

LP27 : Mouillage

Elément imposé : effet Marangoni

Niveau : L2

Prérequis :

- Statique des fluides (RFSF, forces de pression) (L1)
- Loi de Newton / Condition d'équilibre, énergies potentielles (secondaire)
- Notion de travail (L1)
- Analyse dimensionnelle (L1)

Difficultés :

- Effet macroscopique aux sources microscopique : difficile à saisir, pour ça on prend un exemple fil rouge.
- Beaucoup de lois et de vocabulaire, on essaye de se ramener aux expériences

Séquence pédagogique Au milieu d'une séquence sur les fluides, après la description des fluides en mouvement et avant les équations locales dans un tel fluide. Ici on s'intéresse aux actions de contact subies par le fluide à une interface entre deux milieux et aux effets qualitatifs que l'on peut en déduire.

TP Mesure d'angles de contact, loi de Young-Dupré

TD Buvard : invasion fluide dans un milieu poreux : pression capillaire, taille des pores et pression nécessaire pour avoir une invasion

L'effet Marangoni consiste en un écoulement induit par un gradient de tension superficielle dû à soit un gradient de température, soit par une variation d'espèces chimiques. Ici, on s'intéresse aux larmes de vin donc celles dues à la variation d'espèces chimiques.

Bibliographie

- Hydrodynamique physique Guyon p403 : effet marangoni
- Physique expérimentale Fruchart p466 : mesure de la tension superficielle par arrachement
- Gouttes, bulles, perles et ondes Pierre-Gilles de Gennes
- Physique tout-en-un Marie-Noelle Sanz 4e édition p324 (tension superficielle)
- Ce que disent les fluides : Etienne Guyon 2e édition
- <https://www.youtube.com/watch?v=F4PDTG-D9Pc> : vidéo de scilabus

Introduction

Aujourd'hui nous allons essayer de comprendre un phénomène courant en œnologie. *Présenter un verre de vin en le faisant tourner : on voit des gouttes tomber* Ces gouttes sont appelées larmes du vin et viennent d'effets de tension de surface.

Le vin commence par former un film sur les parois par effet capillaire, comme pour le ménisque dans l'éprouvette. Puis ce film s'évapore, mais l'éthanol s'évapore plus rapidement, étant plus volatil. La tension de surface du film devient alors plus grande et il commence à s'écouler vers le haut : c'est l'**effet Marangoni**. Enfin, son poids devient plus important et il se met à s'écouler dans l'autre sens.

Cet effet met alors en jeu les notions de tension superficielle et de capillarité que nous allons explorer pour expliquer le phénomène.

1 Tension superficielle

Qu'est-ce que la tension superficielle et est-ce que celle de l'eau est réellement plus grande que celle de l'éthanol ?

1.1 Mise en évidence expérimentale

Un liquide coule et pourtant peu adopter des formes géométriques très stable. On peut rationaliser ces formes par la minimisation de l'énergie des interfaces. *Cube dans le savon, tétraèdre*. Ainsi, si on prend un carré avec un boucle de fil, la boucle se tend en cercle si la membrane liquide est percée. On met alors en évidence des **forces capillaires** qui sont dirigées dans le sens de la minimisation des interfaces.

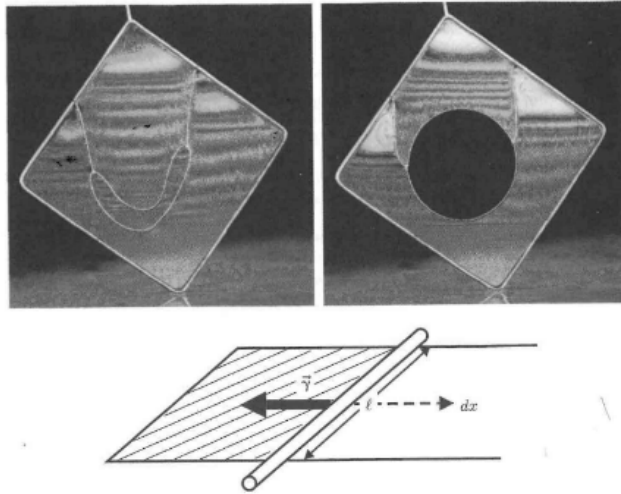


Figure 1.4. Manifestations de la tension superficielle : force normale à la ligne (fil, tige).

Figure 1: PGDG

Déterminons la valeur de ces forces : à l'aide d'un montage avec une barre en verre recourbée et une barre mobile entre lesquels sont tendus un film de savon, on peut mesurer le travail appliqué pour faire bouger la barre et agrandir le film d'une longueur dx : On obtient

$$\delta W = F dx = 2\gamma l dx$$

avec 2 car il y a deux interfaces avec l'air (une au dessus et une en dessous). On introduit alors γ la **tension superficielle** de dimension $[\gamma] = EL^{-2}$ et d'unités mJ m^{-2} . Elle correspond à **l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité**.

