

LP10 - Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

Cléments (DE LA SALLE et COLLÉAUX)

15 avril 2020

Niveau : L2/3 ?

Bibliographie

- ✦ Poly de P.LIDON → Très complet
- ✦ *Gouttes, bulles, perles et ondes, de Genes et cie* → Du très lourd paraît-il
- ✦ Jolidon → p. 503 pour gravito-capillaire

Prérequis



Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 La tension superficielle	2
1.1 Observations	2
1.2 Approche énergétique	3
1.3 Origine microscopique	4
2 Interface fluide-fluide	5
2.1 Loi de LAPLACE	5
2.2 Nucléation homogène	7
2.3 Compétition gravité - capillarité	7
3 Interfaces triples	8
3.1 Loi de TOUNG-DUPRÉ	8
3.2 Loi de JURIN	10
3.3 Imprégnation et loi de WASHBURN	11

Introduction

Les phénomènes de tension de surface permettent aux trombones de ne pas couler donc c'est vraiment très important...

Manip' : Trombones

On pose un trombone dans l'eau et il coule pas... Par contre dans l'éthanol oui! Bon c'est biaisé parce que l'éthanol c'est plus léger que l'eau, mais bon pour le trombone c'est pareil tout ça, c'est très léger! Est-ce qu'il est possible d'imaginer des manip rigolotes genre faire flotter un trombone sur l'eau mais est ce qu'il reste à l'interface eau éthanol dans un système biphasé? Ce serait cool que non, ça montrerait que la tension de surface est propre à une interface (= deux fluides ou deux phases), pas un seul fluide.

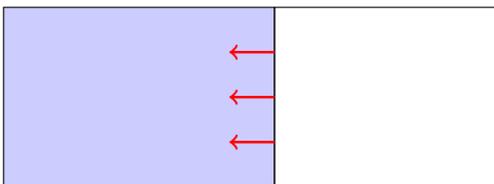
$$\gamma_{\text{eau-air}} > \gamma_{\text{eau-ethanol}}!?$$

Edit : Apparemment c'est de l'intox ce truc ça marche pas et le trombone coule toujours (OMG un monde s'écroule), par contre avec une punaise sur la face plate ça fonctionne...

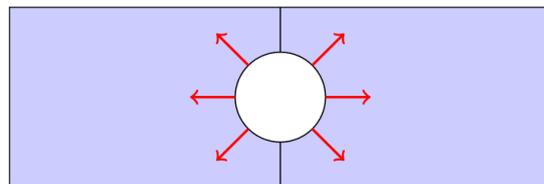
1 La tension superficielle

1.1 Observations

Forts de cette première expérience, continuons un peu dans le main-stream et parlons du fil sur un cadre.



(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.

Manip' : Le fil qui se tend

Choisis ta manipulation préférée et fais la en live... Si pour une raison ou pour une autre tu ne peux pas, alors montre cette magnifique vidéo.

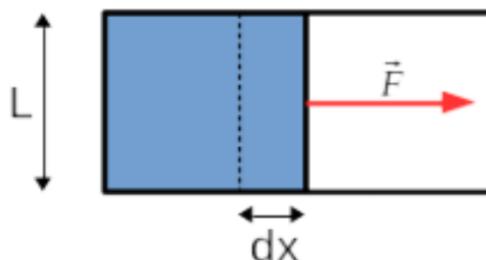


FIGURE 1.1 – Notations utilisées

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 :

$$F = \gamma L$$

On peut donc voir la tension de surface comme une **force linéique** s'exprimant en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

OG

On remarque qu'en général ce sont de "faibles forces", au sens qu'on peut très facilement lutter contre l'avancée de la tige. Il est donc logique que ces valeurs ne dépassent pas quelques $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Fluide	γ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) à 20°C
Eau pure	72
Éthanol	22

En fait l'eau c'est vraiment un cas exceptionnel de haute tension de surface... Mais bon, pour que je puisse me suspendre à une barre tirée par de l'eau, il faudrait 1km de longueur quand même ($mg = \gamma L$)

Tension

On parle de tension, mais il ne faut pas faire trop l'analogie avec un ressort. En effet, la force ne dépend pas de la position de la tige. La longueur qui, multipliée par γ donne la force, est **orthogonale** à cette force !

