

LP10 – PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX IMPLIQUANT DES FLUIDES

24 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Commentaires du jury

- 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.

Niveau : L3

Bibliographie

- ♣ *Gouttes, bulles, perles et ondes*, **De Gennes, Brochart-Wyatt, Quéré** → La base de la leçon
- ♣ *Thermodynamique*, **DGLR** → Pour la thermo
- ♣ *Mécanique des fluides*, **Landau** → Approche très thermodynamique
- ♣ *Hydrodynamique physique*, **Guyon, Hulin, Petit** → Pour la dynamique
- ♣ Poly de P. Lidon <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-01332274/document> → Très complet
- ♣ *BUP 851*, **Gheusi** → Pourquoi énergie et pas force

Prérequis

- Mécanique des fluides
- Propagation d'une onde, relation de dispersion
- Bases de thermodynamique

Expériences

- ☞ potentiels thermodynamiques
- ☞ Navier-Stokes
- ☞ Forces intermoléculaires ?
- ☞ Hydrostatique

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Tension de surface | 3 |
| 1.1 | Phénoménologie | 3 |
| 1.2 | Approche énergétique et thermodynamique | 4 |
| 1.3 | Approche microscopique | 4 |
| 2 | Interfaces fluide-fluide | 6 |
| 2.1 | Loi de Laplace | 6 |
| 2.2 | Ondes gravito-capillaires | 7 |
| 2.2.1 | Expression du potentiel des vitesses | 8 |
| 2.2.2 | Relation de dispersion | 8 |
| 2.2.3 | Discussion de la relation de dispersion | 9 |
| 2.2.4 | Expérience | 9 |
| 3 | Interfaces triples | 10 |
| 3.1 | Positionnement du problème | 10 |
| 3.2 | Mouillage et loi de Young-Dupré | 10 |
| 3.3 | Ascension capillaire et loi de Jurin | 12 |
| 3.4 | Imprégnation capillaire et loi de Washburn | 13 |
| 4 | Interfaces instables | 14 |
| 4.1 | Nucléation homogène | 14 |
| 4.1.1 | Évolution du germe de liquide | 14 |
| 4.1.2 | Estimation du rayon critique et de la barrière énergétique | 16 |
| 4.2 | Instabilité de Rayleigh-Plateau | 16 |
| 4.3 | Instabilité de Rayleigh-Taylor | 16 |

Introduction

Les gerris sont des insectes qui peuvent rester à la surface de l'eau. Pourtant, on pourrait instinctivement penser que la gravité les fasse couler, mais ce n'est pas le cas.

On peut donc se demander si cette équilibre des gerris ne passe pas par une minimisation de l'énergie que nous allons essayer d'expliquer dans cette leçon en regardant de plus près ce qui se passe à une interface faisant intervenir des fluides.



FIGURE 1 – Un gerris.



Trombone/punaise dans l'eau



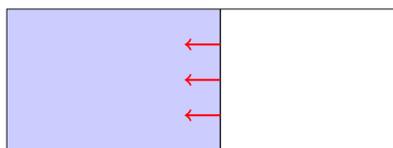
On met un trombone ou une punaise sur l'eau, ça flotte. On rajoute du savon, ça coule. Donc il y a une forme de force qui compense le poids, qui s'affaiblit avec le savon.

Si ça ne flotte pas, ne pas hésiter à saler l'eau.

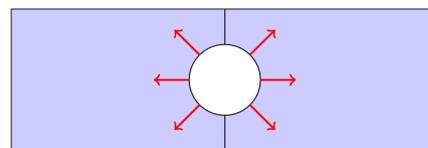
1 Tension de surface

Le poly de Lidon, de Gènes p.13

1.1 Phénoménologie



(a) Sur un cadre contenant une tige mobile, on crée un film de savon. Quand on perce le film d'un côté du rail, ce dernier se déplace vers le film restant.



(b) Sur un cadre contenant un fil formant une boucle, on réalise un film de savon. Quand on perce le film au centre de la boucle, celle-ci s'étire et prend une forme circulaire.

Sinon y'a une vidéo qui fait ça bien : <https://youtu.be/DZOB5GVaxJg>.

Pour empêcher ce mouvement de la barre métallique, il semble qu'il faille appliquer une force dans le sens opposé. On conçoit que la force à fournir est d'autant plus importante que la tige est longue (L grand). On peut même montrer que cette force croît linéairement avec L de sorte qu'il existe un coefficient γ appelé tension de surface qui lie la force F exercée sur la tige par le fluide et la longueur L :

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

On peut voir γ comme une force linéique, en N/m. En ordre de grandeur, cette tension superficielle est faible, et vaut par exemple à 20°C :

- eau pure : $\gamma = 72$ mN/m
- éthanol : $\gamma = 22$ mN/m

L'eau a une tension de surface exceptionnellement grande, et cette tension diminue avec l'ajout de savon, d'où l'expérience introductive.

