de dispersion

On notera que l’Éq. (2.137) décrit la propagation dispersive d’ondes de surface car la vitesse de phase vaut

$$v_{\varphi}(k) = \sqrt{\left(\frac{g}{k} + \frac{\gamma_{\text{lg}}k}{\rho_1}\right) \tanh(kh_0)}, \quad (2.138)$$

et dépend explicitement de la pulsation ω (ou de façon équivalente du vecteur d’onde k). Pour discuter des différents régimes de dispersion (voir Fig. 2.7), on réécrit la relation de dispersion sous la forme

$$\omega^2 = gk \left(1 + \kappa^{-2}k^2\right) \tanh(kh_0), \quad (2.139)$$

où κ^{-1} désigne la longueur capillaire. On peut alors distinguer plusieurs régimes selon la valeur de kh_0 .

Si $kh_0 \gg 1$, ou encore si la longueur d’onde λ vérifie $\lambda \ll h_0$, on parle d’ondes en **eaux profondes**. Dans ce cas, on peut approximer la tangente hyperbolique à 1, et la relation de dispersion devient

$$\omega^2 \simeq gk \left(1 + \kappa^{-2}k^2\right). \quad (2.140)$$

On peut alors distinguer deux cas¹⁸.

- Si $k \gg \kappa$, ce qui revient à dire que la longueur d’onde est très inférieure à la longueur capillaire $\lambda \ll \kappa^{-1}$, alors la relation de dispersion devient

$$\omega^2 \simeq g\kappa^{-2}k^3 = \frac{\gamma_{\text{lg}}k^3}{\rho_1}, \quad (2.141)$$

qui ne fait intervenir que la tension de surface et la masse volumique du fluide. Cela est cohérent avec le fait que $\lambda \ll \kappa^{-1}$, et donc que l’onde ne voit pas les effets de la pesanteur. On parle alors d’**ondes capillaires**. Ces ondes capillaires sont **dispersives**, et les vitesses de phase et de groupe valent

$$\begin{cases} v_{\varphi} = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}k}{\rho_1}} = \left(\frac{\gamma_{\text{lg}}\omega}{\rho_1}\right)^{1/3}, \\ v_{\text{g}} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}k}{\rho_1}} = \frac{3}{2}\left(\frac{\gamma_{\text{lg}}\omega}{\rho_1}\right)^{1/3} = \frac{3}{2}v_{\varphi}. \end{cases} \quad (2.142)$$

17. Contrairement à ce qu’on peut lire dans les ouvrages, il n’y a pas besoin de choisir $k^2 > 0$ correspondant à une solution propagative selon x : nous allons montrer que ce sont les seules solutions.

18. Cela suppose évidemment que $h_0 \gg \kappa^{-1}$. On rappelle que pour l’eau liquide à température ambiante, on a $\kappa^{-1} \simeq 2,7$ mm.

On note que $v_g > v_\varphi$, et les ondes capillaires correspondent donc à un régime de **dispersion anormale**.

- Si $k \ll \kappa$, ce qui revient à dire que $\lambda \gg \kappa^{-1}$, alors la relation de dispersion se réécrit

$$\omega^2 = gk, \quad (2.143)$$

qui ne fait intervenir que l'intensité de la pesanteur g . Cela est cohérent avec le fait que $\lambda \gg \kappa^{-1}$ et donc que les effets de pesanteur dominent les effets capillaires dans le comportement de l'onde. On parle alors d'**ondes de gravité**. La propagation des ondes de gravité est là encore dispersive, avec des vitesses de phase et de groupe qui valent

$$\begin{cases} v_\varphi = \sqrt{\frac{g}{k}} = \frac{g}{\omega}, \\ v_g = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g}{k}} = \frac{g}{2\omega} = \frac{1}{2} v_\varphi. \end{cases} \quad (2.144)$$

On note que $v_g < v_\varphi$, et les ondes de gravité correspondent donc à un régime de **dispersion normale**.

Chute d'un caillou dans une mare

Quand on lance un caillou dans une mare suffisamment profonde, on observe généralement deux types de déformation de la surface libre. Tout d'abord, on observe des rides serrées et fines séparées d'une distance de l'ordre du millimètre, puis après des ondes de plus grande amplitude et de longueur d'onde caractéristique de l'ordre de quelques centimètres, voir Fig. 2.7. Lors de la chute d'un caillou, on vient exciter un large spectre de vecteurs d'onde $[k_1, k_2]$ (paquet d'onde initialement localisé dans l'espace), où k_1 est de l'ordre de l'inverse de la taille typique du caillou. Si le caillou est de taille typique de l'ordre de la longueur capillaire, alors les ondes émises sont des ondes capillaires. Pour ces dernières, les courtes longueurs d'onde se propagent plus vite que les grandes longueurs d'onde, en accord avec les observations expérimentales.

Il nous reste maintenant à discuter l'autre limite où la longueur d'onde est très grande devant h_0 , ou encore $kh_0 \ll 1$, correspondant à des ondes en **eaux peu profondes**. Dans ce cas, on peut linéariser la tangente hyperbolique et approximer la relation de dispersion par

$$\omega^2 \simeq gh_0 k^2 (1 + \kappa^{-2} k^2), \quad (2.145)$$

qui nous permet là encore deux distinguer deux cas.

- Pour les très petites longueurs d'onde $\kappa^{-1}k \gg 1$, les effets capillaires l'emportent, et la relation de dispersion se réécrit

$$\omega^2 \simeq \frac{\gamma_g h_0 k^4}{\rho_l}, \quad (2.146)$$

qui décrit une propagation dispersive car

$$\begin{cases} v_\varphi = \sqrt{\frac{\gamma_g h_0}{\rho_l}} k = \left(\frac{\gamma_g h_0 \omega^2}{\rho_l} \right)^{1/4}, \\ v_g = 2 \sqrt{\frac{\gamma_g h_0}{\rho_l}} k = 2 \left(\frac{\gamma_g h_0 \omega^2}{\rho_l} \right)^{1/4} = 2v_\varphi, \end{cases} \quad (2.147)$$

correspondant à de la dispersion anormale.

- Pour les longueurs d'onde plus grandes, c'est-à-dire pour $\kappa^{-1}k \ll 1$ ou $\lambda \gg \kappa^{-1}$, les effets de pesanteur l'emportent, et la relation de dispersion se réécrit

$$\omega^2 \simeq gh_0 k^2, \quad (2.148)$$

qui décrit une propagation non dispersive à la célérité $v_\varphi = v_g = c = \sqrt{gh_0}$.

On notera en particulier que v_φ augmente quand h augmente, ce qui est à l'origine du déferlement des vagues. En effet, la hauteur d'eau diminue quand on se rapproche du rivage, de sorte que l'arrière du front d'onde finit par rattraper l'avant.

