

LP10 : Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides.

June 12, 2019

Contents

1	Interprétation de la tension de surface	3
1.1	Interprétation mécanique	3
1.2	Interprétation thermodynamique	4
1.3	Interprétation microscopique	5
2	Interfaces à l'équilibre	6
2.1	loi de Laplace	6
2.1.1	Énoncer	6
2.1.2	ODG :	7
2.1.3	Mûrissement d'Oswald	8
2.2	Loi de Young Duprès	9
2.2.1	Énoncer	9
2.2.2	Remarques :	10
2.3	Ascension capillaire	11
2.3.1	Énoncer	11
2.3.2	ODG :	12
2.3.3	Limites de la validité de la loi de Jurin (Wikipédia)	13
3	Annexe :	15
3.1	Ondes gravito-capillaires	15
3.1.1	ODG :	15
3.2	Pour de la minimisation	15
3.3	La nucléation homogène	16
3.3.1	Deux forces antagonistes	16
3.3.2	Calcul	17
3.3.3	ODG :	17
3.4	Modèle pour ODG de tension de surface (???????)	19

- 2014 : Le lien avec les potentiels thermodynamiques n'est pas souvent maîtrisé. Il est important de dégager clairement l'origine microscopique de la tension superficielle. Le jury constate que trop souvent les candidats présentent des schémas où la représentation des interactions remet en cause la stabilité mécanique de l'interface. Le jury apprécie les exposés dans lesquels le/la candidat(e) ne se limite pas à la statique. Jusqu'en 2013, le titre était : Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

- 2013 : Le lien avec les potentiels thermodynamiques n'est pas souvent maîtrisé. Il est important de dégager clairement l'origine microscopique de la tension superficielle. Le jury constate que trop souvent les candidats présentent des schémas où la représentation des interactions remet en cause la stabilité mécanique de l'interface.
- 2011, 2012 : Le lien avec les potentiels thermodynamiques n'est pas souvent maîtrisé. Il est important de dégager clairement l'origine microscopique du phénomène.
- 2009, 2010 : La force de tension superficielle est très mal décrite et comprise ; cette notion permet pourtant d'interpréter de nombreux résultats de façon simple et concrète. L'étude énergétique de l'interface doit s'appuyer sur une thermodynamique rigoureuse, où les systèmes et transformations étudiés sont définis avec une grande précision.

Bon courage !

Références :

- Voir [Le cours de Pierre Lidon](#)¹ Pour presque tout.
- *b Gouttes, bulles, perles et ondes*, PGDG Pour des annexes et ODG

Niveau : L2

Prérequis :

- Hydrostatique
- 1er principe et potentiels thermo
- Rayons de courbure

Je choisis d'axer cette leçon sur la découverte par l'expérience de la tension de surface. C'est un phénomène très présent mais qui est bien rarement identifié par les élèves. Je veux leur montrer qu'il y en a de partout.

Introduction

Je propose une expérience :

 **Expérience :**

Un verre d'eau. Deux trombones semblables.

On immerge un premier trombone au fond d'un verre.

Il coule, c'est donc que la poussée d'Archimède ne suffit pas à compenser le poids.

On pose délicatement un second trombone sur la surface de l'eau. Il y reste.

¹Lien : <https://arxiv.org/pdf/1510.05508.pdf>

Le premier montre que la poussée D'Archimède n'était pas suffisante pour faire flotter le trombone.

Pourtant, le deuxième flotte. Il y a donc une autre force en jeu. Celle-ci semble ne s'exercer que lorsque le trombone est à l'interface entre l'eau et l'air. On l'appelle la tension de surface.

1 Interprétation de la tension de surface

1.1 Interprétation mécanique

Voir [Le cours de Pierre Lidon](#) p4-5

 **Expérience :**
Prendre un cadre rectangulaire ou circulaire d'environ 5 cm (boîte P105.15). Nouer un fil de part et d'autre du cadre, comme schématisé sur la figure 5.7. Tremper le rectangle en entier dans un bœcher de liquide à bulles P76 (flacon 'liquide à bulles') : on forme deux films de savons. Percer l'un des deux films : le fil se tend de façon à minimiser l'aire du film de savon restant.

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

Il apparaît ainsi que pour étirer une interface entre deux fluides, il faut exercer une force sur son contour qui compense celle qui tend à la faire se rétracter, et donc fournir un travail. Une configuration à géométrie plus simple est montrée figure 1 :

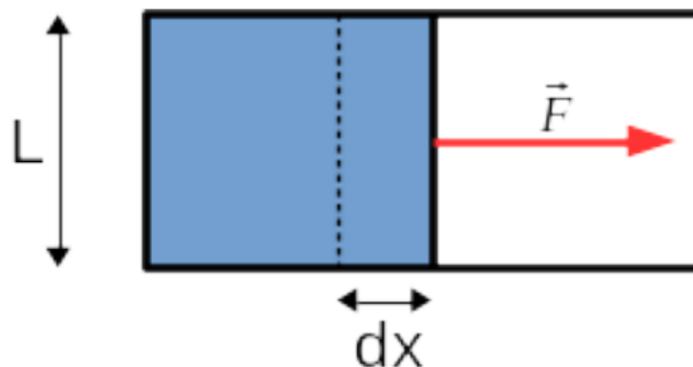


Figure 1: géométrie plus simple

Pour exprimer ce travail, considérons le cas simple d'une interface rectangulaire formée par une membrane d'eau savonneuse sur un cadre rigide, dont le côté droit est un barreau cylindrique de longueur L libre de se déplacer horizontalement. Un opérateur exerce une force F pour compenser la tendance qu'a le film à se rétracter.