1.2 Approche énergétique et thermodynamique

Si on a de la force, on a un travail et une énergie. Ici l'énergie que l'on peut associer à la tension de surface c'est **l'énergie de surface**. Supposons un déplacement dx || à la force qui entraîne l'interface, comme dans les expériences introductives, alors on a, avec A l'aire de l'interface,

$$\delta W = F dx = \gamma dA \quad (2)$$

La tension de surface devient une énergie surfacique, ce qui est beaucoup plus intuitif! On peut intégrer cela à l'énergie interne du système {interface, milieu 1, milieu 2}.

$$dU = -PdV + TdS + \gamma dA + \mu dn + \dots \quad (3)$$

Ainsi on peut donner une nouvelle définition, plus thermodynamique, de la tension de surface :

$$\gamma = \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{V,S,n,\dots} = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{V,T,n,\dots} = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{P,T,n,\dots} \quad (4)$$

Les deux définitions sont équivalentes, et on peut utiliser l'une et l'autre en fonction du contexte. Si le paramètre de variation est une longueur, on favorisera la définition en force linéique, tandis que si le paramètre de variation est une aire, on préférera l'énergie surfacique.

1.3 Approche microscopique

Cette phénoménologie très intéressante manque quand même de fondement scientifique, et d'explication microscopique. Nous allons tenter de détailler cela ici.

Dans une phase homogène, les interactions entre les différentes molécules (forces de Van der Waals, interactions hydrogène...) assurent la cohésion de la matière. Une molécule au milieu de cette phase est en interaction avec des molécules voisines dans toutes les directions de l'espace : son énergie est donc minimale. En revanche, pour une molécule située à l'interface de cette phase avec une autre phase (en haut de la Figure 2, elle a moins d'interactions avec ses molécules voisines tout simplement parce qu'elle en a moins. Son énergie est donc plus importante que les molécules en plein milieu de la phase homogène.

Cette simple comparaison définit la tension de surface γ comme une énergie supplémentaire du fluide due à la présence d'une interface quelconque (la notation sera ajustée suivant l'interface considérée). Les molécules présentes

au niveau de l'interface vont essayer de minimiser les interactions avec l'autre phase, d'où une minimisation de la surface de l'interface elle-même.

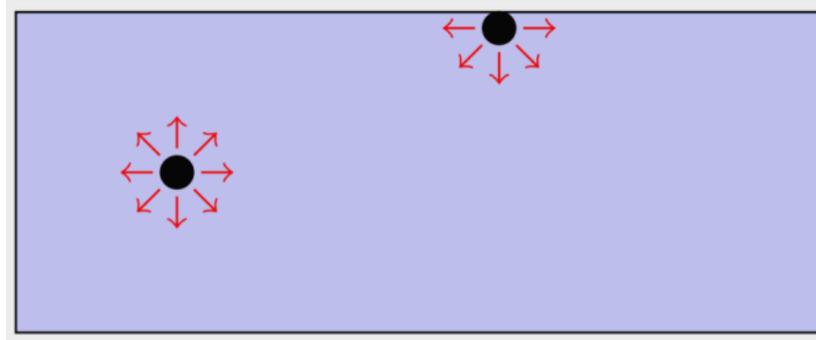


FIGURE 2 – La molécule au centre a plus d'interactions avec ses voisines que celle à l'interface.

En terme d'ordre de grandeur, on peut considérer une interface liquide vapeur idéale, qui sera un modèle pour les interface liquide-air. On nomme a la taille d'une molécule, et U l'énergie de cohésion par molécule. Pour amener la molécule à l'interface, on augmente la surface de celle-ci de a^2 (ODG) et on diminue l'énergie de cohésion du système de U .

$$\gamma_{LV} \sim \frac{U}{a^2} \quad (5)$$

estimation de l'énergie de cohésion : à l'ébullition on compense l'énergie de cohésion par l'énergie thermique, donc $U \sim k_B T_{eb}$

Estimation de la tension de surface :

$$\gamma_{LV} = \frac{k_B T_{eb}}{a^2} \quad (6)$$

- eau : $\gamma_{calc} \sim 0.1$ N/m ($a \sim 2\text{\AA}$), $\gamma_{tab} = 0.075$ N/m @20°C. MAIS ça dépend de la température... On a vu d'ailleurs qu'une faible quantité de surfactant fait aussi varier celle-ci, donc il faut prendre en compte la pureté de l'eau.
- Pour l'éthanol et l'huile on a une tension de surface plus faible (20 mN/m), du fait de l'absence de liaisons hydrogènes stabilisantes.

remarque : la tension de surface a tendance à diminuer avec la température et l'ajout d'impuretés.

remarque bis : l'ajout de sel dans l'eau augmente la tension de surface, c'est un exemple rare qui est dû au caractère super polaire de l'eau!

Remarque ter : Les liaisons ioniques et métalliques donnent une tension de surface encore plus grande, d'où la forme très bulle du mercure liquide. Il minimise la surface de contact avec l'extérieur, et pour cela, il fait une boule.

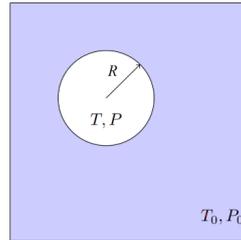


2 Interfaces fluide-fluide

2.1 Loi de Laplace

✎ Poly de P. Lidon, p.7

La tension de surface représente le coût énergétique d'une modification de l'air d'une interface. Ainsi, on va s'intéresser à une interface qui a été courbée. Pour cela, on part de la situation suivante : on considère un système composé d'une bulle sphérique de gaz de rayon r entourée d'un liquide à température T_0 et pression P_0 constantes (donc qui se comporte comme un thermostat et un barostat). Le système {Bulle + Liquide + interface} est considéré comme étant fermé.