Enfin, on termine par mentionner une particularité des ondes à la surface des liquides, visible sur la Fig. 2.7. On constate que la vitesse de phase v_φ passe par un minimum pour une longueur d'onde donnée. Pour cette valeur particulière de longueur d'onde, la formule de Rayleigh indique alors que la vitesse de groupe est égale à la vitesse de phase¹⁹ [26]. Ce minimum est atteint dans le régime d'eaux profondes, et correspond aux cas où les effets de pesanteur $v_\varphi \sim k^{-1/2}$ et de capillarité $v_\varphi \sim k^{1/2}$ deviennent du même ordre de grandeur. On obtient alors que la longueur d'onde à laquelle le minimum est atteint est $k_{\min} = \kappa$, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_{\min} = 2\pi\kappa^{-1}$ proche de la longueur capillaire, et de plus

$$c_{\min} = v_\varphi(k_{\min}) = v_g(k_{\min}) = \sqrt{2g\kappa} = \left(\frac{4\gamma_{\text{lg}}g}{\rho_1}\right)^{1/4}. \quad (2.149)$$

Pour l'eau, à température ambiante, cette vitesse est de l'ordre de $c_{\min} = 23 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Il s'agit de la vitesse minimale d'un objet à la surface du liquide afin qu'il génère sur son passage une onde de surface, correspondant à un sillage laminaire. Pour des vitesses de déplacement de l'objet inférieures à c_{\min} , la perturbation reste localisée autour de l'objet.

Retour sur les hypothèses

Nous revenons sur les différentes hypothèses que nous avons faites.

En premier lieu, nous avons négligé l'influence de la viscosité, ce qui revient à négliger le terme visqueux dans l'équation de Navier-Stokes par rapport au terme instationnaire. En terme d'ordre de grandeur, cela impose que

$$\omega \gg \nu k^2, \quad (2.150)$$

où ν désigne la viscosité cinématique du fluide. Il s'agit donc d'une approximation haute fréquence ou de faible longueur d'onde de la description de la propagation des ondes de surface. À l'inverse, en présence de viscosité, on s'attend à ce que l'onde soit atténuée au cours de la propagation. Pour quantifier cela, on estime par analyse dimensionnelle un temps caractéristique τ d'atténuation (correspondant à la partie imaginaire de ω) en égalisant les termes visqueux et instationnaire. On trouve alors

$$\frac{V}{\tau} \sim k^2 \nu V \iff \tau \sim \frac{1}{k^2 \nu}. \quad (2.151)$$

On peut alors associer à ce temps caractéristique de dissipation une longueur caractéristique de dissipation (correspondant à la partie imaginaire de k) en multipliant par la vitesse de phase, soit

$$\ell \sim \frac{\omega}{k^3 \nu} \sim \frac{\lambda^3 \omega}{\nu}. \quad (2.152)$$

Cette longueur peut devenir de l'ordre de la longueur d'onde quand k devient grand, autrement dit à petites longueurs d'onde. Cela suggère de se placer dans le régime des ondes capillaires, et en utilisant leur relation de dispersion, on trouve

$$\ell \sim \sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}}{\nu^2 k^3 \rho_1}} \sim \frac{\sqrt{\gamma_{\text{lg}} \rho_1 \lambda^3}}{\eta}. \quad (2.153)$$

19. Il ne faudrait pas en déduire qu'il n'y a pas de dispersion, car cela n'est vrai que pour une longueur d'onde particulière. Par contre, si on considère un paquet d'onde quasi-monochromatique centré sur cette longueur d'onde particulière, alors on n'observera pas de glissement de phase.

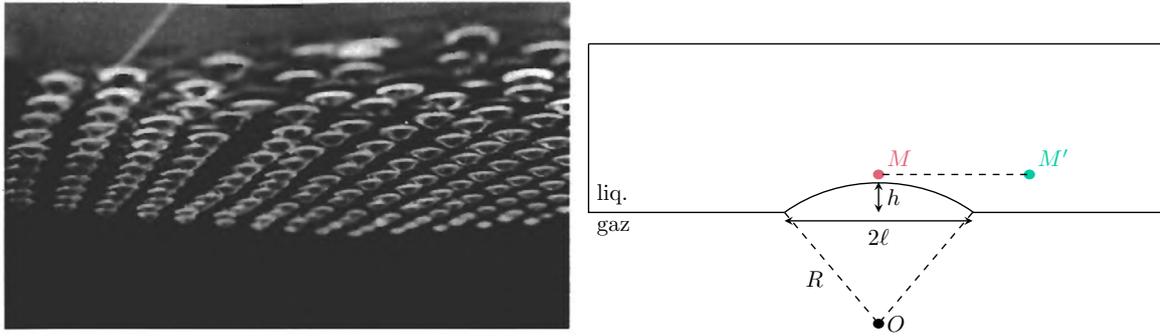


FIGURE 2.8 – Illustration de l'instabilité de Rayleigh-Taylor issue de la Réf. [1]. Schéma illustrant une déformation du film pour l'interprétation qualitative de l'instabilité.

Pour une onde capillaire provoquée par un caillou à la surface dans le régime d'eaux profondes, on a $\lambda \simeq 1$ mm, et on obtient alors une distance caractéristique d'atténuation de l'ordre de $\ell \simeq 28$ cm, très grande devant λ .

Si on se place maintenant dans le cas des ondes de gravité, la longueur caractéristique d'atténuation par viscosité s'écrit

$$\ell \sim \frac{\omega}{k^3 \nu} \sim \frac{\rho_l \sqrt{g \lambda^5}}{\eta}. \quad (2.154)$$

Pour une onde de gravité provoquée par un caillou de longueur d'onde $\lambda \simeq 5$ cm, on obtient une longueur caractéristique d'atténuation par effet visqueux de l'ordre de $\ell \simeq 1,8$ km, bien grande par rapport à λ là encore.

En second lieu, nous avons négligé toutes les sources de non-linéarités. En premier lieu, dans l'équation de Bernoulli, nous avons négligé le terme en v^2 devant le terme instationnaire, ce qui impose que

$$\omega/k \gg v_0 \iff v_0 \ll \frac{\omega}{k}, \quad (2.155)$$

ou encore que la vitesse des particules de fluide est très faible devant la vitesse de phase de l'onde.

En troisième lieu, nous avons négligé les termes non linéaires dans l'expression de la courbure de l'interface, ce qui requiert que $\partial_x \eta \ll 1$, ou encore que $v_0 \ll \omega/k$ une nouvelle fois [voir l'Éq. (2.136)].

Enfin, nous avons considéré que η était un infinitésimal par rapport à h_0 , ce qui impose que

$$v_0 \ll h_0 \omega, \quad (2.156)$$

voir l'Éq. (2.136).