Pour être à l'équilibre, l'opérateur doit exercer la force :

$$F = 2\gamma L \quad (1)$$

Le facteur "2" résulte de la présence de deux interfaces eau/air car on est dans le cas d'un film air/eau/air.

γ est appelé coefficient de tension superficielle de l'interface eau/air.



Bilan :

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

1.2 Interprétation thermodynamique

Donnons une définition thermodynamique de la tension de surface. Pour augmenter infinitésimalement de dA l'aire de l'interface du système constitué de l'ensemble des deux phases en présence, il faut lui fournir de manière réversible un travail $\delta w = \gamma dA$. Ainsi, pour un système avec une interface, l'aire A de l'interface devient une nouvelle variable interne² et la première identité thermodynamique s'écrit :

$$U = TdS - PdV + \mu dN + \gamma dA \quad (2)$$

On définit la tension de surface comme la dérivée de la fonction d'état caractéristique $U(S, V, N, A)$ par rapport à l'aire de l'interface :



Définition Thermodynamique abstraite :

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, N} \quad (3)$$

Cette formulation est cependant assez peu commode car on a expérimentalement difficilement le contrôle l'entropie du système. Pour changer les paramètres d'état utilisés pour décrire le système sans perdre d'information, il faut changer la fonction d'état employée (via une transformation de Legendre).

La température est généralement un paramètre d'état plus approprié : dans ce cas, on emploiera l'énergie libre $F(T, V, N, A) = U(S, V, N, A) - TS$ comme fonction d'état. Il est également parfois plus intéressant de prendre la pression comme paramètre d'état plutôt que le volume : dans ce cas, on utilisera l'enthalpie libre $G(T, P, N, A) = U(S, V, N, A) + PV - TS$.

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \gamma dA \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN + \gamma dA \quad (4)$$

On obtient alors des définitions équivalentes de la tension de surface, plus commodes en pratique :



Définition thermodynamique pratique :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N} \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, N} \quad (5)$$

²2. Si on **impose pas** une forme à l'interface alors l'aire et le volume sont deux paramètres indépendants. En pratique, à cause de la pression, on privilégie les volumes convexes

γ est appelée tension superficielle et s'interprète comme une énergie par unité de surface. Elle s'exprime donc en J/m^2 .

Dans la partie précédente, on avait vu que γ peut être aussi interprété comme une force linéique qui s'exprime en N/m .

On verra par la suite que ces deux visions permettent d'appréhender de façons un peu différentes les phénomènes, avec des avantages et des inconvénients.

 **TR :**

Si la thermodynamique nous permet de quantifier le coût énergétique de la formation d'une interface, elle ne nous renseigne aucunement sur l'**origine de ce coût**.

1.3 Interprétation microscopique

Au sein d'une phase, de multiples interactions existent entre les différents constituants (liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc.) et assurent sa cohésion. Dans deux phases différentes, la nature et l'intensité de ces interactions changent.

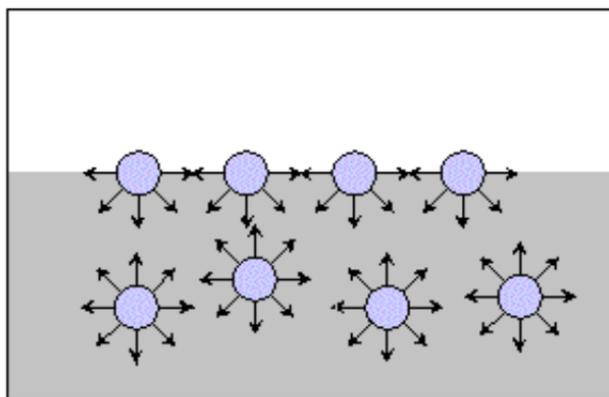


Figure 2: Origine physique de la tension de surface. Les molécules à la surface ont un défaut d'interactions stabilisantes de la part du fluide au-dessus par rapport aux molécules en volume.

Dès lors, comme illustré figure 2, une molécule placée à l'interface entre deux phases n'aura pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : cette distinction entre volume et surface est à l'origine de la tension de surface.

Voici quelques ordres de grandeur³ :

liquide	cyclohexane	éthanol	eau	eau (100°C)	mercure
γ (mJ/m^2)	25	23	72	58	485

Figure 3: Quelques ordres de grandeurs de tension de surface liquide/air. Si la température n'est pas précisée, elle est prise égale à 25°C. Issu de Pierre-Giles de Gennes p13

La tension de surface⁴ dépend :

³Attention, certaines personnes dont Pierre Giles de Gennes de font un modèle pour trouver γ . Personnellement, je ne suis pas convaincu. Je te le mets en annexe 3.4 si tu as envie

⁴Nous ne nous intéresserons dans ce cours qu'au cas d'interfaces avec un fluide isotrope. Pour des solides ou des cristaux liquides, par exemple, la tension de surface dépend de l'orientation de l'interface par rapport aux axes des phases considérées

- de la nature des phases en présence (dans le cas d'une interface avec un gaz, la nature du gaz n'a que peu d'influence à des pressions raisonnables),
- de la présence d'impuretés dans l'une des phases : elle abaisse généralement la tension de surface mais ce n'est pas systématique⁵,
- de la température : la tension de surface diminue généralement quand la température augmente.

2 Interfaces à l'équilibre

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

2.1 loi de Laplace

2.1.1 Énoncer

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

$$G^* = U - T_0S + P_0V \quad (6)$$

A l'équilibre thermodynamique et si l'on néglige les effets de la pesanteur, la pression P et la température T à l'intérieur de la goutte sont définies et uniformes. Nous allons adopter pour ce problème une approche énergétique, et écrire que l'équilibre de la goutte correspond à un minimum d'enthalpie libre externe. Nous avons vu que ceci correspond à un minimum de surface, ce qui justifie que l'on prenne une goutte de forme sphérique⁶.