Pourquoi pas une bulle cubique ?

La sphère est la forme qui minimise l'aire pour un volume donné. Il s'agit donc de la forme à l'équilibre de la bulle (*idem* pour les gouttes en passant).

On veut connaître la pression dans la bulle de rayon r à l'équilibre. La bulle est entourée d'un liquide se comportant comme un thermostat et un barostat donc le potentiel thermodynamique adapté à l'étude de l'équilibre de la bulle est l'enthalpie libre du système à l'équilibre

$$G^* = U + P_0V - T_0S \quad (7)$$

avec U l'énergie interne de la bulle, V son volume et S son entropie. On peut alors exprimer la différentielle de G^* à partir de celle de U , à savoir $dU = -PdV + TdS + \gamma dA$ en notant T la température dans la bulle, P la pression dans la bulle et A son aire :

$$\begin{aligned} dG^* &= dU + P_0dV - T_0dS \\ &= -PdV + TdS + \gamma dA + P_0dV - T_0dS \\ &= (T - T_0)dS - (P - P_0)dV + \gamma dA \end{aligned} \quad (8)$$

En remarquant que $dA = 8\pi r dr$ et $dV = 4\pi r^2 dr$, on peut continuer de développer dG^* :

$$\begin{aligned} dG^* &= (T - T_0)dS - (P - P_0)4\pi r^2 dr + \gamma 8\pi r dr \\ &= (T - T_0)dS + 4\pi r^2 \left(P_0 - P + \frac{2\gamma}{r} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

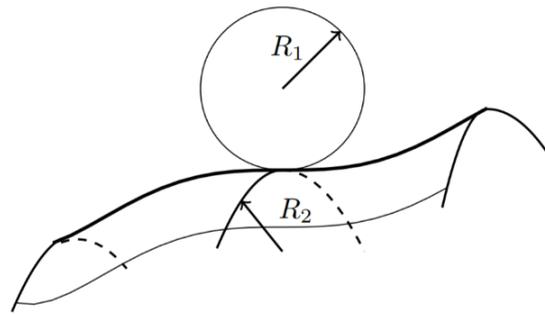
Par définition, $dG^* = 0$ à l'équilibre, si bien qu'on obtient :

$$\begin{aligned} \text{Équilibre thermique} &\iff T = T_0 \\ \text{Équilibre mécanique} &\iff P = P_0 + \frac{2\gamma}{r} \end{aligned}$$

L'équilibre mécanique impose donc une surpression à l'intérieur de la bulle due à la courbure de l'interface. On appelle **loi de Laplace** l'expression de la surpression pour une bulle en 2D ayant pour rayon de courbure à l'interface le rayon r :

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

Généralisation en 3 dimensions :



On a étudié le cas simple d'une bulle sphérique. Dans le cas général d'une interface en 3 dimensions, on définit 2 rayons de courbure R_1 et R_2 pour 2 plans orthogonaux donnés. On définit ensuite la courbure moyenne $\mathcal{C} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ qui est indépendante du choix des plans orthogonaux.

Des calculs réalisés dans \clubsuit De Gennes (chap 1) permettent alors d'aboutir à la loi de Laplace générale :

$$P - P_0 = \gamma \mathcal{C} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

On peut regarder quelques cas particuliers :

- interface plane : $R_1, R_2 \rightarrow 0$ donc $P \rightarrow P_0$: on retrouve la continuité de la pression pour une interface plane
- bulle sphérique : $R_1 = R_2 = r$ donc $P - P_0 = \frac{2\gamma}{r}$: on retrouve la loi de Laplace démontrée précédemment
- bulle de savon de rayon r : on a une interface air/eau suivie d'une deuxième interface eau/air, donc $P - P_0 = \frac{4\gamma}{r}$



Mûrissement d'Oswald



Utiliser le robinet à trois entrées avec une poire à pipeter à la sortie d'une. Créer deux bulles de rayons différents sur les deux entrées restantes via la poire à pipeter puis connecter les deux bulles entre elles.

La surpression augmentent avec la diminution du rayon de la bulle par loi de Laplace, la petite bulle va alors se vider dans la grande bulle. C'est ce que l'on appelle le *mûrissement d'Oswald* : la taille des bulles augmente spontanément avec le temps pour compenser la surpression présente à l'intérieur.

Les secteurs agro-alimentaires ou encore agricoles doivent alors ralentir ce mûrissement présent dans leurs mousses (air dans liquide) ou leurs émulsions (liquide dans liquide non miscible).

Attention : Cette manip est très pénible à faire correctement car la création des bulles peut polluer l'intérieur des tubes reliant les différentes entrées du robinet avec le liquide à bulles : il ne faut donc pas s'y attarder si elle ne fonctionne pas.