2.3.2 Instabilité de Rayleigh-Taylor

Analyse qualitative

Nous souhaitons décrire l'instabilité de Rayleigh-Taylor qui se produit quand un fluide plus dense forme une interface horizontale avec un fluide moins dense (que nous supposons être un gaz), ce dernier se trouvant en-dessous²⁰. Cette situation est évidemment instable du point de vue de la pesanteur, et mène à la rupture du film de liquide dense en gouttelettes, voir Fig. 2.8. Pour comprendre ce phénomène, et notamment la compétition entre les effets capillaires et les effets de pesanteur, imaginons que localement le film de liquide dense s'amincisse, correspondant à une variation d'épaisseur h sur une distance caractéristique 2ℓ . La déformation étant petite ($h \ll \ell$), on peut approximer la déformation par son cercle osculateur de rayon R , voir Fig. 2.8. Au premier ordre, le théorème de Pythagore donne alors que $h = \ell^2/(2R)$.

20. Voir par exemple <https://youtu.be/iMWOsAKgMqM>.

Nous allons ici faire un raisonnement quasi-statique, en raisonnant à partir des pressions. Considérons alors le point M au sommet du cercle dans la phase dense. En utilisant la loi de l'hydrostatique et celle de Laplace, on trouve que

$$p_1(M) = p_g - \rho_g g h - \frac{2\gamma_{lg}}{R} = p_g - \rho_g g h - \frac{4\gamma_{lg}h}{\ell^2}, \quad (2.157)$$

où p_g désigne la pression à l'interface liquide-gaz dans le cas d'une interface plane. On considère maintenant un point M' à la même cote que le point M mais en dehors de la perturbation (là où l'interface est restée plane). Alors la loi de la statique des fluides donne simplement

$$p_1(M') = p_g - \rho_l g h, \quad (2.158)$$

soit finalement

$$\Delta p_1 = p_1(M') - p_1(M) = -(\rho_l - \rho_g)g h + \frac{4\gamma_{lg}h}{\ell^2}. \quad (2.159)$$

Cette différence de pression est à priori non nulle et va donc générer un écoulement. Si $\Delta p_1 > 0$, alors l'écoulement se produit de M' vers M , ce qui correspond à une décroissance de la perturbation et donc à une stabilisation du film horizontal. À l'inverse, le film se déstabilise avec amplification de la perturbation si $\Delta p_1 < 0$. Autrement dit, le film est instable si

$$-(\rho_l - \rho_g)g h + \frac{4\gamma_{lg}h}{\ell^2} < 0 \iff \frac{(\rho_l - \rho_g)g \ell^2}{\gamma_{lg}} \gtrsim 1, \quad (2.160)$$

où on reconnaît dans le membre de gauche le nombre de Bond. Autrement dit, c'est bien la compétition entre pesanteur et capillarité qui est le moteur de cette instabilité, avec une instabilité effective si le nombre de Bond est suffisamment grand, correspondant à une prédominance des effets de pesanteur. De façon équivalente, la perturbation sera instable si la longueur d'onde associée à la déformation est suffisamment grande devant la longueur capillaire.

On peut également en déduire une forme du temps typique de croissance τ de l'instabilité par analyse dimensionnelle dans un cas particulier. On s'attend à ce que celui-ci dépende de la pesanteur g , de la tension de surface γ_{lg} et des masses volumiques ρ_l et ρ_g , ou encore de leur somme $\rho_l + \rho_g$ et de leur différence $\rho_l - \rho_g$. Dans le cas général, il est impossible d'en déduire τ par analyse dimensionnelle car ρ_l et ρ_g ont la même dimension. Nous allons donc nous restreindre au cas où $\rho_l \gg \rho_g$, de sorte que $\rho_l + \rho_g \simeq \rho_l$ et $\rho_l - \rho_g \simeq \rho_l$, et donc que τ est une fonction de ρ_l , γ_{lg} et g . On obtient alors le seul candidat possible

$$\tau \sim \left(\frac{\gamma_{lg}}{\rho_l g^3} \right)^{1/4}, \quad (2.161)$$

qui diminue bien quand γ_{lg} diminue, ou encore quand ρ_l augmente.

En réalité, on peut aller un peu plus loin avec l'analyse dimensionnelle, avec un peu d'intuition physique. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la différence de masse volumique intervient toujours avec l'intensité de la pesanteur. On peut donc forcer l'expression de τ à avoir la même dépendance en g et en $\rho_l - \rho_g$, ce qui aboutit à la nouvelle expression du temps typique de croissance

$$\tau \sim \left(\frac{\gamma_{lg}(\rho_l + \rho_g)^2}{(\rho_l - \rho_g)^3 g^3} \right)^{1/4}, \quad (2.162)$$

ce qui est effectivement ce que l'on obtient par un traitement rigoureux du problème (voir après et la Réf. [27]).

Mise en équation du problème

Nous voulons décrire l'écoulement du film liquide au début de son instabilité [27]. Pour cela, nous allons faire plusieurs hypothèses que nous détaillons ci-dessous.

- ▶ On considère l'écoulement parfait d'un fluide incompressible de masse volumique constante ρ_1 (on néglige l'influence de la viscosité).
- ▶ On considère le problème invariant par translation selon la direction z . Le système peut donc être décrit en coordonnées cartésiennes, où x désigne la direction longitudinale à l'interface, et y la direction transverse.
- ▶ On réalise un développement perturbatif autour de l'état de repos du fluide. En particulier, cela va nous permettre de linéariser les équations du mouvement. Plus précisément, nous supposons que la vitesse du fluide \mathbf{v} est négligeable devant la vitesse des ondes se propageant dans le milieu, et nous supposons que la pression dans le fluide peut se mettre sous la forme

$$p(x, y, t) = p_g - \rho_1 g y + p'(x, y, t), \quad (2.163)$$

où $|p'| \ll p_g$.

- ▶ On suppose que l'interface se déforme peu, et on peut la repérer par son équation $h(x, t)$ en coordonnées cartésiennes, où h est infinitésimale par rapport à toutes les autres dimensions du problème (en particulier la longueur d'onde). De plus, on supposera qu'il s'agit d'une surface libre où l'équilibre mécanique est réalisé à chaque instant.
- ▶ On considère le liquide infini selon la direction x ($x \in \mathbb{R}$) et semi-infini selon la direction y ($y \in \mathbb{R}^+$).

Dans ce cas, l'équation de conservation de la masse s'écrit simplement

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (2.164)$$

tandis que les équations de Navier-Stokes se réécrivent

$$\begin{cases} \rho_1 \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial x}, \\ \rho_1 \frac{\partial v_y}{\partial t} = -\frac{\partial p'}{\partial y}. \end{cases} \quad (2.165)$$

En combinant les équations précédentes, on trouve que p' est une fonction harmonique, ou encore que

$$\Delta p' = 0. \quad (2.166)$$

On peut intégrer l'équation précédente par séparation des variables, en cherchant $p'(x, y, t) = F(x)G(y)H(t)$. On obtient alors que

$$\frac{1}{F(x)} \frac{d^2 F}{dx^2}(x) = -\frac{1}{G(y)} \frac{d^2 G}{dy^2}(y) = -k^2, \quad (2.167)$$

où k^2 est un réel homogène au carré de l'inverse d'une longueur qui peut être positif ou négatif, car le membre de gauche ne dépend que de la variable x , tandis que celui de droite ne dépend que de la variable y . Ces équations s'intègrent aisément, et on trouve

$$\begin{cases} F(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \\ G(y) = Ce^{ky} + De^{-ky}. \end{cases} \quad (2.168)$$

Pour ne pas que la pression diverge quand $x \rightarrow \pm\infty$, cela impose que k soit un nombre réel, qu'on peut choisir positif, quitte à inverser le sens de l'axe (Ox). De plus, pour éviter que la pression diverge quand $y \rightarrow +\infty$, il faut que $C = 0$, de sorte que la surpression peut se réécrire sous la forme

$$p'(x, y, t) = H(t)e^{-ky} \cos(kx + \phi), \quad (2.169)$$

où ϕ est une phase à l'origine.