La tension superficielle se manifeste alors par une force qui cherche à diminuer l'énergie du système.

On peut d'intéresser à l'origine microscopique de cette tension pour interpréter la progression de ses valeurs.

1.2 Origine microscopique

Le liquide est un état condensé de la matière dans lesquelles les molécules ont des interactions attractives avec **tous leurs voisins** (à droite du diagramme 2).

A l'état gazeux, l'agitation thermique l'emporte sur les interactions et les molécules n'ont alors plus d'interactions avec leurs voisins.

Une molécule à l'interface air-gaz perd donc la moitié de ses interactions stabilisante. C'est donc pour ça que les interfaces sont minimisées.

Cherchons un ordre de grandeur de la tension superficielle.

Si on appelle U l'énergie de cohésion de chaque molécule avec ses voisins, une molécule de l'interface a une énergie de cohésion de $\frac{1}{2}U$. On appelle a^2 la surface exposée par molécule, entre l'angstrom et le nanomètre donc $10^{-9,5}$. On obtient alors $\gamma \simeq \frac{U}{2a^2}$. Pour les huiles, les interactions sont de types Van der Waals donc $U \simeq kT = \frac{1}{40}\text{eV}$ à 25 °C donc $\gamma \simeq 20 \text{ mJ m}^{-2}$. Dans l'eau on a des liaisons hydrogènes donc cette énergie d'interaction est plus grande et $\gamma \simeq 72 \text{ mJ m}^{-2}$.

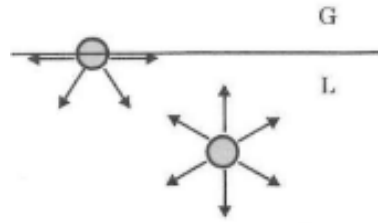


Figure 1.2. Une molécule « malheureuse » à la surface : elle perd la moitié de ses interactions attractives.

Figure 2: PGDG

On notera alors que la tension superficielle dépend de la température et de la nature des interactions avec l'autre milieu. On pourra alors définir la tension interfaciale γ_{AB} entre les milieux A et B non miscibles avec par exemple l'eau et l'huile.

Liquide	Éthanol	Acétone	Cyclohexane	Glycérol	Eau
γ (mJ/m ²)	23	24	25	63	72
	Eau/Huile	Mercure	Hélium (4 K)	Eau (100 °C)	Verre fondu (1 300 °C)
	~ 50	485	0,1	58	~ 300

Tableau 1.1. Tension superficielle de quelques liquides usuels à la température ambiante ou à d'autres températures, si l'état physique l'exige.

Figure 3: PGDG

On a alors vu que la tension superficielle se manifeste via des forces capillaires et provient d'interactions moléculaires microscopiques. Cependant, pour la mesurer on a besoin de la notion de mouillage pour caractériser la force qu'une interface exerce sur l'instrument de mesure.

2 Mouillage

Ici on s'intéresse au point triple entre l'interface liquide/air étudiée et un instrument de mesure solide. On appelle **Mouillage** l'étude d'un tel contact à trois phases. Il nous permettra de comprendre pourquoi l'eau va s'étaler sur du verre propre mais pas sur du plastique et de jouer sur les propriétés du solide pour le rendre hydrophobe ou mouillant selon les envies.

Pour cela, on va commencer par s'intéresser à la forme d'une goutte liquide déposée sur un solide.

2.1 Loi de Young Dupré

Prenons une goutte déposée sur un solide (figure 4)

Pour déterminer l'angle de contact θ_E , on fait un bilan des forces par unité de longueur au point de contact :

On a :

- $\vec{F}_{SL} = \gamma_{SL} dl \vec{u}_x$
- $\vec{F}_{SV} = -\gamma_{SV} dl \vec{u}_x$
- $\vec{F}_{LV} = \gamma_{LV} (dl \cos \theta_E \vec{u}_x + dl \sin \theta_E \vec{u}_z)$
- une force de rappel élastique du solide avec k infini dirigée sur $-\vec{u}_z$