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

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA \quad (7)$$

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV + \gamma dA \quad (8)$$

- **On suppose que la goutte est sphérique.**

Or dV et dA ne sont pas indépendants pour une sphère :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad dA = 8\pi r dr \quad (9)$$

donc :

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0) 4\pi r^2 dr + \gamma 8\pi r dr \quad (10)$$

⁵ Par exemple, la présence de sel augmente légèrement la tension de surface de l'eau

⁶ La forme qui minimise la surface à volume constant est la sphère. Le démontrer aurait pu constituer un magnifique exercice de minimisation de fonctionnelle, malheureusement c'est beaucoup trop compliqué si l'on ne suppose pas de symétrie supplémentaire.

$$dG^* = (T - T_0)dS - 4\pi r^2 \left((P - P_0) - \frac{2\gamma}{r} \right) dr \quad (11)$$

- L'équilibre correspond au minimum de l'enthalpie libre externe par rapport aux variables internes :

– $T - T_0 = 0$ équilibre thermique

– On a de plus : $P_0 - P + 2\gamma/r = 0$ Elle donne l'**équilibre mécanique**.

Loi de Laplace :

Cette équation qui donne l'équilibre mécanique est un cas particulier de la **Loi de Laplace** qui donne la pression intérieure de la bulle en fonction de sa courbure et de la pression extérieure P_0 :

$$P_0 - P = \gamma \left(\frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{1}{\mathcal{R}_2} \right) \quad (12)$$

où \mathcal{R}_i désignent les rayons de courbures de la surface pris sur deux plans perpendiculaires.

Quelques remarques :

- la tension superficielle tend à réduire la surface de la bulle,
- la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de celle-ci qui tend à faire grossir le volume de la bulle.

2.1.2 ODG :

Pour de l'eau savonneuse, il faut faire attention, on a deux interfaces (entre air/eau puis eau/air. En négligeant l'épaisseur de la coquille d'eau savonneuse, on peut dire que tous les rayons de courbure sont égaux à r , le rayon de la bulle. On a :

$$P_0 - P = 2 \times 2 \frac{\gamma}{r} \quad (13)$$

on a $\gamma = 25 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Ainsi, pour une bulle avec $r = 1 \text{ cm}$, on a une différence de pression ΔP :

$$\underline{\Delta P} = 4 \frac{\gamma}{r} = \underline{10^3 \text{ Pa}} \quad (14)$$

On a donc une variation de 0.01% par rapport à la pression extérieure atmosphérique qui est $P_0 = 1013 \text{ hPa}$.

Pour $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$, (aérosol) on obtient $\underline{\Delta P} = 100 \text{ hPa}$ ce qui est environ 10% de la pression atmosphérique.

Donc, dans la plupart des problèmes où les rayons de courbures sont faibles (grand systèmes), on pourra souvent négliger la tension de surface devant les forces de pression.

Remarque, cette relation n'est pas uniquement vraie pour des surfaces fermées.

2.1.3 Mûrissement d'Oswald

La loi de Laplace stipule qu'à l'équilibre thermodynamique avec un réservoir de volume à la pression P_0 , la pression p au sein d'une bulle sphérique de rayon R est $P = P_0 + 4\gamma/R$, où γ est la tension superficielle de l'interface liquide/air.

Expérience :

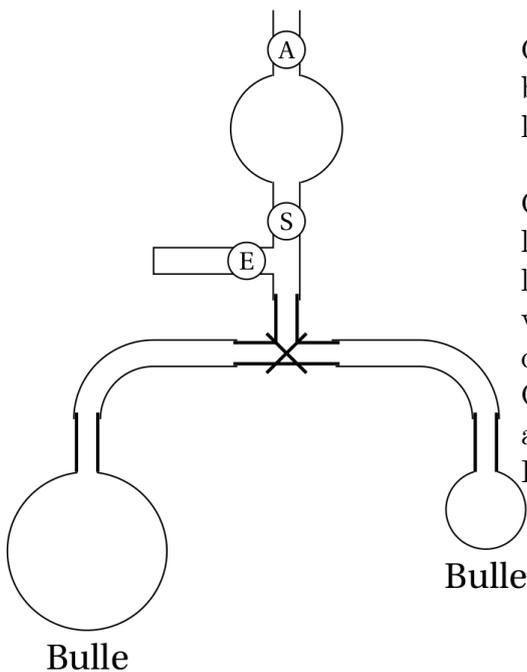
Pour mettre en évidence la loi de Laplace, nous allons réaliser une expérience qui vise à montrer que la pression est plus grande dans une petite bulle que dans une grande bulle. Nous avons à notre disposition un dispositif, schématisé en figure 4, composé de deux conduits séparés par un robinet à trois entrées. Une poire à pipeter permet de souffler l'air dans chacun des conduits donc de gonfler des bulles

Remplir un petit béccher de liquide à bulles P76. Mettre le robinet à trois entrées de façon à relier la poire à pipeter et le premier tuyau.

Tremper l'extrémité du conduit dans le liquide et gonfler la bulle en appuyant sur S.

Faire de même pour le second conduit, en formant une bulle de taille différente.

Tourner le robinet de façon à relier les deux bulles : la petite bulle se vide dans la grande.



Ce qui se passe, c'est bien que les pressions dans les bulles sont différentes de chaque côté et que du coup, l'air est aspiré de la petite bulle vers la grande.

Cet effet est un enjeu majeur dans l'industrie. On l'appelle alors **Mûrissement d'Oswald** Pour peu que les tailles des cavités soit inhomogène, les petites cavités vont avoir tendance à disparaître au profit des grosses cavités.