À partir des équations de Navier-Stokes, on en déduit aisément la forme du champ de vitesse :

$$\begin{cases} v_x(x, y, t) = \frac{k}{\rho_l} H_1(t) e^{-ky} \sin(kx + \phi), \\ v_y(x, y, t) = \frac{k}{\rho_l} H_1(t) e^{-ky} \cos(kx + \phi), \end{cases} \quad (2.170)$$

où H_1 désigne une primitive de la fonction H , et où la constante d'intégration est prise nulle car on développe le comportement du système autour de son point de repos.

Conditions aux limites

Il nous reste maintenant à préciser les conditions aux limites. La première est une condition cinématique, qui correspond à la continuité de la composante normale de la vitesse au niveau de l'interface car les deux fluides sont non miscibles. En introduisant $\mathbf{n}(x, t)$, le vecteur unitaire normal à l'interface et dirigé vers l'extérieur du liquide, la condition aux limites s'écrit

$$\mathbf{v}(x, h(x, t), t) \cdot \mathbf{n}(x, t) = -\frac{\partial h}{\partial t}(x, t). \quad (2.171)$$

Or, l'équation de la surface étant $f(x, y, t) = y - h(x, t)$, on trouve aisément l'expression du vecteur normal :

$$\mathbf{n}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1 + [\partial_x h(x, t)]^2}} \begin{pmatrix} \partial_x h(x, t) \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.172)$$

où ∂_x est une notation condensée pour la dérivée partielle de h par rapport à x . Au plus petit ordre non en $h(x, t)$, la condition aux limites cinématique se réécrit

$$v_y(x, 0, t) = \frac{\partial h}{\partial t}(x, t), \quad (2.173)$$

qu'on peut intégrer pour obtenir l'expression de $h(x, t)$:

$$h(x, t) = \frac{k}{\rho_l} H_2(t) \cos(kx + \phi), \quad (2.174)$$

où H_2 désigne une primitive de H_1 .

La seconde condition aux limites correspond au fait que l'interface est une surface libre, l'équilibre mécanique y est donc assuré. On peut alors utiliser la loi de Laplace, et on obtient que

$$p(x, y, t) = p_g(x, h(x, t), t) + \gamma_l \mathcal{C}(x, t), \quad (2.175)$$

où le premier terme correspond à la pression dans le gaz juste en-dessous de l'interface, et où $\mathcal{C}(x, t)$ correspond à la courbure de l'interface au point considéré. Cette dernière s'obtient aisément à partir de l'expression de $\mathbf{n}(x, t)$

$$\mathcal{C}(x, t) = \nabla \cdot \mathbf{n}(x, t) \simeq \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}(x, t), \quad (2.176)$$

au plus petit ordre non nul en $h(x, t)$. Pour déterminer le premier terme, on peut noter que le raisonnement fait pour le liquide dans la sous-section précédente peut être refait *mutatis mutandi* pour le gaz. En particulier, on trouve pour les champs de surpression $p'_g(x, y, t) = p_g(x, y, t) - \rho_g g y$ et de vitesse \mathbf{v}_g :

$$\begin{cases} p'_g(x, y, t) = I(t) e^{k_g y} \cos(k_g x + \phi_g), \\ v_{x,g} = -\frac{k_g}{\rho_g} I_1(t) e^{k_g y} \sin(k_g x + \phi_g), \\ v_{y,g} = \frac{k_g}{\rho_g} I_1(t) e^{k_g y} \cos(k_g x + \phi_g), \end{cases} \quad (2.177)$$

où I_1 est une primitive de I , et où l'argument de l'exponentielle a changé de signe car $y \in \mathbb{R}^-$ pour le gaz. Par continuité de la vitesse normale à l'interface, on en déduit alors que $k_g = k$, $\phi = \phi_g$, et que $I(t)/\rho_g = -H(t)/\rho_l$. *In fine*, on en déduit la pression dans le gaz au niveau de l'interface :

$$p_g(x, h(x, t), t) = p_g - \rho_g g h(x, t) - \frac{\rho_g}{\rho_l} p'(x, h(x, t), t). \quad (2.178)$$

Dans l'hypothèse où $\rho_l \gg \rho_g$, on peut négliger les effets non stationnaires dans le gaz, et tout simplement écrire la loi du nivellement barométrique, soit

$$p_g(x, h(x, t), t) = p_g - \rho_g g h(x, t). \quad (2.179)$$

On obtient donc finalement la condition aux limites vérifiée par la surpression au plus petit ordre non nul

$$p'(x, 0, t) = \frac{\rho_l}{\rho_l + \rho_g} \left[(\rho_l - \rho_g)g - \gamma_{lg} k^2 \right] h(x, t). \quad (2.180)$$

Condition d'instabilité

En utilisant la dernière condition aux limites ainsi que les expressions de la surpression p' et de la hauteur de l'interface h , on en déduit alors les deux équations suivantes en isolant les dépendances temporelles et spatiales

$$\frac{d^2 H}{dt^2}(t) = -\omega^2 H(t), \quad (2.181)$$

où ω^2 est un réel homogène au carré de l'inverse d'un temps qui peut être positif ou négatif, et

$$\omega^2 = -\frac{gk}{\rho_l + \rho_g} \left(\rho_l - \rho_g - \frac{\gamma_{lg} k^2}{g} \right). \quad (2.182)$$

On peut alors distinguer deux cas, selon la valeur de k , ou encore le signe de ω^2 .

- Si le terme entre parenthèses est négatif, correspondant à des longueurs d'onde suffisamment petites, alors²¹ $\omega^2 > 0$, et $H(t)$ est la superposition de termes sinusoïdaux. Dans ce cas, le film est stable du fait de la prédominance des effets capillaires, et se comporte comme un guide d'ondes avec des ondes propagatives selon la direction x et stationnaires selon la direction y , dont la relation de dispersion est donnée par l'Éq. (2.182).
- Si le terme entre parenthèses est positif, correspondant à des longueurs d'onde suffisamment grandes, alors $\omega^2 < 0$ et $H(t)$ est la somme de termes exponentiels dont l'un diverge. Il s'agit donc de l'**instabilité de Rayleigh-Taylor** que nous cherchons à décrire.