1.2 Approche énergétique

On peut alors associer à cette force une énergie appelée **énergie de surface**. En effet, le travail de cette force lors d'un déplacement dx est

$$\delta W = F dx = \gamma dA$$

Avec A l'aire de l'interface. On peut donc voir la tension de surface également comme une énergie surfacique, et c'est beaucoup plus intuitif ! En gros, étirer l'interface de dA ça coûte une certaine énergie de surface γdA . On comprend alors qu'il est difficile de faire des bulles avec de l'eau pure : faire une bulle c'est étirer la surface, donc il vaut mieux une faible tension de surface pour que ça coûte moins cher énergétiquement. En rajoutant du savon, ça marche mieux parce qu'on baisse en fait la tension de surface.

Manip' : Ajouter du liquide vaisselle

Notre petit trombone se la coule douce à flotter et BIM on rajoute une goutte de liquide vaisselle à côté et il se met à couler !

On peut alors dès à présent ajouter un terme à l'énergie interne du système :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \gamma dA$$

Ce qui nous amène à la définition thermodynamique de la tension de surface :

Définition : Tension de surface

On définit la tension de surface par rapport aux potentiels thermodynamiques :

$$\gamma = \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{S,V,N} = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T,V,N} = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T,p,N}$$

On utilise généralement la définition avec G puisqu'en pratique il est plus facile de contrôler T et p . On remarque comme je le disais précédemment que la minimisation du potentiel thermodynamique conduit à une minimisation de l'aire de l'interface.

1.3 Origine microscopique

▲ de Genes p.13

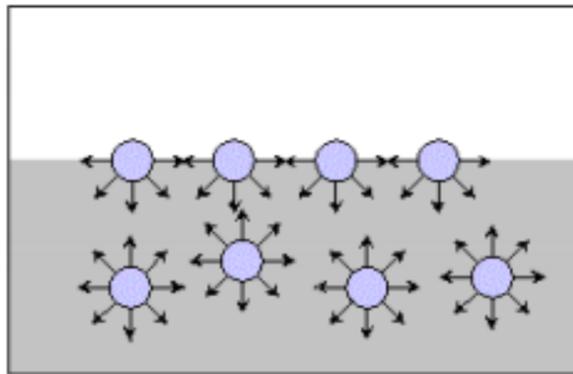


FIGURE 1.2 – Représentation de la stabilisation de molécules à l'interface

Bon on connaît les baïls, les molécules se stabilisent entre elles par différents types d'interactions. Mais comme il y a moins de molécule dans le gaz, celle situées à la limite sont moins stabilisées (moins de flèches sur le schéma). Il faut donc que leur nombre soit le plus faible possible, et on retrouve l'idée de minimisation de l'aire de contact.

On alors un moyen d'estimer la tension de surface en fonction de l'interface étudiée :

- Notons a la taille d'une molécule
- Notons U l'énergie d'interaction entre molécules, définie de sorte que toutes ces interactions sont brisées au passage en phase gazeuse : $U \sim k_B T_{eb}$

Alors en déplaçant une molécule de l'intérieur à la surface, on augmente l'aire de l'interface de a^2 et sont énergie de U d'où une estimation $\gamma \sim k_B T_{eb}/a^2$.

Liquide	U (meV)	a (nm)	γ (mN ⁻¹)
Huile, éthanol	40 (VdW)	0.3	20
Eau	liaisons H		70
Sels fondus	liaisons ionique		120
Mercure, étain liquide	liaisons métalliques		500

Bon évidemment c'est claqué au sol comme model, faut pas lui faire dire plus que ce qu'il ne veut donner (juste un ordre de grandeur).