C'est un enjeux pour l'alimentaire (penser aux mousses au chocolat, à raser...)

Pour lutter contre cet effet :

- s'assurer que la formes des cavités soit bien homogène.
- Utilisation de Tensioactifs qui stabilisent les cavités (par exemple pour la mayonnaise industrielle^a)

^aEt oui, c'est responsable de la métastabilité des mousses et aussi des émulsions...

Figure 4: Mûrissement d'Oswald montage. Issu du poly de Jeremy Ferrand

TR :

! Cependant, que se passe-t-il lorsqu'on a une goutte posée sur un solide ?

2.2 Loi de Young Duprès

2.2.1 Énoncer

Expérience :

Faire les photos en préparation

Lâcher une **petite**^a goutte sur différentes surfaces

Prendre en photo cette goutte (avec l'appareil photo P15.19 par exemple).

- Sur une surface hydrophobe comme un revêtement plastique (téflon), la goutte est sphérique
- Sur une surface mouillante (verre), la goutte s'étale.

(Optionnel) Sur le mouillant; utiliser une pipette pasteur pour poser la goutte, l'étaler puis la réaspirer un peu. Remarquer que les angles d'avancée et de recul sont différents.

^aSi non, la gravité vient mettre son grain de sel...et aplatit le milieu des gouttes. La loi de Young Duprès reste valable mais la goutte ressemble à une galette.

Ce qui est particulièrement remarquable, c'est la différence d'angle de contact entre la goutte et le solide.

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

Le **mouillage** est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat, solide ou liquide. Prenons le cas d'un substrat solide. On dénombre ainsi trois interfaces : L/G, L/S, et S/G.

Chaque interface est le siège d'une force qui tend à déformer la ligne triple afin de réduire son aire.

Loi de Young Duprès :

L'équilibre des forces en projection horizontale permet d'obtenir la loi de Young-Dupré (1804...) :

$$\cos(\theta_E) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (15)$$

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

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

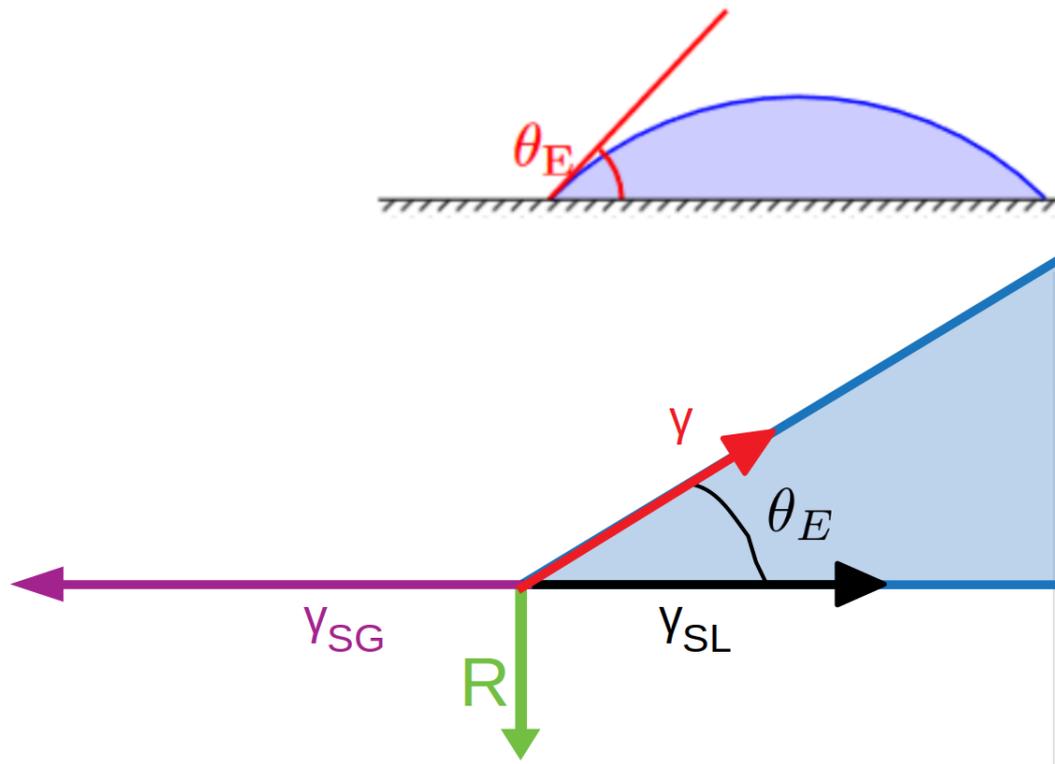


Figure 5: Notations pour le Mouillage. évidemment, il y a normalement une force de réaction du support que l'on ne représente normalement pas mais moi, qui vais faire des bilans, je la mets !!!

- Pour $\theta_E < \pi/2$ et $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$, on parle de mouillage partiel (plutôt mouillant) hydrophile.
- Pour $\theta_E = \pi$, on parle de mouillage total.

2.2.2 Remarques :

- L'angle de contact ne dépend pas de la taille de la goutte. Pour les grandes gouttes, la gravité impose une épaisseur maximale mais la forme de la goutte au voisinage de la ligne triple n'est pas modifiée.
- L'état de surface du substrat a une grande influence sur le mouillage par un fluide. En général, la rugosité accentue le caractère -phile ou -phobe d'un matériau.
- Une limitation à cette loi est qu'elle n'est valable que pour des surfaces idéales. Pour une surface non idéale, l'angle de contact n'est pas unique (Hystérésis de la ligne triple).
- Sur le schéma précédent, on a représenté une réaction du support arbitraire R pour assurer l'équilibre (si non, la ligne triple semble subir une force vers le haut). En réalité, cette force existe. Elle est élastique et a pour origine δ , une déformation locale du substrat et vient compenser la composante normale de la force interfaciale γ_{LG} .