La condition d'instabilité s'écrit donc

$$\rho_l - \rho_g - \frac{\gamma_{lg} k^2}{g} > 0 \iff k < k_c = \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g)g}{\gamma_{lg}}} \simeq \kappa, \quad (2.183)$$

avec

$$\kappa = \sqrt{\frac{\rho_l g}{\gamma_{lg}}} \quad (2.184)$$

l'inverse de la longueur capillaire. Dans ce cas, le temps typique de croissance de l'instabilité pour un vecteur d'onde $k < k_c$ vaut

$$\tau(k) = \frac{1}{\sqrt{-\omega^2(k)}} = \sqrt{\frac{\rho_l + \rho_g}{gk \left(\rho_l - \rho_g - \frac{\gamma_{lg} k^2}{g} \right)}} = \sqrt{\frac{\rho_l + \rho_g}{(\rho_l - \rho_g)gk \left(1 - \frac{k^2}{k_c^2} \right)}}. \quad (2.185)$$

21. On rappelle qu'on peut toujours prendre $k > 0$.

On peut étudier les comportements limites de $\tau(k)$ quand $k \rightarrow 0$ ou $k \rightarrow k_c$. Dans le premier cas, on trouve que

$$\tau(k) \sim \sqrt{\frac{\rho_l + \rho_g}{(\rho_l - \rho_g)gk}} \quad (2.186)$$

qui diverge quand $k \rightarrow 0$. Dans le second cas on trouve

$$\tau(k) \sim \sqrt{\frac{\rho_l + \rho_g}{2(\rho_l - \rho_g)g(k_c - k)}}, \quad (2.187)$$

qui diverge lui aussi quand $k \rightarrow k_c$ par valeurs inférieures. On s'attend donc à ce que $\tau(k)$ passe par un minimum pour une valeur particulière k^* . Ainsi, parmi toutes les longueurs d'onde instables, **la perturbation la plus rapide à croître est celle qui est observée expérimentalement** correspondant à $k = k^*$. Après calculs, on trouve

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda^* = \frac{2\pi\sqrt{3}}{k_c} \simeq 10,88 \sqrt{\frac{\gamma_{lg}}{(\rho_l - \rho_g)g}}, \\ \tau = \tau(k^*) = \left(\frac{27(\rho_l + \rho_g)^2 \gamma_{lg}}{4(\rho_l - \rho_g)^3 g^3} \right)^{1/4} \simeq 1,61 \left(\frac{(\rho_l + \rho_g)^2 \gamma_{lg}}{(\rho_l - \rho_g)^3 g^3} \right)^{1/4}. \end{array} \right. \quad (2.188)$$

Nous retrouvons donc à un facteur près le résultat obtenu par analyse dimensionnelle pour le temps typique de croissance dans l'hypothèse où $\rho_l \gg \rho_g$. Mais nous avons pu aller plus loin, en déterminant la dépendance explicite en la différence $\rho_l - \rho_g$, ce que nous n'avions pas pu faire par analyse dimensionnelle. On notera que la longueur d'onde la plus instable est proportionnelle à la longueur capillaire comme on aurait pu s'y attendre car l'instabilité résulte de la compétition entre tension de surface et pesanteur. Par ailleurs, notre étude quantitative nous a permis de remonter à la longueur d'onde caractéristique de l'instabilité, qui correspond à la distance entre deux gouttes lors de la rupture du film, et aussi à la taille typique d'une goutte.

Retour sur les hypothèses

Il nous reste maintenant à revenir sur les hypothèses de travail pour déterminer la dynamique de l'instabilité de Rayleigh-Taylor. Tout d'abord, nous avons fait des développements limités à l'ordre 1, ce qui impose de se placer au début de la phase de croissance de l'instabilité, avant que les quantités ne divergent. En pratique, évidemment, on n'observe pas de divergence car les non linéarités, ainsi que les mécanismes de dissipation (diffusion de la quantité de mouvement), limitent l'amplitude de la perturbation.

En second lieu, nous avons négligé le terme de viscosité devant le terme instationnaire dans l'équation de Navier-Stokes, ce qui impose que le temps de croissance de l'instabilité τ soit très inférieur au temps de diffusion de la quantité de mouvement $\tau_{\text{diff}} \sim \lambda^2/\nu$ à l'échelle de la longueur d'onde.

On peut faire un ordre de grandeur dans le cas de l'eau liquide au contact de l'air. On trouve alors $\tau \simeq 0,08$ s tandis que $\tau_{\text{diff}} \simeq 8 \times 10^2$ s. L'approximation d'écoulement parfait est donc très légitime.

2.4 Instabilité de Rayleigh-Plateau

2.4.1 Description qualitative

L'instabilité de Rayleigh-Plateau se manifeste lorsqu'un cylindre de liquide coule du fait de la gravité. On peut alors observer une fragmentation du jet en gouttelettes²², voir Fig. 2.9. Avant de rentrer dans les aspects quantitatifs, on peut comprendre qualitativement le phénomène à partir des concepts de

22. Voir par exemple <https://youtu.be/uzICQZ3z9s0>.

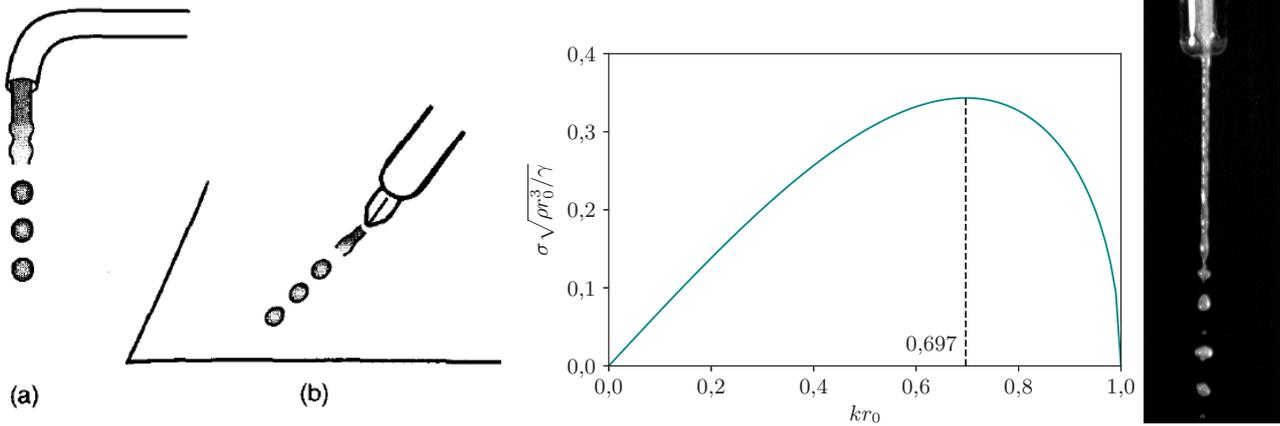


FIGURE 2.9 – Illustration de la déstabilisation d’un jet de liquide en gouttelettes par l’instabilité de Rayleigh-Plateau issue de la Réf. [1]. Tracé de l’inverse du temps de croissance de l’instabilité, et photographie de la croissance de l’instabilité issus de la Réf. [28].

base de la capillarité, à savoir la minimisation de la surface totale du jet à volume fixé²³. Pour cela, on doit comparer la surface du cylindre de liquide de rayon R (imposé par le robinet) et de hauteur h à celle des n gouttelettes de rayon r . Les deux surfaces s’écrivent

$$\begin{cases} \Sigma_{\text{cyl}} = 2\pi Rh, \\ \Sigma_{\text{sph}} = 4\pi nr^2, \end{cases} \quad (2.189)$$

sachant que la conservation du volume impose que $\pi R^2 h = (4/3)\pi nr^3$. On obtient alors que

$$\frac{\Sigma_{\text{sph}}}{\Sigma_{\text{cyl}}} = \frac{3R}{2r}. \quad (2.190)$$

Ainsi, si $r > 3R/2$, alors il devient plus favorable de former des gouttelettes, et ainsi de déstabiliser le jet²⁴.