Maintenant qu'on a défini proprement la tension de surface, on va pouvoir étudier les interfaces entre deux fluides

2 Interface fluide-fluide

↪ Poly P. Lidon, p.7

2.1 Loi de LAPLACE

La tension de surface caractérise le coût en énergie pour modifier l'aire d'une interface. Or, donner une courbure à une interface modifie sa surface : c'est ce que l'on va étudier dans ce paragraphe
Pour étudier l'impact de la courbure d'une interface, partons de la situation suivante :

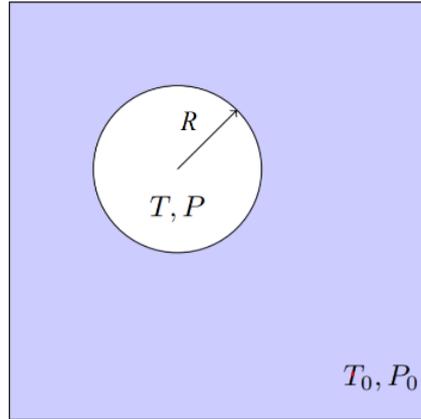


FIGURE 2.1 – Bulle sphérique de gaz dans un réservoir de liquide à (T_0, P_0) constants.

On considère un système composé d'une bulle sphérique de gaz de rayon r entourée d'un liquide qui se comporte comme un thermostat, ie le liquide est à (T_0, P_0) constants. Le système complet est considéré fermé (cf ↪ Poly P. Lidon, p.7).

Bulle sphérique

Le choix d'une bulle sphérique n'est pas anodin : on sait qu'il s'agit de la forme qui minimise l'aire à volume donné, il s'agit donc de la forme d'équilibre de la goutte. On cherche alors quelle est la pression dans le gaz à rayon r donné pour la bulle à l'équilibre.

Le gaz est entouré d'un liquide à (T_0, P_0) constants donc le potentiel thermodynamique adapté à la description de l'équilibre de la bulle de gaz est l'enthalpie libre du système à l'équilibre $G^* = U - P_0V + T_0S$ en notant U, P, V, A, S l'énergie, la température, la pression, le volume, l'aire et l'entropie de la bulle. Pour traduire l'équilibre de la bulle on écrit alors la différentielle de G^* , dG^* :

$$\begin{aligned}dG^* &= dU + P_0dV - T_0dS \\dG^* &= TdS - PdV + \gamma dA + P_0dV - T_0dS\end{aligned}$$

On peut maintenant faire apparaître le rayon de la bulle r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ et $A = 4\pi r^2$ d'où $dV = 4\pi r^2 dr$ et $dA = 8\pi r dr$:

$$\begin{aligned}dG^* &= TdS - PdV + \gamma dA + P_0dV - T_0dS \\dG^* &= TdS - P4\pi r^2 dr + \gamma 8\pi r dr + P_0dV - T_0dS \\dG^* &= (T - T_0) dS + 4\pi r^2 \left(P_0 \frac{2\gamma}{r} - P \right)\end{aligned}$$

À l'équilibre, on a $dG^* < 0$, ce qui se traduit ici par

- $T = T_0$ équilibre thermique
- $P = P_0 + \frac{2\gamma}{r}$ équilibre mécanique

La deuxième équation indique que la courbure de l'interface (par définition d'une bulle) se traduit par une surpression à l'intérieur de la bulle, surpression donnée par la **loi de Laplace pour une bulle en 2D** qui fait intervenir le rayon r comme un rayon de courbure de l'interface :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Généralisation en 3D

Le calcul que nous avons mené était pour une bulle toute mignonne, nous arrivons donc à une loi de Laplace particulière. Si on prend une interface en 3D quelconque, on peut définir 2 rayons de courbure R_1 et R_2 qui sont les rayons de courbure de deux plans orthogonaux ; Ce choix dépend des plans choisis mais la courbure moyenne de l'interface $\mathcal{C} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ est indépendante de ces plans. Un peu de calcul (de Gennes, chap. 1) permet de démontrer la loi de Laplace générale :

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C}$$

Quelques cas particuliers :

- Interface plane : $R_1, R_2 \rightarrow \infty$ donc $\Delta P \rightarrow 0$, on retrouve bien la continuité de la pression pour une interface plane
- Interface sphérique de rayon r : $R_1 = R_2 = r$, on retrouve bien la loi de Laplace particulière déjà citée
- Cas particulier d'une bulle de savon de rayon r : la bulle est constituée d'une fine couche de savon qui présente donc deux interfaces distincts air/eau et eau/air et qui donc modifie la loi de Laplace $\Delta P = \frac{4\gamma}{r}$