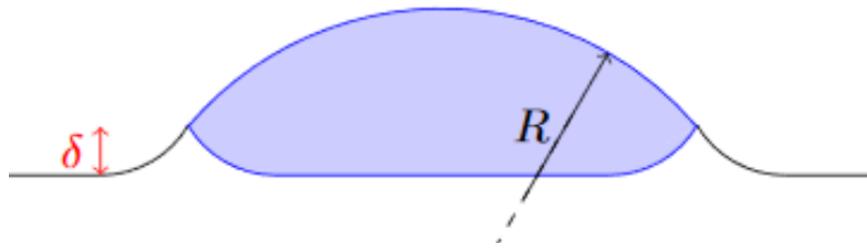


Figure 6: Réaction du support : cas réel.

TR :

Jusqu'ici, nous avons vu comment traduire l'équilibre des interfaces. Il existe de nombreux problèmes où la tension de surface entre en compétition avec d'autres forces.

2.3 Ascension capillaire

Voir [Le cours de Pierre Lidon](#) p28-29

Expérience :

Cette expérience est très bien décrite dans le Jolidon p472 et nous la recopierons pas ici inutilement !

2.3.1 Énoncer

Lorsqu'on met un capillaire de rayon r_{cap} dans un liquide, ce dernier remonte à l'intérieur du capillaire. Or, la hauteur de montée h dépend de la taille du capillaire.

- Trouvons la pression à l'altitude h en dessous du ménisque.
Le ménisque a un rayon de courbure :

$$\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_2 = \frac{r_{cap}}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)} = \frac{r_{cap}}{\cos(\theta)} \quad (16)$$

La loi de Laplace donne donc :

$$P_0 - P(h^-) = 2\gamma \left(\frac{\cos(\theta)}{r_{cap}} \right) \quad (17)$$

- Par ailleurs, les lois de l'hydrostatique⁷ donnent :

$$P(h^-) = P(h = 0) - \rho gh \quad (18)$$

et par ailleurs pour que le système soit stable : $P(h = 0) = P_0$

⁷On suppose que la surface est plane. C'est forcément faux mais je pense qu'au milieu du ménisque, ça marche localement.

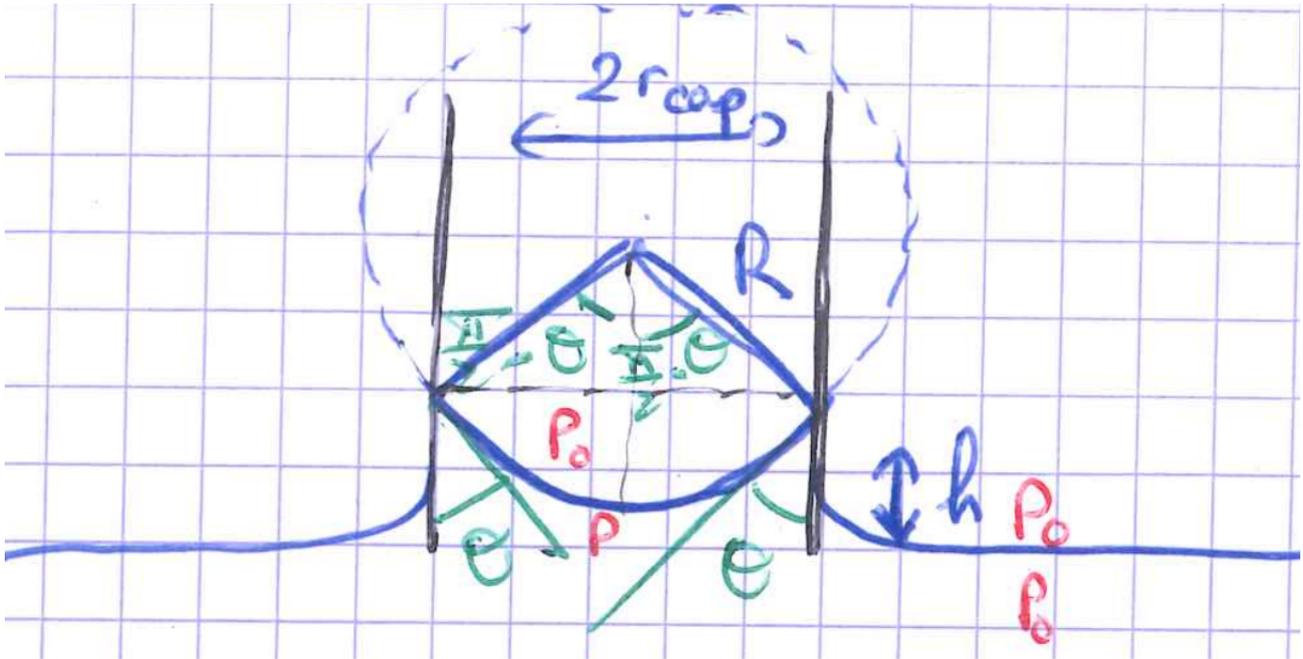


Figure 7: Schéma de la loi de Jurin

- Donc :

$$P_0 - \rho gh = P_0 - 2\gamma \left(\frac{\cos(\theta)}{r_{cap}} \right) \iff \gamma = \rho g \frac{r_{cap}}{2 \cos(\theta)} h \quad (19)$$

donc :

Loi de Jurin :

$$h = \gamma \frac{2 \cos(\theta)}{r_{cap} \rho g} \quad (20)$$

C'est la loi de Jurin (1717)

Elle permet d'expliquer la montée de la sève sans certaines petites plantes⁸

En parlant d'ascension, nous évoquons implicitement le cas d'un liquide plutôt mouillant, pour lequel $\theta_E \leq \pi/2$ et $h > 0$.