Par ailleurs, par analyse dimensionnelle, on peut en déduire le temps nécessaire à la déstabilisation du jet. En négligeant l’influence de la pesanteur (voir la remarque qui suit), ainsi que les effets visqueux (voir plus loin), les seuls paramètres pertinents du problème sont la masse volumique du fluide ρ_l , le rayon R du cylindre et γ_{lg} la tension de surface à l’interface liquide-gaz. On trouve alors que le temps caractéristique de déstabilisation du jet est

$$\tau \sim \sqrt{\frac{\rho_l R^3}{\gamma_{lg}}}. \quad (2.191)$$

On constate que ce temps diminue quand la tension de surface augmente, ce qui est cohérent avec le fait que c’est elle qui est le moteur de l’instabilité. On peut finalement en déduire la loi approchée de variation du rayon de la colonne, en notant que

$$\frac{dR}{dt} \sim -\frac{R}{\tau} \sim -\sqrt{\frac{\gamma_{lg}}{\rho_l R}} \iff R(t)^{3/2} = R(0)^{3/2} - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\gamma_{lg}}{\rho_l}} t. \quad (2.192)$$

Autrement dit, le rayon de la colonne tend vers 0 en loi de puissance $R(t) \sim t^{2/3}$ et s’annule au bout d’un temps fini, en accord avec ce qu’on observe expérimentalement [29].

23. On rappelle que cela revient à minimiser le potentiel enthalpie libre de la colonne de liquide.

24. Cependant, notre argument ne permet pas de prédire le rayon des gouttelettes r , ni d’expliquer le mécanisme de déstabilisation. Cela va être l’objectif de la section suivante [28].

Nous n'avons pas tenu compte des effets de pesanteur, ce qui requiert d'avoir un débit suffisamment grand, plus précisément cela impose que [28]

$$v_0 \gg g \sqrt{\frac{\rho_l R^3}{\gamma_{lg}}}, \quad (2.193)$$

où v_0 désigne la vitesse du fluide imposée en amont.

2.4.2 Description quantitative

Mise en équation

Nous voulons décrire le début de la phase de croissance de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Pour cela, nous allons réaliser un certain nombre d'hypothèses que nous listons maintenant.

- ▶ On considère l'écoulement parfait d'un fluide incompressible de masse volumique constante ρ_l (on néglige l'influence de la viscosité).
- ▶ On néglige l'influence de la pesanteur (voir la section précédente).
- ▶ On réalise un développement perturbatif autour de l'état non perturbé du système, pour lequel

$$\begin{cases} \mathbf{v}_0 = -v_0 \mathbf{e}_z, \\ p_0 = p_g + \frac{\gamma_{lg}}{R}, \end{cases} \quad (2.194)$$

en notant R le rayon initial de la colonne de liquide, et en supposant que l'équilibre mécanique est réalisé à la surface libre (de sorte qu'on peut utiliser la loi de Laplace). On écrit maintenant les champs de vitesse et de pression sous la forme

$$\begin{cases} \mathbf{v}(\rho, \varphi, z, t) = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}'(\rho, \varphi, z, t), \\ p(\rho, \varphi, z, t) = p_0 + p'(\rho, \varphi, z, t), \end{cases} \quad (2.195)$$

en se plaçant en coordonnées cylindriques centrées sur le jet, et en supposant que $\|\mathbf{v}'\| \ll v_0$ et $|p'| \ll p_0$.

- ▶ On considère que le fluide garde une forme axisymétrique au cours de sa déformation²⁵, de sorte qu'on peut considérer que les champs de pression et de vitesse ne dépendent pas de la variable φ . De plus, on caractérise la surface libre par son équation $\varrho(z) = R + \varrho'(z)$, où $|\varrho'| \ll R$.
- ▶ On se placera dans le référentiel en translation rectiligne et uniforme à la vitesse \mathbf{v}_0 par rapport au référentiel du laboratoire. Dans ce référentiel, la colonne de fluide est globalement au repos et est décrite par le champ de vitesse \mathbf{v}' d'après la formule de composition des vitesses.

Au plus petit ordre, les équations de Navier-Stokes et de compressibilité dans le référentiel d'étude s'écrivent simplement

$$\begin{cases} \rho_l \frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial t} = -\nabla p', \\ \nabla \cdot \mathbf{v}' = 0. \end{cases} \quad (2.196)$$

En combinant ces deux équations, on trouve que p' est une fonction harmonique, ou encore que

$$\Delta p' = 0. \quad (2.197)$$

Pour résoudre cette équation, on peut procéder par séparation des variables, en cherchant $p'(\rho, z, t) = F(\rho)G(z)H(t)$. On trouve alors

$$\frac{1}{\rho F(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dF}{d\rho}(\rho) \right) + \frac{1}{G(z)} \frac{d^2 G}{dz^2}(z) = 0 \iff \frac{1}{\rho F(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dF}{d\rho}(\rho) \right) = -\frac{1}{G(z)} \frac{d^2 G}{dz^2}(z) = k^2, \quad (2.198)$$

25. On peut traiter le cas général de modes de déformation non axisymétriques, mais les calculs sont plus lourds.

où k^2 est un nombre réel homogène au carré de l'inverse d'une longueur et qui peut être positif ou négatif, car le membre de gauche ne dépend que de ρ , et celui de droite que de z . L'équation sur la variable z s'intègre aisément

$$G(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}, \quad (2.199)$$

où A et B sont des constantes d'intégration, tandis que l'équation sur la variable ρ se réécrit

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2}(\rho) + \frac{1}{\rho} \frac{dF}{d\rho}(\rho) - k^2 F(\rho) = 0. \quad (2.200)$$

La solution générale de cette équation est la superposition des deux fonctions de Bessel modifiées \mathcal{I}_0 et \mathcal{K}_0 . Cependant, \mathcal{K}_0 diverge quand $\rho \rightarrow 0$ contrairement à \mathcal{I}_0 . Pour ne pas que la pression diverge, on en déduit simplement que $F(\rho) \propto \mathcal{I}_0(k\rho)$. De la même manière, pour ne pas que la pression diverge quand $z \rightarrow \pm\infty$, on en déduit que $k \in \mathbb{R}$, et le champ de pression peut donc se réécrire sous la forme

$$p'(\rho, z, t) = H(t)\mathcal{I}_0(k\rho) \cos(kz + \psi), \quad (2.201)$$

où ψ est une phase à l'origine.