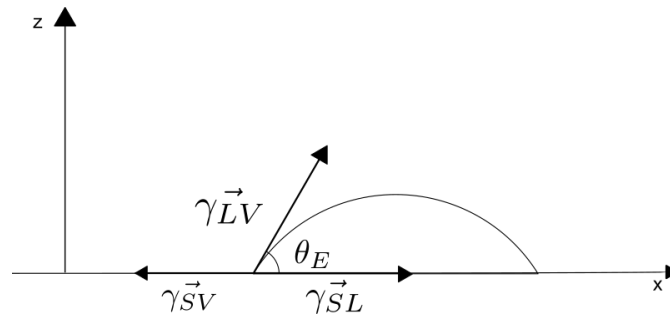


Figure 4: Schéma représentant l'interface triple entre une goutte de liquide et un solide

A l'équilibre, on a alors :

$$\vec{F}_{SL} + \vec{F}_{SV} + \vec{F}_{LV} + F_{rappel} \vec{0} = \vec{0}$$

Ce qui donne en projetant sur \vec{u}_x

$$\gamma_{SL} dl + \gamma_{SV} dl + \gamma_{LV} dl \cos \theta_E$$

On obtient alors :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

C'est la **loi de Young-Dupré**. Elle nous permet de définir l'**angle de contact** θ_E qui nous renseigne sur le régime de mouillage.

2.2 Paramètre d'étalement

Reprenons notre exemple de l'eau sur du plastique et sur le verre. On a vu que l'eau s'**étale** sur le verre, mais pas sur le plastique, on introduit alors S le **paramètre d'étalement** défini énergétiquement comme :

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouille}^{substrat} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

On peut alors distinguer plusieurs cas :

- Lorsque $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$, $S < 0$ on parle de **mouillage partiel**.
- Lorsque $\gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$, $S > 0$ on ne peut pas définir l'angle θ . On voit que le coût énergétique lié à une interface solide vapeur est plus grand que celui lié à la présence d'une interface liquide vapeur et une interface liquide solide. On parle alors de **mouillage total**.
- Lorsque $\gamma_{LV} \geq \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ on parle de **mouillage nul**. Il est moins coûteux en énergie d'avoir une interface solide vapeur que solide liquide et liquide vapeur. L'interface solide liquide disparaît alors, ce que l'on peut retrouver dans les matériaux hydrophobes. ex : Hg sur du verre.

Manip : Gouttes bulles, perles et ondes p25

3 Applications

On peut alors se servir de ces effets de mouillage pour mesurer la tension superficielle et expliquer des phénomènes de la vie de tous les jours.

3.1 Mesure de la tension superficielle pour l'eau et l'éthanol par la méthode d'arrachement

Présentation du montage (figure 5)

On commence par mesurer le poids de l'anneau de Nouy seul à l'aide du dynamomètre puis on le plonge dans la boîte de Pétri. La force mesurée par le dynamomètre est alors :

$$F = P + F_\gamma = P + p\gamma \cos \theta + \Pi$$

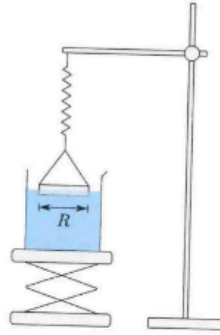


Figure 1 – Mesure de la tension de surface par la méthode de du Noüy. Un b cher contenant le liquide dont on souhaite mesurer la tension de surface est placé sur un support  levateur. Un anneau de du Noüy suspendu à un dynamomètre est plongé dans le liquide. Le support élevateur est alors abaissé progressivement de manière à mesurer la force exercée par la ligne de contact sur l’anneau juste avant l’arrachement du ménisque.

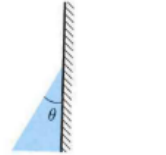


Figure 2 – Angle de contact. L’angle de contact θ à une interface air-liquide-solide. Le liquide est représenté en bleu, le solide en hachuré.

Figure 5: Montage de l’exp

avec θ l’angle de contact entre l’interface air-eau et l’interface eau-anneau. Quand on retire l’anneau du bain, la force passe par un maximum où l’angle de contact est nul et où la poussée d’archimède s’annule.

La force diminue alors avant l’arrachement car les deux interfaces air/eau se recollent, menant alors à un angle de mouillage négatif, le cosinus vaut alors moins que 1. (voir figure 6)

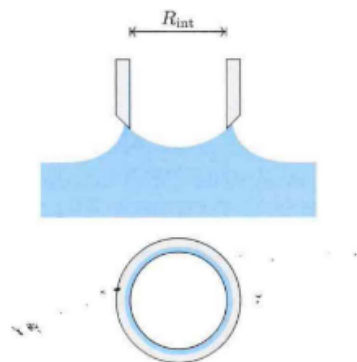


Figure 6: deux interfaces liquides

On a alors

$$F = P + \gamma p$$

avec p Le périmètre de l’anneau.  tant donné qu’il y a deux lignes de contact, on prend $p = 2 * 2\pi R$ avec R la moyenne entre le rayon interne et externe du cercle.