2.2 Ondes gravito-capillaires

\clubsuit Poly de P. Lidon p12 + Guyon, Heulin, Petit

On détaille les calculs, mais à l'oral on peut se contenter de citer les étapes de calcul et les hypothèses.

2.2.1 Expression du potentiel des vitesses

On considère la propagation à 1 dimension d'ondes à la surface d'un fluide. La hauteur au repos du fluide est notée h et on note $\xi(x, t)$ la variation de hauteur en x à l'instant t . On fait les hypothèses suivantes :

- fluide parfait et incompressible
- fluide irrotationnel au repos et le reste à tout instant t , *i.e.* la perturbation ne crée pas de vorticité.

On peut donc écrire $\vec{v} = -\vec{\nabla}\Phi$ avec Φ qui vérifie l'équation de Laplace $\Delta\Phi = 0$.

- l'onde est de faible amplitude donc le champ de vitesse est un terme d'ordre 1

On cherche une solution sous la forme d'onde propagative $\Phi(x, y, t) = \varphi(u = x_c t)\psi(y)$ à l'équation de Laplace. Ainsi,

$$0 = \delta\Phi = \frac{d^2\varphi}{du^2}\psi + \varphi \frac{d^2\psi}{dy^2} \quad (10)$$

Par séparation des variables, on obtient donc

$$\frac{1}{\varphi} \frac{d^2\varphi}{du^2} = -k^2 = \frac{-1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dy^2} \quad (11)$$

Le potentiel des vitesses Φ doit également satisfaire deux conditions limites :

- la composante normale de la vitesse au fond du liquide est nulle

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_{y=0} = 0$$

- la composante normale de la vitesse à la surface du liquide est égale à la composante normale de la vitesse de l'interface (en supposant la normale de l'interface proche de la verticale, *i.e.* des petits angles)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_{y=0} = v_{\text{interf},y}(h + \xi) = \frac{\partial\xi}{\partial t}$$

On obtient alors l'expression de Φ :

$$\Phi(x, y, t) = Ae^{ik(x_c t)} \cosh(ky) \quad (12)$$

2.2.2 Relation de dispersion

On veut maintenant obtenir la relation de dispersion. Pour cela, on utilise deux relations :

- la relation de Bernoulli

On néglige le terme convectif devant la dérivée temporelle dans l'équation d'Euler (\iff longueur d'onde \gg ξ). On a alors un fluide parfait, incompressible et irrotationnel donc on a

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} + \frac{P}{\rho} + gy = \text{constante} \iff \frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} + g \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad (13)$$

- la loi de Laplace

  la surface du liquide, on obtient en faisant attention au signe et on considérant qu'on a un rayon de courbure infini dans le plan yz :

$$P(x, h + \xi, t) - P_0 = -\frac{\gamma}{R} = -\gamma \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)^{-1} \quad (14)$$

En combinant ces deux relations, on obtient à la surface du liquide :

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + g \frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{\gamma}{\rho} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2 \partial y} \right]_{y=h+\xi} = 0 \quad (15)$$

On en déduit enfin la relation de dispersion

$$\omega^2 = \left(gk + \frac{\gamma}{\rho} k^3 \right) \tanh(kh) \quad (16)$$

2.2.3 Discussion de la relation de dispersion

On se place dans le **régime d'eau profonde**, *i.e.* dans le cas où h est bien plus grand que toutes les autres longueurs caractéristiques du système, ce qui permet d'avoir $\tanh(kh) \simeq 1$. La relation de dispersion simplifiée permet ainsi d'obtenir la vitesse de phase de l'onde

$$c = \sqrt{\frac{g}{k} \left(1 + \frac{\gamma k^2}{\rho g} \right)} \quad (17)$$

On note l'apparition d'une nouvelle longueur caractéristique, la **longueur capillaire**, donnée par $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Pour l'eau, elle vaut environ 3 mm.

On distingue alors deux régimes :

- le régime gravitationnel : $k \ll \frac{1}{l_c}$, les termes capillaires sont négligés et $c \propto \sqrt{\frac{1}{k}}$
- le régime capillaire : $k \gg \frac{1}{l_c}$, la gravité est négligée et $c \propto \sqrt{k}$

On constate également l'existence d'une vitesse minimale c_{\min} pour une longueur d'onde $\lambda_{\min} = 2\pi l_c$. Pour l'eau, $c_{\min} = 23$ cm/s.

Remarque

On peut revenir sur l'expression du rayon critique pour que le trombone flotte et qui a la même expression que la longueur capillaire, et donc le même ordre de grandeur, ce qui n'est pas étonnant puisqu'il s'agit d'une compétition entre gravité et tension de surface.

2.2.4 Expérience



Relation de dispersion des ondes gravito-capillaires



⊖ 5 min

Observer la propagation des ondes capillaires avec une cuve à ondes. Un pot vibrant excite un vibreur qui crée des ondes. Régler le stroboscope pour observer tout le temps le même profil, et mesurer la longueur d'onde directement sur l'écran de projection (attention au facteur de conversion).

Faire quelques points en préparation, le dernier en direct, et tracer $c^2 \propto 1/\lambda$ ainsi que $c^2 = \frac{g}{k} \left(1 + \frac{\gamma k^2}{\rho g} \right)$. Remonter à l_c .