À partir de l'Éq. (2.196), on en déduit la forme des champ de pression et de vitesse

$$\begin{cases} p'(\rho, z, t) = H(t)\mathcal{I}_0(k\rho) \cos(kz + \psi), \\ v'_\rho(\rho, z, t) = -\frac{k}{\rho_1} H_1(t)\mathcal{I}_1(k\rho) \cos(kz + \psi), \\ v'_z(\rho, z, t) = \frac{k}{\rho_1} H_1(t)\mathcal{I}_0(k\rho) \sin(kz + \psi), \end{cases} \quad (2.202)$$

où $\mathcal{I}_1(u) = d\mathcal{I}_0/du$ est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 1, et H_1 une primitive de H . Les constantes d'intégration sont prises nulles car on développe autour de l'état non perturbé stationnaire.

Conditions aux limites

Pour poursuivre, il faut maintenant se donner des conditions aux limites. La première est une condition cinématique, qui traduit la continuité de la composante normale de la vitesse car les deux fluides sont non miscibles :

$$\mathbf{v}(\varrho(z, t), z, t) \cdot \mathbf{n}(z, t) = \frac{\partial \varrho}{\partial t}(z, t), \quad (2.203)$$

où \mathbf{n} désigne le vecteur normal à l'interface dirigé vers l'extérieur du liquide. À partir de l'équation de la surface libre, on trouve aisément que

$$\mathbf{n}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{1 + [\partial_z \varrho(z, t)]^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\partial_z \varrho(z, t) \end{pmatrix}, \quad (2.204)$$

où ∂_z est une notation abrégée pour la dérivée partielle par rapport à z , puis en développant au plus petit ordre non nul, on obtient que

$$v'_\rho(R, z, t) = \frac{\partial \varrho'}{\partial t}(z, t) \iff \varrho'(z, t) = -\frac{k}{\rho_1} H_2(t)\mathcal{I}_1(kR) \cos(kz + \psi), \quad (2.205)$$

où $H_2(t)$ désigne une primitive de $H_1(t)$. Là encore, la constante d'intégration est prise nulle car on développe autour de l'état non perturbé stationnaire.

La seconde condition aux limites correspond au fait que l'interface liquide-gaz est une surface libre où on suppose que l'équilibre mécanique est vérifié. On peut donc y appliquer la loi de Laplace, ce qui revient à écrire que²⁶

$$p(\varrho(z, t), z, t) = p_g + \gamma_{\text{lg}} \mathcal{C}(z, t) \iff p'(\varrho(z, t), z, t) = \gamma_{\text{lg}} \left[\mathcal{C}(z, t) - \frac{1}{R} \right], \quad (2.206)$$

26. Comme dans le cas des ondes gravito-capillaires, on néglige la variation de la pression avec la position due aux instationnarités dans le gaz.

où $\mathcal{C}(z, t)$ désigne la courbure de la surface libre. On peut la calculer à partir de la divergence du vecteur normal, et on trouve

$$\mathcal{C}(z, t) = \nabla \cdot \mathbf{n}(z, t) = \frac{1}{\varrho(z, t) \sqrt{1 + [\partial_z \varrho(z, t)]^2}} - \frac{\partial_{zz} \varrho(z, t)}{\{1 + [\partial_z \varrho(z, t)]^2\}^{3/2}}, \quad (2.207)$$

où ∂_{zz} est une notation condensée pour la dérivée seconde par rapport à la variable z . Au plus petit ordre non nul, la seconde condition aux limites se réécrit sous la forme

$$p'(R, z, t) = -\gamma_{\text{lg}} \left[\frac{\partial^2 \varrho'}{\partial z^2}(z, t) + \frac{\varrho'(z, t)}{R^2} \right] = -\frac{\gamma_{\text{lg}}}{R^2} \varrho'(z, t) [1 - (kR)^2], \quad (2.208)$$

en utilisant l'Éq. (2.205).

En utilisant maintenant les Éq. (2.202), (2.205), ainsi que l'équation précédente, et en isolant les dépendances temporelles et spatiales de part et d'autre du signe égal, on trouve les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{d^2 H}{dt^2} = -\omega^2 H(t), \\ \omega^2 = -\frac{\gamma_{\text{lg}}}{\rho_1 R^3} (kR) \frac{\mathcal{I}_1(kR)}{\mathcal{I}_0(kR)} [1 - (kR)^2], \end{cases} \quad (2.209)$$

où ω^2 est un réel positif ou négatif, qui est homogène au carré de l'inverse d'un temps.

Structure de l'onde et relation de dispersion

À partir des propriétés des fonctions de Bessel, on peut montrer que pour k réel, on a $kR \mathcal{I}_1(kR) / \mathcal{I}_0(kR) > 0$, de sorte que ω^2 est du signe opposé de $1 - (kR)^2$. On peut alors distinguer deux cas, que nous détaillons ci-dessous.

- Si $kR > 1$, alors $\omega^2 > 0$ et la fonction $H(t)$ est la superposition de fonctions sinusoïdales : la colonne est stable avec des ondes qui se propagent selon la direction z et qui sont stationnaires selon la direction radiale. Autrement dit, la colonne de liquide se comporte comme **un guide d'ondes** dans lequel la relation de dispersion a l'expression

$$\omega^2 = -\frac{\gamma_{\text{lg}}}{\rho_1 R^3} (kR) \frac{\mathcal{I}_1(kR)}{\mathcal{I}_0(kR)} [1 - (kR)^2], \quad (2.210)$$

où ω désigne la pulsation de l'onde, et k son vecteur d'onde.

- Si $kR < 1$, alors $\omega^2 < 0$ et la fonction $H(t)$ est la somme d'exponentielles réelles dont l'une diverge : la colonne est instable et le rayon de l'interface tend vers 0. Il s'agit de l'**instabilité de Rayleigh-Plateau** que nous cherchons à décrire.