Mais ce n'est pas une hypothèse dans nos calculs, qui s'appliquent aussi au cas d'un liquide plutôt non-mouillant : dans ce cas, $h < 0$ et le ménisque s'abaisse dans le capillaire. C'est le cas par exemple du mercure.

2.3.2 ODG :

Si on considère le ménisque sphérique : $\cos(\theta) = 1$.

Pour l'eau : $\gamma = 72 \text{ mN/m}$, $\rho = 1.00 \cdot 10^3 \text{ kgm}^3$, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$,

- Pour $r_{cap} = 1 \text{ mm}$, on trouve $h = 1.4 \text{ cm}$
- Pour $r_{cap} = 10 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à la taille des capillaires humains, on trouve $h = 1.4 \text{ m}$

⁸Pour les arbres, ce n'est pas suffisant. Il y a de l'évaporation d'eau au niveau des stomates (dans les feuilles) qui aspire la sève et la fait monter. C'est l'évapotranspiration

2.3.3 Limites de la validité de la loi de Jurin (Wikipédia)

- Rayon du tube et longueur capillaire :

Dans la limite d'un tube très large, un ménisque se forme sur tout le périmètre intérieur (et extérieur) du tube. Hormis dans ce ménisque, la surface du liquide est plane et horizontale presque partout à l'intérieur du tube. Cette surface intérieure plane est au même niveau que la surface du liquide à l'extérieur du tube. Autrement dit, le liquide ne monte pas dans le tube.

Cette situation se produit lorsque la largeur du ménisque est très inférieure au rayon du tube. Or, la largeur d'un ménisque est de l'ordre de la longueur capillaire, qui vaut $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Ainsi, la loi de Jurin est valide uniquement si :

$$r \ll \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = l_c \quad (21)$$

 **Longueur capillaire :**
on appelle la **longueur capillaire** :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (22)$$

Il compare l'énergie potentielle et l'énergie de tension de surface.

- Forme sphérique du ménisque :

Dans un tube circulaire, le ménisque est de forme sphérique uniquement si sa courbure est partout la même. Or, selon la loi de Laplace-Young, cela signifie que la différence de pression entre l'air et le liquide est partout la même. L'air étant beaucoup moins dense que le liquide, cela signifie plus précisément que la pression dans le liquide immédiatement sous la surface du ménisque est partout la même.

Cela n'est évidemment pas rigoureusement le cas puisque le bord du ménisque (autrement dit la ligne triple) est situé à une distance δ au-dessus du centre du ménisque, donnée par :

$$\delta = R(1 - \sin \theta) = r, \frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta} \quad (23)$$

La courbure peut être considérée comme constante si cette différence de hauteur δ est négligeable devant la différence de hauteur avec la surface à l'extérieur de tube, autrement dit si l'on a :

$$\delta \ll h \quad (24)$$

Autrement dit :

$$r \ll \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin \theta}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (25)$$

- Forme du tube et inclinaison :

Si le tube n'est pas circulaire ou s'il est penché, la surface du ménisque n'a plus la symétrie de révolution. La loi de Laplace-Young demeure valide mais permet alors seulement d'exprimer la courbure totale de la surface en chaque point du ménisque. La forme exacte du ménisque doit alors être calculée entièrement, en tenant compte des conditions de raccordement à la paroi du tube.

Conclusion

La tension superficielle, conséquence des interactions entre molécules au sein d'un fluide a des conséquences dans des phénomènes que nous observons. Ainsi, elle est responsable de la forme des ménisques, de la flottaison de petits objets ou encore de l'imprégnation entre deux plaques proches.

Dans la suite, on pourrait s'intéresser à des régimes dynamiques comme les ondes gravito-capillaires où la longueur capillaire joue un rôle déterminant.

3 Annexe :

3.1 Ondes gravito-capillaires

jolidon p503

Nous nous intéressons ici à la perturbation sinusoïdale unidimensionnelle de la surface d'un fluide parfait. Pour revenir à l'équilibre, deux phénomènes entrent en jeu : l'action de la gravité qui s'oppose à la déviation de l'horizontale et l'action de la tension superficielle qui s'oppose à la courbure de l'interface. Nous allons voir que chacun domine dans un régime de nombre d'onde distinct. Par soucis de gain de temps, le calcul ne sera pas détaillé cette année (voir GHP ou poly 2016). Sous condition des hypothèses suivantes : ondes unidimensionnelles de faible amplitude en surface, régime d'eau profonde, fluide parfait et écoulement irrotationnel, on peut montrer qu'on obtient la vitesse de phase :

$$v_\phi = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} \left(1 + \gamma \frac{4\pi^2}{\lambda^2 \rho g} \right)} \underbrace{th(kh)}_{\approx 1} \quad (26)$$

Longueur capillaire :

On voit que deux termes distincts contribuent. Pour les comparer, il faut comparer λ^2 à $\gamma/(\rho g)$, c'est-à-dire comparer la longueur d'onde à ce qu'on appelle la **longueur capillaire** :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (27)$$

- Si $\lambda \gg l_c$, les forces gravitaires dominant
- alors que si $\lambda \ll l_c$ ce sont les forces de capillarité (l'expression de la vitesse ne dépend plus de la pesanteur).