3 Interfaces triples

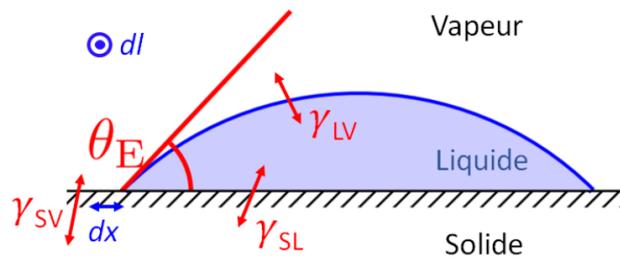
↗ avec les forces : Lidon p.17

↗ avec l'énergie : de Gènes p.24.

On va maintenant considérer un cas classique : l'interface triple. Il s'agit d'une interface entre un liquide, un solide et un gaz, comme par exemple le cas d'une goutte d'eau sur une table dans l'atmosphère de la pièce.

3.1 Positionnement du problème

On sait que la goutte d'eau, initialement sphérique, va s'étaler et finir par ressembler à un pâté. On caractérise cet étalement par un angle caractéristique de contact θ_E . Regardons comment on peut caractériser l'interface entre les trois phases, appelée **ligne triple**. On introduit pour cela les tensions de surface γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} .



3.2 Mouillage et loi de Young-Dupré

Mouillage : il s'agit de l'étude d'un étalement de liquide sur un substrat (liquide ou solide) dans un environnement gazeux. On a donc trois phases qui rentrent en jeu, en compétition, donc trois interfaces, donc trois tensions de surface

Pour caractériser l'efficacité d'un mouillage on regarde l'angle entre la bulle et le solide. En fonction de sa valeur, on parle de solide mouillant ou déperlant.

Une façon de caractériser cela est de comparer l'énergie de l'interface solide-liquide à l'interface solide-vapeur à l'aide du paramètre d'étalement S :

$$S = E_{sec} - E_{mouille} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (18)$$

L'étalement de la goutte d'une distance dx dans le plan du schéma et d'une distance dl dans le plan orthogonal au schéma introduit une variation de surface différente pour chaque interface. Regardons cela suivant la direction x .

- Pour l'interface solide-liquide, $dA = dxdl$ (la surface de contact entre le solide et le liquide augmente quand la goutte s'étale).
- Pour l'interface solide-vapeur, $dA = -dxdl$ (la surface de contact entre le solide et le gaz diminue quand la goutte s'étale).
- Pour l'interface liquide-vapeur, $dA = \cos(\theta_E) dxdl$ (la surface de contact entre le liquide et le gaz augmente quand la goutte s'étale).

D'un point de vue énergétique, on en déduit :

$$\begin{aligned} dE &= \gamma_{SL}dxdl - \gamma_{SV}dxdl + \gamma_{LV} \cos(\theta_E)dxdl \\ &= 0 \quad \text{à l'équilibre} \end{aligned}$$

On en déduit la loi de Young Duprès :

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (19)$$

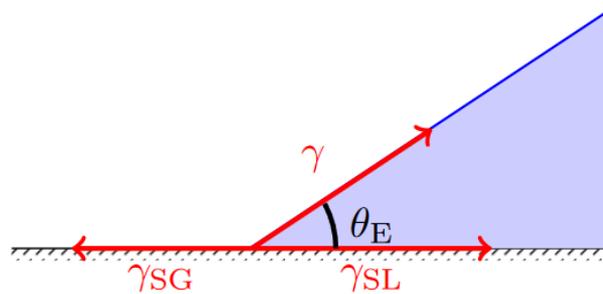
On peut alors distinguer deux cas :

- si $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, $\theta_E < \frac{\pi}{2}$: le liquide est qualifié de mouillant, c'est-à-dire qu'il va avoir tendance à bien s'étaler. C'est le cas de la majorité des liquides de la vie courante.
- si $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, $\theta_E > \frac{\pi}{2}$: le liquide est qualifié de non mouillant, c'est-à-dire qu'il va avoir tendance à ne pas s'étaler. C'est le cas du mercure.

La loi de Young-Dupré est une loi hypothétique, car elle considère que les surfaces sont idéales ce qui n'est jamais le cas en réalité à cause des défauts. De plus, l'angle de contact n'est pas le même si on regarde une augmentation ou une diminution de la surface de la goutte à cause de l'ancrage de la ligne triple sur les défauts : cette hystérésis complique d'autant plus la mesure.

Version en forces

↳ Lidon p.18



Écrivons l'équilibre des forces (projeté sur l'axe horizontal) qui s'exercent sur la ligne triple de longueur l :

$$\gamma_{SL}l + \gamma_{LV}l \cos \theta_E - \gamma_{SV}l = 0 \quad (20)$$

Et on retrouve ainsi la loi de Young-Dupré. Notons qu'il y a un problème en projetant sur l'axe vertical : il doit y avoir une force qui compense la traction de la goutte vers le haut. En fait le solide se déforme légèrement jusqu'à ce que le rappel élastique compense la traction de la goutte. La déformation est évidemment minuscule vu que le module d'Young est fat devant la tension de surface (oui je viens de comparer une tension de surface et un module d'Young, tu vas faire quoi?).