Manip' : Illustration : mûrissement d'Oswald

Utiliser le robinet à trois entrées avec une poire à pipeter à la sortie d'une. Créer deux bulles de rayons différentes sur les deux entrées restantes via la poire à pipeter puis connecter les deux bulles entre elles. La surpression augmentant 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 (étonnant dis donc !) car la création des bulles peut polluer l'intérieur des tubes reliant les différentes entrées du robinet avec le liquide à bulles : ne vous y attardez pas trop si cela ne fonctionne pas

Super on est grave contents ! Mais le cas d'une bulle de gaz dans du liquide ok ça peut passer. Mais quid du cas inverse ? Une bulle de liquide dans un gaz c'est stable ? Eh bien c'est la problématique de la nucléation !

2.2 Nucléation homogène

♣ Poly P.Lidon, p.10

Absolument tout est dans le poly de cet homme très stylé qui est notamment l'un des auteurs du Fruchart/Jolidon/Bible.

J'ai une très grosse flemme de recopier quelque chose qui est déjà très bien fait, surtout qu'on attend l'allocation de J.M. Blanquer qui peut annuler les oraux à tout moment.

| Mais on va pas passer notre vie à faire des bulles statiques

2.3 Compétition gravité - capillarité

♣ Poly P.Lidon, p.12

♣ Jolidon, p.503

La théorie menant à la relation de dispersion des ondes gravito-capillaires est très bien expliquée dans le ♣ Jolidon, p.503 . Les **hypothèses importantes à rappeler à l'oral** sont :

- problème bidimensionnel
- écoulement supposé parfait
- écoulement irrotationnel donc on peut définir le potentiel des vitesses ϕ qui vérifie la loi de Laplace
- onde de faible amplitude donc le champ de vitesse infiniment petit d'ordre 1
- CL : discontinuité de la pression à l'interface par la loi de Laplace, composante verticale de la vitesse nulle au fond du récipient et composante normale de la vitesse de l'interface égale à la composante normale de la vitesse du fluide

Le calcul montre qu'on peut établir la relation de dispersion :

$$\omega^2 = kg (1 + k^2 l_c^2) \tanh kh$$

où $l_c = \frac{\gamma}{\rho g}$ est la longueur capillaire qui vaut pour l'eau 2.7 mm et qui représente la compétition entre la tension de surface et la gravité.

On étudiera cette relation dans la limite des *eaux profondes* où $\tanh kh \simeq 1$, ie à peu près $kh \gg 1$, on reviendra évidemment sur cette hypothèse.

Expérience : Vérification de $\omega(k)$ pour les ondes gravito-capillaires

♣ Jolidon, p.507

☹ ?

- Commencer par comprendre la cuve à onde de Montrouge (qui marche bien mieux que le pot vibrant de Lyon d'après les retours)
- Déterminer le grossissement de la cuve avec un étalon de longueur connue
- Nettoyer puis remplir la cuve du fluide choisi (étanol c'est mieux)
- Exciter l'eau mais en restant au mieux dans la limite des faibles amplitudes
- Fixer la fréquence du hacheur optique régler la fréquence du GBF alimentant le pot plutôt que l'inverse (on s'affranchit de l'inertie et manque de finesse du hacheur)
- En préparation, faire la mesure de λ le plus précisément possible avec le maximum de motifs possible et f au fréquencemètre.
- Devant le jury mesurer de la même manière un ou deux points et modéliser $\left(\frac{\omega^2}{k}\right)(k^2)$ par une fonction affine $\left(\frac{\omega^2}{k}\right)(k^2) = ak^2 + b$ avec $a = \frac{\gamma}{\rho}$ et $b = g$.

— Remonter alors aux valeurs de γ et g et les comparer aux valeurs tabulées/théoriques :
 $\gamma_{20^\circ}^{ethanol} = 22.710^{-3}$ N/m et $\gamma_{25^\circ}^{eau} = 71,9710^{-3}$ (cf Handbook) et $g^{tab} = 9.79$ m.s⁻²

C'est bien beau tout ça, mais quand je verse de l'eau sur la table (ne pas hésiter à le faire en live pour montrer au jury qu'on n'a peur de rien!) il y a pas que deux interfaces à prendre en compte...