La longueur capillaire que nous venons définir est la grandeur usuelle pour comparer les effets de pesanteur et de tension superficielle. Nous l'avons ici fait apparaître via un phénomène dynamique mais elle est aussi présente en statique. Par exemple, l'ascension capillaire (type loi de Jurin) ne se produit que si le diamètre du tube est inférieur à la longueur capillaire du fluide. :

3.1.1 ODG :

Pour l'eau : $l_c \approx 3 \text{ mm}$

Nous venons de définir une longueur, la longueur capillaire à partir de laquelle les effets de tension de surface deviennent négligeables devant le poids... Cela veut dire que la tension de surface est prépondérante pour de petits objets comme.... Le trombone montré en introduction ! La boucle est bouclée

3.2 Pour de la minimisation

Voir le Poly de Victor

3.3 La nucléation homogène

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

Nous allons étudier ici le phénomène de nucléation, qui correspond à la croissance d'un germe provoquée par la perturbation d'un milieu métastable. C'est sur ce principe que fonctionnent les chambres à brouillard⁹¹⁰ : du gaz est refroidi à pression constante sous sa température de liquéfaction, on dit qu'il est **rendu métastable en état de surcondensation**. Le passage d'une particule chargée suffit alors à amorcer la condensation d'un petit volume de gaz autour d'elle. On appelle nucléation la propagation de cette "onde" de condensation à un volume macroscopique de gaz, la trajectoire de la particule est alors rendue visible par la traînée de gouttes qui se forment dans son sillage. Ce principe a permis des avancées notables en physique des particules et il a valu le prix Nobel de 1927 à son inventeur, le physicien écossais Charles Wilson.

3.3.1 Deux forces antagonistes

Voir [Le cours de Pierre Lidon](#) p9

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

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

On voit dès lors que l'énergie ne sera abaissée que si l'on se trouve dans le domaine de stabilité du liquide, et si le germe est suffisamment gros, de façon à ce que le terme de volumique domine le terme surfacique.

⁹Link : [lien:https://fr.wikipedia.org/wiki/Chambre_%C3%A0_brouillard](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chambre_%C3%A0_brouillard)

¹⁰Pour ceux qui comme moi se demandaient, une fois l'équilibre rompu et que traînée apparaît, elles vont s'étendre jusqu'à ce que toute la cuve change de phase. Il faut alors faire un cycle thermodynamique pour remettre la cuve dans un état métastable.

3.3.2 Calcul

extrait de : [Le cours de Pierre Lidon](#) p9

''''''

Notre système est la goutte en contact avec le gaz.

On va considérer le gaz comme un thermostat (de température T_0), un barostat (de pression P_0), et un réservoir de particules (de potentiel chimique $\mu_g = \mu_0$) : **c'est la différence avec ce que l'on a fait pour démontrer la loi de Laplace, le système considéré est ouvert.** et en contact avec un thermostat.

Dès lors, les paramètres d'états pertinents sont la température T de la goutte, sa pression P , son potentiel chimique μ et son rayon r . Le potentiel thermodynamique adapté est le grand potentiel $\Omega^*(S, r, N; T_0, P_0, \mu_0) = U + P_0V - T_0S - \mu_0N$ où N est le nombre de molécules dans la goutte.

Plutôt que de seulement chercher le sens d'évolution du système, on va aussi essayer d'estimer la barrière énergétique à franchir pour provoquer la transition : au lieu de considérer la différentielle du potentiel (qu'il faudrait ensuite intégrer pour avoir la barrière), on va calculer sa variation $\Delta\Omega^*$ entre un état de référence sans bulle ($r = 0$) et un état où la bulle a un rayon r quelconque. On a

$$\Delta\Omega^* = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S - \mu_0\Delta N = (T - T_0)\Delta S + (\mu - \mu_0)\Delta N + (P_0 - P)\Delta V + \gamma\Delta A \quad (28)$$

$$\Delta\Omega^* = (T - T_0)\Delta S + [\rho(\mu - \mu_0) + P_0 - P] \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \quad (29)$$

où ρ désigne la densité particulaire du liquide. Nous ne pouvons pas encore conclure, car il reste des dépendances en r dans la pression P du liquide et dans son potentiel chimique μ .

Supposons maintenant une séparation des échelles de temps et considérons que les équilibres thermique et mécanique s'établissent rapidement par rapport à l'équilibre osmotique. Dès lors, on peut considérer que $T = T_0$ et $P = P_0 + 2\gamma/r$.

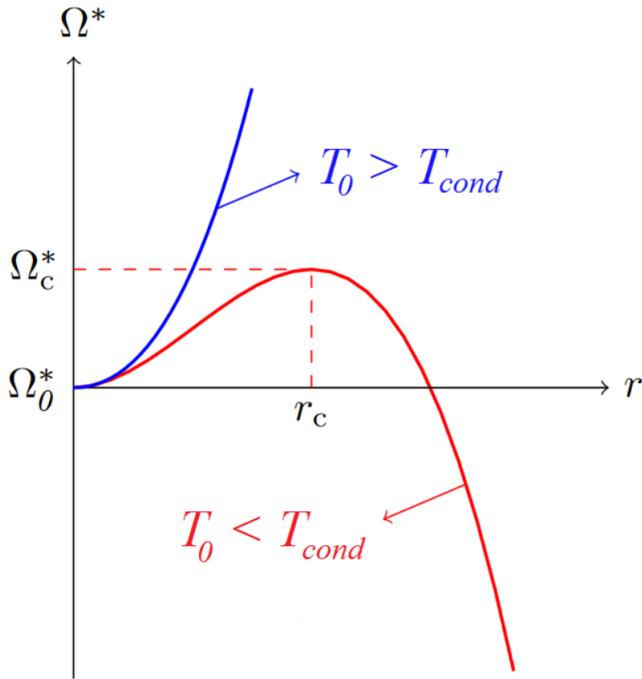
En outre, on considère le cas de fluides simples pour lesquels le potentiel chimique est imposé par la pression et la température, via l'équation d'état : pour le gaz, $\mu_0 = \mu_0(T_0, P_0)$ et pour le liquide, $\mu = \mu(T, P) = \mu(T_0, P_0 + 2\gamma/r)$.