En mesurant l'angle de contact et en connaissant deux des trois tensions de surface, il est théoriquement possible de remonter à la dernière tension de surface inconnue avec la loi de Young-Dupré. Cependant, les difficultés expérimentales nous poussent à considérer un autre système pour mesurer les tensions de surface, à savoir un capillaire plongé dans un liquide



3.3 Ascension capillaire et loi de Jurin

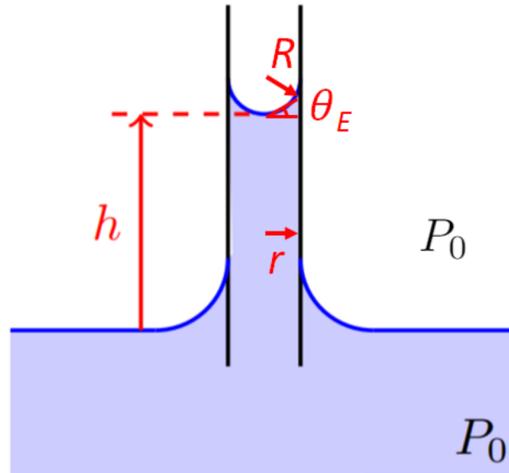


FIGURE 3 – Le fluide monte dans le capillaire de rayon r d'une hauteur h . On note R les rayons de courbure pour l'interface liquide-vapeur. Le fluide est en équilibre avec un fluide de température T_0 et P_0 constantes.

On considère le système présenté ci-dessus. Lorsqu'un capillaire de rayon r plonge dans un liquide, celui-ci monte dans le capillaire jusqu'à une certaine hauteur h . Essayons d'utiliser cette propriété pour mesurer la tension de surface γ_{LV} . On suppose que le liquide dans le capillaire est en contact avec un deuxième fluide qui se comporte comme un thermostat à la température T_0 et un pressiostat à la pression P_0 . On suppose également que l'équilibre thermique est réalisé, et que les effets du ménisque sont négligeables. Cette dernière approximation valable si la hauteur de montée h est grande devant la hauteur du ménisque : c'est généralement le cas car le ménisque se situe à proximité de la paroi et décroît exponentiellement avec la distance.

Les rayons de courbure à l'interface sont ici les mêmes puisque le problème est invariant par rotation autour de l'axe du capillaire et sont négatifs d'après notre précédente convention. Effectuons un bilan de pressions.

- Pression hydrostatique : $P = P_0 - \rho gh$ (on néglige le ménisque)
- Laplace : $P = P_0 - \frac{2\gamma_{LV}}{R} = P_0 - \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_E}{r}$

Par identification on trouve la **loi de Jurin** :

$$h = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_E}{\rho gr} \quad (21)$$

Démonstration thermodynamique

On considère le système en s'intéressant à une variation de hauteur dh .

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV + \gamma dA \quad (22)$$

Puisque l'on est à l'équilibre thermique, le premier terme s'annule. En ce qui concerne l'interface, elle n'est pas impactée par la variation de hauteur dh . La variation de pression ne fait donc intervenir que l'hydrostatique tel que $P - P_0 = \rho gh$. Enfin, la variation d'énergie due à la tension de surface ne se fait qu'entre les phases solide-liquide (augmentation de la surface d'un facteur $2\pi r dh$) et solide-vapeur (diminution de la surface d'un facteur $2\pi r dh$). On a donc :

$$dG^* = -\rho gh \pi r^2 dh + (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) 2\pi r dh = 0 \quad (23)$$

Et en utilisant la loi de Young-Duprès on retrouve bien Jurin.

C'est la loi de Jurin qui est notamment responsable de la montée des sèves dans les petites plantes.

La loi de Jurin est une autre méthode pour mesurer γ_{LV} . Cependant, elle comporte elle aussi plusieurs approximations. Premièrement, on suppose souvent que le ménisque n'existe pas, c'est une première erreur systématique. De plus, l'hystérésis due à l'accroche du liquide sur les défauts du capillaire implique qu'il faut faire les mesures en descente du ménisque pour que la pesanteur aide la ligne triple à se décrocher des défauts.



Loi de Jurin



⊗ 2mm

Plonger des capillaires connus dans de l'éthanol coloré et mesurer la hauteur pour vérifier la loi de Jurin.

$$\rho_{eth} = 789 \text{ kg m}^{-3}$$

3.4 Imprégnation capillaire et loi de Washburn

↗ Lidon p.23

↗ de Gènes p.118

Washburn : On montre qu'un front d'eau dans un tube capillaire est tel que $x(t) \propto \sqrt{t}$.

Deux plaques séparées de e , dirigée selon l'horizontale e_z , verticale e_x , gravité négligée. On suppose que l'on est en régime établi¹ et que le nombre de Reynolds est petit (pas très restrictif car on est très confiné, R petit). On écrit les équations de Navier-Stokes, avec $\vec{v} = v(x)\vec{e}_z$:

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial P}{\partial z} \quad (24)$$

Or v ne dépend pas de z , et le gradient de pression vaut $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{P(h(t)) - P(0)}{h(t)} = -\frac{2\gamma \cos \theta}{eh(t)} < 0$.