3 Interfaces triples

3.1 Loi de TOUNG-DUPRÉ

Avec les forces : [Lidon p.17](#)

En énergie : [de Genes p.24](#)

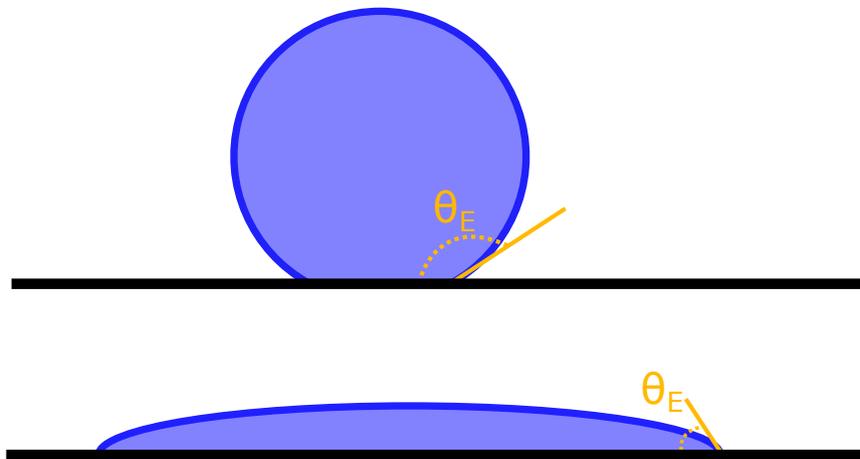


FIGURE 3.1 – Schéma de deux mouillages partiels

Y a toujours moyen de faire les démos de plusieurs façons... Perso je préfère toujours les énergies mais là c'est quand même vachement plus simple avec les forces (je vois plus ça comme un moyen mémo technique qu'une vraie démo avec les forces). Je dirai qu'en fonction du temps qu'il reste, faire la manière qu'on veut, sachant que pour varier, on ne la refera pas pour JURIN !

Un mot sur le **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 γ_{LG} , γ_{LS} et γ_{SG} . L'intersection des trois phases est appelée **interface triple**.

Pour savoir si le mouillage est efficace ou non, on peut utiliser l'angle θ_E que fait la goutte avec le solide :

$\theta_E < \pi/2$ Le liquide s'étale plus en un film, cas limite pour $\theta_E = 0$. La goutte cherche à maximiser la surface liquide-solide.

$\theta_E > \pi/2$ Le liquide est peu mouillant et la goutte prend plutôt l'allure d'une goutte quasi-sphérique en diminuant au maximum la surface de contact liquide-solide.

Une autre manière de quantifier le mouillage est de comparer l'énergie surfacique du substrat sec E_{sec} et du substrat mouillé $E_{mouillé}$. On définit pour cela le paramètre d'étalement S

$$S = E_{sec} - E_{mouillé} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

On distingue alors deux cas :

- $S > 0$: l'énergie surfacique est abaissée en recouvrant le substrat avec le liquide : le liquide s'étale complètement en un film, dont l'épaisseur résulte de la compétition entre la capillarité et les forces d'interaction à l'échelle moléculaire. On parle de **mouillage total**.
- $S < 0$: le liquide ne s'étale pas entièrement mais forme une calotte sphérique, faisant un angle de contact avec le substrat. On est dans une situation de mouillage partiel.

On distingue alors un liquide plutôt mouillant, pour lequel $\theta_E \leq \frac{\pi}{2}$, et un liquide plutôt non mouillant, pour lequel $\theta_E \geq \frac{\pi}{2}$.

Il faut encore déterminer θ_E ! Et on comprend qu'il va dépendre du matériau et du fluide à travers les différentes tensions de surface.