Dans le cas où $kR < 1$ (colonne instable), le temps typique de croissance de l'instabilité est donné par

$$\tau(k) = \frac{1}{\sqrt{-\omega^2(k)}} = \sqrt{\frac{\rho_1 R^3}{\gamma_{\text{lg}}}} \times \left\{ \frac{(kR) \mathcal{I}_1(kR)}{\mathcal{I}_0(kR)} [1 - (kR)^2] \right\}^{-1/2}. \quad (2.211)$$

L'inverse de τ est représenté Fig. 2.9 et montre un maximum pour $kR = k^* R \simeq 0,697$, correspondant à un temps minimal de croissance. Ainsi, parmi toutes les longueurs d'onde instables, **la perturbation la plus rapide à croître est celle qui est observée expérimentalement**, correspondant à

$$\begin{cases} \lambda^* \simeq 9,01R, \\ \tau = \tau(k^*) \simeq 2,91 \sqrt{\frac{\rho_1 R^3}{\gamma_{\text{lg}}}}. \end{cases} \quad (2.212)$$

Nous retrouvons donc à un facteur près le résultat obtenu par analyse dimensionnelle pour le temps typique de croissance. Par ailleurs, notre étude quantitative nous a permis de remonter à la longueur d'onde caractéristique de l'instabilité, qui correspond à la distance entre deux gouttes lors de la chute du jet instable, et qui permet donc d'en déduire le rayon r des gouttelettes par conservation du volume :

$$\pi R^2 \lambda^* = \frac{4}{3} \pi r^3 \iff r \simeq 1,89R. \quad (2.213)$$

Cela est bien en accord avec les observations expérimentales où on constate que les gouttes ont un rayon presque deux fois plus gros que celui du jet initial, voir Fig. 2.9. En outre, on pourra noter que la longueur d'onde d'instabilité et le rayon des gouttelettes ne dépend pas de la tension de surface, mais uniquement des dimensions du robinet, comme on aurait pu s'y attendre : les effets capillaires imposent la forme quasi-sphérique des gouttes tandis que le rayon r découle de la conservation du volume. Enfin, on peut vérifier qu'on a bien $r > 3R/2$ comme attendu par notre analyse qualitative précédente.

Retour sur les hypothèses

On peut maintenant revenir sur les hypothèses qui nous ont permis de décrire quantitativement l'instabilité de Rayleigh-Plateau.

En premier lieu, nous avons négligé l'influence de la viscosité, en particulier, nous avons négligé le terme de diffusion de la quantité de mouvement devant le terme instationnaire dans l'équation de Navier-Stokes. En termes d'ordre de grandeur, on a

$$\frac{\|\nu \Delta \mathbf{v}'\|}{\|\partial \mathbf{v}' / \partial t\|} \sim \tau k^2 \nu \sim \frac{\tau}{\tau_{\text{diff}}}, \quad (2.214)$$

et donc cela revient à négliger le temps de diffusion de la quantité de mouvement à l'échelle de la longueur d'onde $\tau_{\text{diff}} = \lambda^2 / \nu$ devant le temps typique de croissance τ de l'instabilité.

Pour un robinet de rayon $R = 0,5 \text{ mm}$, on trouve pour l'eau liquide que $\tau \simeq 3,9 \text{ ms}$, tandis que le temps de diffusion de la quantité de mouvement vaut $\tau_{\text{diff}} \simeq 20 \text{ s}$. On peut donc bien négliger les effets visqueux dans ce cas.

En second lieu, nous avons réalisé des développements limités au premier ordre. Notre théorie n'est donc valable que pour des temps suffisamment faibles devant τ , avant que la divergence ne se produise. En particulier, il existe un temps t_z tel que le rayon de la colonne de liquide s'annule pour certaines cotes, correspondant à une instabilité en temps fini, comme expliqué dans la section précédente.

Bibliographie

- [1] P. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, 2002).
- [2] B. DIU, C. GUTHMANN et D. LEDERER, *Thermodynamique* (Hermann, 2007).
- [3] L. PETIT, J. HULIN et É. GUYON, *Hydrodynamique physique* (EDP Sciences, 2012).
- [4] A. MARCHAND, J. H. WEIJS, J. H. SNOEIJER et B. ANDREOTTI, « Why is surface tension a force parallel to the interface ? », *American Journal of Physics* **79**, 999 (2011).
- [5] M. V. BERRY, « The molecular mechanism of surface tension », *Physics Education* **6**, 79 (1971).
- [6] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET, *Éléments de physique statistique* (Hermann, 1997).
- [7] C.-H. CHANG et E. I. FRANCES, « Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **100**, 1 (1995).
- [8] P. M. CHAIKIN, T. C. LUBENSKY et T. A. WITTEN, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, 1995).
- [9] S. A. SAFRAN, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes* (CRC Press, 2018).
- [10] L. LANDAU et E. LIFSHITZ, *Statistical Physics* (Pergamon Press, 1976).
- [11] S. AUER et D. FRENKEL, « Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids », *Nature* **409**, 1020 (2001).
- [12] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, 2011).
- [13] R. PERICET-CÁMARA, A. BEST, H.-J. BUTT et E. BONACCURSO, « Effect of capillary pressure and surface tension on the deformation of elastic surfaces by sessile liquid microdrops : an experimental investigation », *Langmuir* **24**, 10565 (2008).
- [14] L. R. WHITE, « The contact angle on an elastic substrate. 1. The role of disjoining pressure in the surface mechanics », *Journal of colloid and interface science* **258**, 82 (2003).
- [15] P. OSWALD, *Rhéophysique. Ou comment coule la matière* (Humensis, 2015).
- [16] M. DURAND, « Mechanical approach to surface tension and capillary phenomena », *American Journal of Physics* **89**, 261 (2021).
- [17] M. FRUCHART, P. LIDON, E. THIBIERGE, M. CHAMPION et A. LE DIFFON, *Physique expérimentale : Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique* (De Boeck Supérieur, 2016).
- [18] N. GOLDENFELD, *Lectures on phase transitions and the renormalization group* (CRC Press, 2018).
- [19] J. SETHNA, *Statistical mechanics : entropy, order parameters, and complexity*, t. 14 (Oxford University Press, USA, 2021).
- [20] P. L. WALLS, G. DEQUIDT et J. C. BIRD, « Capillary displacement of viscous liquids », *Langmuir* **32**, 3186 (2016).
- [21] N. BURMASHEVA et E. Y. PROSVIRYAKOV, « Unidirectional Marangoni–Poiseuille flows of a viscous incompressible fluid with the Navier boundary condition », in *AIP Conference Proceedings*, t. 2176, 1 (AIP Publishing LLC, 2019), p. 030021.

- [22] D. JOHNSON et R. NARAYANAN, « A tutorial on the Rayleigh–Marangoni–Benard problem with multiple layers and side wall effects », *Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **9**, 124 (1999).
- [23] R. DUFFAIT et J.-P. LIÈVRE, *Expériences d'électronique à l'agregation de sciences physiques* (Bréal, 1999).
- [24] M. KROB, *Electronique expérimentale* (Ellipses, 2002).
- [25] B. LAHAYE, « Propagation des ondes vitesse de phase - vitesse de groupe », *Bulletin de l'Union des Physiciens* **649**, 273 (1982).
- [26] B. PORTELLI et J. BARTHÈS, *La Physique par la pratique* (H & K, 2005).
- [27] S. CHANDRASEKHAR, *Hydrodynamic and hydromagnetic stability* (Courier Corporation, 2013).
- [28] JOLIDON, *Physique expérimentale* (EDP Sciences, 2021).
- [29] J. EGGERS et E. VILLERMAUX, « Physics of liquid jets », *Reports on Progress in Physics* **71**, 036601 (2008).