Le fluide est bien entrainé dans le tube. Le fluide est visqueux, donc $v(\pm \frac{e}{2}) = 0$ donc on peut intégrer Navier-Stokes, et $v(x) = \frac{\gamma \cos \theta}{\eta eh(t)} ((\frac{e}{2})^2 - x^2)$. On peut calculer le débit volumique

$$Q = w \int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} v(x) dx = \frac{we^2 \gamma \cos \theta}{6\eta h} = \dot{h}ew \quad (25)$$

Ainsi $\dot{h} = \frac{e\gamma \cos \theta}{6\eta h}$ en intégrant avec $h(0)=0$, on obtient :

$$h^2(t) = \frac{e\gamma \cos \theta}{3\eta} t \quad (26)$$

On a donc une hauteur qui augmente rapidement au début puis ralentit, ce qui est conforme à ce que l'on connaît, comme une tache d'huile sur un tissu.

1. Voir ↗ Lidon, on néglige le terme de dérivée temporelle devant le terme de viscosité, *i.e.* échelle de temps grande devant le temps de diffusion $\frac{e}{2}$, c'est la même approximation que dans le cas de la lubrification

↓ La tension superficielle peut donc être motrice, elle peut aussi déstabiliser une interface



4 Interfaces instables

4.1 Nucléation homogène

✎ poly de P. Lidon, p10

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.

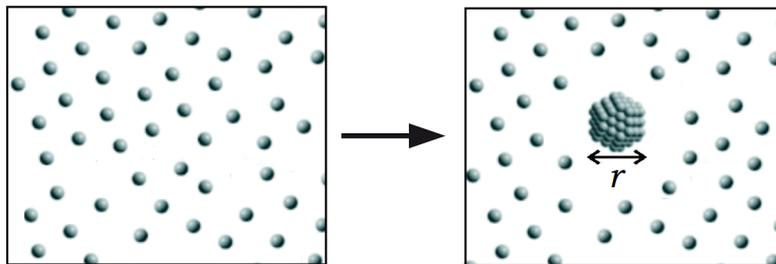
Nous allons étudier ici le phénomène de nucléation, qui correspond à la croissance d'un germe provoquée par la perturbation d'un milieu métastable. C'est sur ce principe que fonctionnent les chambres à brouillard : du gaz est refroidi à pression constante sous sa température de liquéfaction, on dit qu'il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

4.1.1 Évolution du germe de liquide

Considérons un gaz homogène. On s'intéresse au processus de nucléation homogène, *i.e.* la nucléation peut avoir lieu n'importe où avec la même probabilité, et pour cela on étudie la formation d'un germe sphérique de liquide de rayon r . La formation de ce germe provoque une variation d'énergie composée de 2 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 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.



On considère le gaz comme étant un thermostat T_0 , un pressostat P_0 ainsi qu'un réservoir de particules (de potentiel chimique μ_g). **Le système considéré est donc ouvert.** Le potentiel adapté à cette étude est alors le grand potentiel :

$$\Omega^* = U + P_0V - T_0S - \mu_g N \quad (27)$$

avec N le nombre de molécules dans le germe, U son énergie interne, V son volume et S son entropie. On ne va pas seulement s'intéresser au sens d'évolution du système mais également à la barrière énergétique à franchir pour provoquer la transition. On ne va donc pas calculer $d\Omega^*$ mais plutôt la variation $\Delta\Omega^*$ entre un état sans germe ($r = 0$) et un état où le germe a un rayon r :

$$\begin{aligned}\Delta\Omega^* &= \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S - \mu_g\Delta N \\ &= (T - T_0)\Delta S + (\mu_l - \mu_g)\Delta N - (P - P_0)\Delta V + \gamma\Delta A \\ &= (T - T_0)\Delta S + [\rho(\mu_l(r) - \mu_g) + (P_0 - P(r))]\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2\end{aligned}\quad (28)$$

avec ρ la densité **particulaire** du liquide, μ_l son potentiel chimique, P sa pression et T sa température.

Considérons que les équilibres thermiques et mécaniques s'établissent rapidement par rapport à l'équilibre osmotique. On a alors $T = T_0$ et $P = P_0 + \frac{2\gamma}{r}$.

Considérons également le cas de fluides simples pour lesquels pression et température imposent le potentiel chimique : on a alors $\mu_g(T_0, P_0)$ pour le gaz et $\mu_l\left(T = T_0, P = P_0 + \frac{2\gamma}{r}\right)$ pour le liquide. On s'intéresse au cas de germes assez grands pour développer μ_l à l'ordre 1 autour de P_0 :

$$\mu_l(T, P) = \mu_l\left(T_0, P_0 + \frac{2\gamma}{r}\right) \simeq \mu_l(T_0, P_0) + \frac{2\gamma}{r} \left. \frac{\partial \mu_l}{\partial P} \right|_T = \mu_l(T_0, P_0) + \frac{2\gamma}{\rho r} \quad (29)$$

Développement à l'ordre 2

Si on pousse le développement à l'ordre 2, on fait apparaître un terme en $-\frac{4\gamma^2}{r^2} \frac{\chi_T}{\rho}$ avec $\chi_T \simeq 4 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ est la compressibilité isotherme du liquide.

on peut donc négliger ce terme tant que $r \gg 2\gamma\chi_T$ ($= 3 \times 10^{-11} \text{ m}$ pour l'eau), ce qui est légitime (en plus, la thermodynamique n'est plus valable bien avant d'atteindre de si petites échelles).