On a alors :

$$\gamma = \frac{F - P}{4\pi R}$$

On mesure cette grandeur pour l’eau et l’éthanol et on compare avec les valeurs à 20 C : $\gamma_{eau} = 72,75 \text{ kg s}^{-2}$ et $\gamma_{ethanol} = 22,31 \text{ kg s}^{-2}$

On obtient : $(0,07 \pm 0,02) \text{ kg m}^{-2}$

On a alors bien montré que la tension superficielle de l’eau est plus grande que celle de l’éthanol.

3.2 Retour sur l'effet Marangoni

Présenter une assiette remplie d'eau avec du poivre sur le dessus, goutte de liquide vaisselle Ici on assiste à l'effet marangoni à plat : l'eau ayant une plus grande tension de surface que le liquide vaisselle, on a un écoulement qui s'éloigne de la goutte de liquide vaisselle, ce qui entraîne les grains de poivre.

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. (voir figure7)

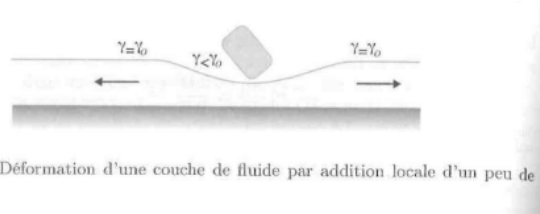


FIG. 8.14 – Déformation d'une couche de fluide par addition locale d'un peu de tensioactif.

Figure 7: Effet Marangoni 2D

Vidéo de l'effet : <https://youtu.be/ho0o7H6dXSU>

Grâce à la modélisation en 2D, nous avons à notre disposition toutes les clés pour comprendre les larmes du vin.

- En faisant tourner le verre, on dépose un film de liquide sur les parois.
- Dans ce film de faible épaisseur, le liquide s'évapore. L'alcool étant le plus volatil, il s'évapore donc en premier. On a alors des zones de faible concentration en alcool et donc de forte tension de surface au niveau des parois du verre.
- Ces zones exercent alors une force sur le liquide dans le verre et tirent le liquide vers le haut : c'est l'effet de la tension superficielle.
- On a ensuite compétition entre le poids et la tension superficielle, qui fait que le liquide ne monte pas indéfiniment

Dans l'effet des larmes du vin, on forme alors un bourrelet qui perd des gouttes quand elles deviennent alors trop lourdes pour rester en haut.

3.3 Loi de Jurin

Lorsqu'on plonge un tube de faible rayon dans un liquide, on peut observer l'ascension capillaire de hauteur h dans le tube : c'est la **Loi de Jurin**. On note r le rayon du tube et μ la masse volumique du liquide.

Exprimons la variation d'énergie potentielle de pesanteur lors de la montée :

$$\Delta E_{ppesanteur} = (\mu\pi r^2 z)g\frac{z}{2} = \frac{1}{2}\pi r^2 \mu g z^2$$

On a $\frac{z}{2}$ car c'est l'altitude du centre de masse de la colonne.

Lorsque le liquide monte, on introduit une interface solide/liquide sur la hauteur z à la place de l'interface solide/vapeur. On calcule alors l'énergie nécessaire pour modifier ces interfaces :

$$\Delta E_{P_{surface}} = 2\pi r z (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$$

En prenant $z=0$ l'état de référence, l'énergie potentielle du système est alors :

$$\epsilon(z) = \Delta E_{P_{surface}} + \Delta E_{ppesanteur} = 2\pi r z (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (\mu\pi r^2 z)g\frac{z}{2} = \frac{1}{2}\pi r^2 \mu g z^2$$

La hauteur h d'équilibre correspond à un minimum de l'énergie potentielle :

$$\frac{d\epsilon}{dz} = 0 \Leftrightarrow h = \frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{\mu g r}$$

En combinant avec la loi de Young-Dupré, on a alors :

$$h = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_E}{\mu g r}$$

avec θ_E l'angle observé au niveau du ménisque.

C'est également une mesure de la tension superficielle.

Manip : Fruchart p472

Conclusion

On a alors vu à travers l'effet marangoni que la tension superficielle se manifeste sous la forme de force capillaires qui tirent sur un liquide pour le faire monter dans des tubes de faibles rayons et le tirent vers les zones de forte tension superficielle. On peut aussi expliquer et caractériser le rayon de courbure des ménisques et les angles de mouillages grâce à des considérations de tension superficielle.

Dans un prochain cours, on s'intéressera à la dynamique des fluides en écoulement.

Question

-

Retours

-