On considère le cas de germes de taille assez grande pour pouvoir effectuer un développement limité de μ au premier ordre autour de P_0 :

... Voir Poly de P Lidon ...

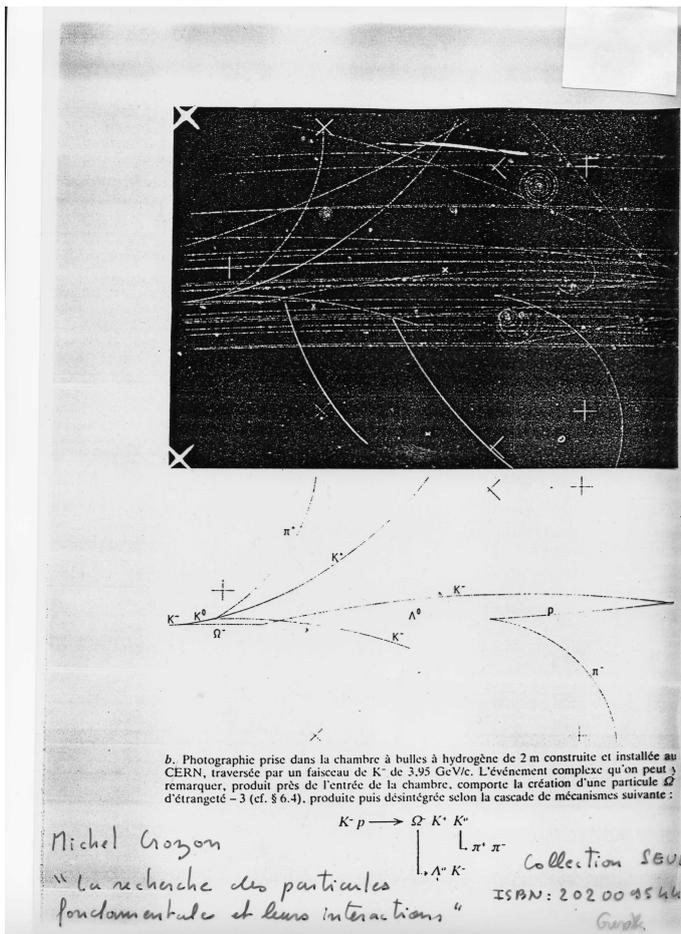
3.3.3 ODG :

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



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

$$r_c = \frac{2\gamma M}{\rho R(T_{cond} - T_0)} \quad (30)$$



Ceci est une image tirée de la banque de documents, il s'agit d'une photo d'une chambre à bulles où se dessinent les trajectoires de kaons (particule cosmique composée de quarks et d'anti-quarks, easy) avec en dessous leur interprétation physique. Les chambres à bulles sont le parfait symétrique des chambres à brouillard : les trajectoires sont matérialisées par des traînées de bulles qui se forment par nucléation dans un liquide surchauffé (il s'agit cette fois d'un retard à l'ébullition).

Mais la nucléation est à l'origine d'une multitude d'autres phénomènes bien plus communs (au passage, y a pas plus commun qu'un muon cosmique qui atterrit sur Terre puisque ça a lieu une fois par minute et par centimètre carré, MAIS BON) comme la neige, qui ne peut se former

dans l'atmosphère que s'il existe des sites de nucléation permettant aux cristaux de germer.¹¹

3.4 Modèle pour ODG de tension de surface (??????)

Extrait de PJDG

Pour une interface liquide-gaz. Notons a la taille d'une molécule, U l'énergie de cohésion par particule dans le liquide et considérons que la cohésion du gaz est négligeable.

- Amener une molécule à l'interface augmentera l'aire de cette dernière de a^2 et fera perdre une énergie de cohésion de l'ordre de U : dès lors,

$$\gamma \approx \frac{U}{a^2} \quad (31)$$

- Pour estimer U , on peut considérer qu'à l'ébullition, l'agitation thermique compense la cohésion : $U \approx k_B T_{eb}$. les forces intermoléculaires sont donc de l'ordre de $k_b T_{eb}$ donc :

$$\gamma \approx \frac{k_B T_{eb}}{a^2} \quad (32)$$

Nos amis chimistes nous ont expliqué que pour l'huile, ce n'est pas si simple car pour la masse des molécules influence beaucoup la température d'ébullition.

¹¹Par ailleurs, on peut se demander s'il est possible d'observer un retard au niveau d'une transition "dans les deux sens", autrement dit : puisqu'on observe de l'eau liquide sous $0^\circ C$, est-il possible de préserver un glaçon au dessus de $0^\circ C$? Eh bien non, et la réponse est une fois de plus : à cause de la tension de surface ! Car pour l'eau comme pour la plupart des liquides :

$\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, c'est-à-dire que l'interface glace/air est plus énergétique que l'interface glace/eau. L'eau est plus mouillante que l'air pour le substrat glace. Le seul moyen d'observer un glaçon au dessus de $0^\circ C$ est de l'emballer dans un matériau de faible tension de surface, qui soit plus mouillant que l'eau. Sur ce principe, certaines huiles sont utilisées comme anti-salissure ou anti-graffiti car elles permettent d'abaisser l'énergie de surface des murs, et de les rendre moins "demandeurs" d'impuretés.