On obtient donc

$$\Delta\Omega^* = \rho [\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0)] \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \quad (30)$$

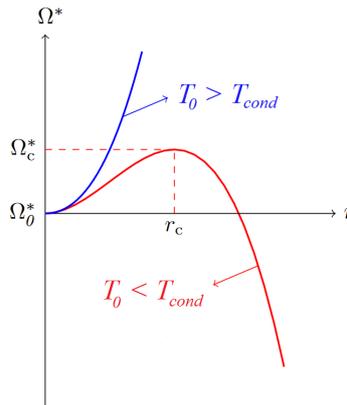


FIGURE 4 – $\Delta\Omega^*$ en fonction de r

On distingue deux cas :

- $\mu_l(T_0, P_0) > \mu_g(T_0, P_0)$: $\Delta\Omega^*$ est une fonction strictement croissante de r donc le germe s'évapore peu importe son rayon
- $\mu_l(T_0, P_0) < \mu_g(T_0, P_0)$: $\Delta\Omega^*$ passe par un maximum en r_c . On a alors

$$r_c = \frac{2\gamma}{\rho [\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0)]}$$

$$\Delta\Omega_c^* = \Delta\Omega^*(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3}{3\rho^2 [\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0)]^2}$$

Si $r < r_c$, $\Delta\Omega^*$ croît avec r donc le germe s'évapore. Si $r > r_c$, $\Delta\Omega^*$ décroît avec r donc le germe grandit.

4.1.2 Estimation du rayon critique et de la barrière énergétique

On suppose que la pression P_0 du gaz est proche de la pression de vapeur saturante $P_s(T_0)$ de façon à développer le potentiel chimique autour de celle-ci en sachant que $\left. \frac{\partial\mu}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{\rho}$:

$$\begin{cases} \mu_l(T_0, P_0) \simeq \mu_l(T_0, P_s(T_0)) + \frac{1}{\rho}[P_0 - P_s(T_0)] \\ \mu_g(T_0, P_0) \simeq \mu_g(T_0, P_s(T_0)) + \frac{1}{\rho_{\text{gaz}}(T_0)}[P_0 - P_s(T_0)] \end{cases} \quad (31)$$

Or par définition de la pression de vapeur saturante, $\mu_l(T_0, P_s(T_0)) = \mu_g(T_0, P_s(T_0))$ et on peut considérer que $\rho \gg \rho_{\text{gaz}}$. On connaît ρ_{gaz} en supposant le gaz comme parfait, si bien qu'on a

$$\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0) \simeq \frac{P_0 - P_s(T_0)}{P_s(T_0)} k_B T_0 \quad (32)$$

Finalement, on obtient

$$r_c = \frac{2\gamma}{\rho k_B T_0} \frac{P_s(T_0)}{P_0 - P_s(T_0)} \quad \text{et} \quad \Delta\Omega_c^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left[\frac{1}{\rho k_B T_0} \frac{P_s(T_0)}{P_0 - P_s(T_0)} \right]^2 \quad (33)$$

Application numérique : Pour de l'eau à une pression supérieure de 1% à $P_s(100^\circ \text{C})$, avec $\gamma = 59 \text{ mN/m}$ et $\rho = \rho_{\text{massique}} \mathcal{N}_A / M = 3.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ à cette température, on obtient $r_c \simeq 7 \times 10^{-8} \text{ m}$ et $\Delta\Omega_c^* \simeq 10^{-15} \text{ J}$.

4.2 Instabilité de Rayleigh-Plateau

✦ De Gennes p.108 + Poly de P. Lidon p.34

En résumé : on a un cylindre de rayon R et de longueur L que l'on perturbe : dans le plan de l'axe, la courbure des parties se rapprochant de celui-ci diminue mais elle augmente dans le plan de coupe (on ne fait pas le calcul exact ici mais c'est faisable) et il peut y avoir déstabilisation. On considère alors N gouttes de rayon r .

La conservation du volume donne $\pi R^2 L = N \frac{4}{3} \pi r^3$ donc $N = \frac{3R^2 L}{4r^3}$.

Le rapport des surfaces vaut $\frac{S_N}{S_0} = \frac{N 4\pi r^2}{2\pi R L} = \frac{3R}{2r}$.

Ainsi, il y a déstabilisation si $r > \frac{3R}{2}$. On part d'un fin filet d'eau et on forme des gouttes de taille typique $3R/2$. C'est ce qu'on observe après un robinet.

Dans ce cas la tension de surface déstabilise l'interface, il y a aussi des cas où elle le stabilise, c'est le cas pour les ondes gravito-capillaires.

4.3 Instabilité de Rayleigh-Taylor

✦ Rayleigh-Taylor.pdf

Conclusion

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