Énergie (plus long)

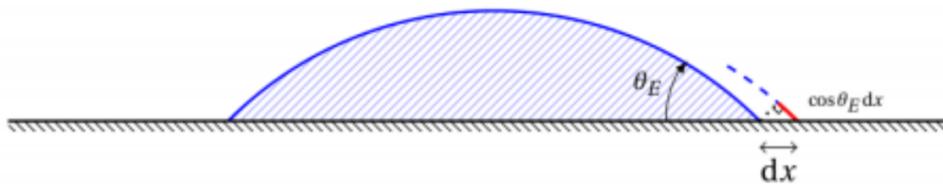


FIGURE 3.2 – Déplacement de la ligne triple de dx

En imaginant un tel déplacement, on augmente les surfaces des interfaces. Prenons par exemple une goutte dont l'interface avec le solide est sphérique de rayon r . Augmenter ce rayon de dr aura comme conséquence :

$$\begin{aligned} dA_{SL} &= 2\pi r dr \\ dA_{SG} &= -2\pi r dr \\ dA_{LG} &= 2\pi r dr \cos \theta_E \end{aligned}$$

Alors la condition d'équilibre s'écrit :

$$dU = 2\pi r dr (\gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta_E) = 0$$

Et on obtient alors la loi de YOUNG-DUPRÉ

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

Cette loi traduit la compétition entre toutes ces énergies de surface. Par exemple si l'interface solide-liquide est très stabilisante, $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$ on trouve $\cos \theta_E > 0$ donc $\theta < \pi/2$, le liquide préfère augmenter le contact avec le solide. Même raisonnement pour $\gamma_{SL} > \gamma_{SG}$.

Forces (rapide)

Moyen plus rapide, s'en servir comme mémo-technique.

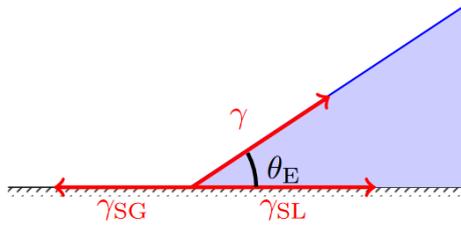


FIGURE 3.3 – Forces s'exercent sur la ligne triple

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

$$\gamma_{SL}l + \gamma_{LG}l \cos \theta_E - \gamma_{SG}l = 0$$

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 ?).

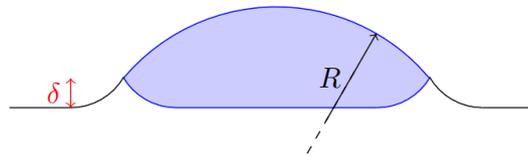


FIGURE 3.4 – Déformation du solide sous la ligne triple

➤ *Lidon p.18* pour une petite discussion de la longueur élasto-capillaire.

3.2 Loi de JURIN

On pourrait résumer les calculs menés précédemment à l'étude des affinités relatives d'un liquide avec un solide ou un gaz. Une des conséquence observable c'est la **montée capillaire**. Absolument tout le monde sur Terre a découvert la capillarité avec Jamy qui t'explique pourquoi le café remonte dans le sucre !

Manip' : Capillaires

Manip avec les petits tubes de différents diamètres. Utiliser un colorant c'est mieux.

Pareil, y a plein de manières de faire : équilibre des forces, des énergies ou des pressions. Faisons la démo avec LAPLACE par exemple, ça permet d'utiliser la loi qu'on a démontré plus haut.

D'une part, la loi de l'hydrostatique nous dit que (on néglige la taille du ménisque)

$$P(h) = P_0 - \rho gh$$

Et d'autre part, le rayon de courbure R du ménisque se déduit de l'angle de mouillage : $R = r \cos \theta_E$ (avec r le rayon du capillaire) donc la loi de LAPLACE donne

$$P(h) = P_0 - \frac{2\gamma_{LG}}{R}$$

Par identification des deux expressions, on obtient le loi de JURIN :

$$h = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta_E}{\rho gr}$$

♣ *Lidon p.21* fait un truc qui ressemble mais le positionnement de départ n'est pas le même : il étudie un équilibre liquide-vapeur d'un corps pur en ascension capillaire. Il apparaît donc en plus des termes de potentiel chimique. Ça peut être intéressant à faire s'il reste du temps.

3.3 Imprégnation et loi de WASHBURN

♣ *Lidon p.23*

♣ *de Genes p.118* Fait un peu plus rapidement sans étude dynamique paraît-il.

On peut faire ça à la place d'un autre truc pour monter un peu le niveau... En vrai c'est stylé comme truc, c'est pour montrer la vitesse d'avancée d'un front de liquide dans un tube, on trouve un truc en $x(t) \propto \sqrt{t}$, c'est marrant !