

Capillarité

1 Tension de surface

1.1 Définition thermodynamique

Commençons par une expérience : on considère un verre d'eau, dans lequel on a ajouté de l'huile (fig. 1). Il se forme alors deux phases distinctes : un film d'huile flotte sur l'eau. En agitant le mélange suffisamment énergétiquement, on brise le film et on observe la formation d'une suspension de gouttes d'huile dans la phase aqueuse (une émulsion). Après un temps de repos, les deux phases initiales se reforment.

<https://www.youtube.com/watch?v=ChWUUZ0y62g> à 50s.

La surface d'interaction entre les deux phases a donc augmenté du fait de l'agitation. On peut en déduire qu'il existe un coût énergétique à la création d'une interface entre les fluides. On peut aussi observer que le temps d'agitation nécessaire à l'obtention de l'émulsion est d'autant plus grand que la quantité d'huile est grande, c'est-à-dire que le nombre de gouttes à créer est grand. Le coût énergétique augmente donc avec la surface à créer.

Définition Le **travail réversible de création d'une interface**, noté $\delta W_s^{\text{rév}}$, est le travail extérieur nécessaire à l'augmentation réversible de l'interface entre deux phases α et β d'une aire infinitésimale $d\Sigma$. Il est proportionnel à $d\Sigma$:

$$\delta W_s^{\text{rév}} = \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma. \quad (1)$$

Le coefficient $\gamma_{\alpha\beta}$, toujours positif, est la **tension de surface**. Elle dépend des deux phases en contact (dont au moins une doit être un liquide ou un solide) et est homogène à une énergie par unité de surface ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$).

Ce travail est à prendre en compte lors de l'étude thermodynamique d'un système constitué des deux phases non-miscibles et de leur interface. Si le système subit une évolution infinitésimale réversible sans mouvement macroscopique, le premier principe de la thermodynamique exprime la variation d'énergie interne U comme

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma_{\alpha\beta} d\Sigma. \quad (2)$$

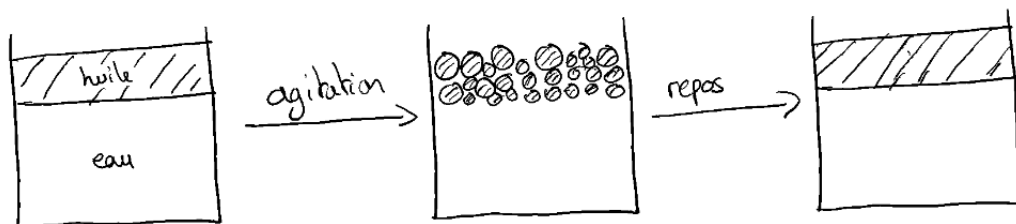


Fig. 1 [Description.]

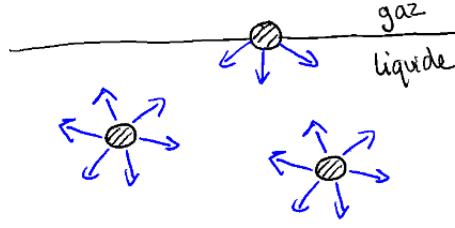


Fig. 2 [Description.]

Le premier terme $\delta Q^{\text{rév}} = T dS$ est le transfert thermique réversible, exprimé en fonction de la température T du système et son entropie S , le deuxième terme $\delta W_p^{\text{rév}} = -p dV$ exprime le travail réversible des forces de pression, en terme de la pression p et du volume V , et le troisième terme $\delta W_{c,i}^{\text{rév}} = \mu_i dN_i$ est le travail réversible chimique due à la variation des quantités de matière N_i des différentes espèces impliquées, chacune ayant un potentiel chimique μ_i . L'énergie interne $U(S, V, N_i, \Sigma)$ est donc définie par l'identité thermodynamique (2) comme une fonction de S , V , N_i et la surface Σ de l'interface. On peut alors définir la tension de surface comme la variable conjuguée de Σ :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial U}{\partial \Sigma} \right|_{S, V, N_i}. \quad (3)$$

Si les variables thermodynamiques du système ne sont pas S , V , N_i et Σ , il convient de changer de potentiel thermodynamique par une transformée de Legendre. Par exemple, on utilisera l'énergie libre

$$F(T, V, N_i, \Sigma) = U(S, V, N_i, \Sigma) - TS \quad (4)$$

si le paramètre de contrôle le plus adapté est T et non S , et la tension de surface sera

$$\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right|_{T, V, N_i}. \quad (5)$$

De plus, si on préfère p à V , le potentiel thermodynamique le plus adapté est l'enthalpie libre

$$G(T, p, N_i, \Sigma) = F(T, V, N_i, \Sigma) + pV, \quad (6)$$

et la tension de surface devient

$$\gamma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial G}{\partial \Sigma} \right|_{T, p, N_i}. \quad (7)$$

1.2 Origine macroscopique

L'origine physique de la tension de surface est à chercher à l'échelle des interactions moléculaires. Considérons un liquide, avec une interface avec une autre phase (liquide, solide ou gazeuse). Le liquide étant un état condensé, sa cohésion est assurée par des interactions moléculaires attractive (telles que les forces de van der Waals ou les liaisons covalentes). Une molécule au sein du liquide est stabilisée par l'attraction de toutes les molécules voisines, mais une molécule placée à l'interface avec la seconde phase perd la moitié de ces voisines, et des interactions associées (fig. 2). La surface est donc déstabilisante. Le liquide tend donc à ajuster sa forme dans le but de minimiser les surfaces d'interaction avec l'extérieur.

	Huile/Air	Eau/Air	Mercure/Air	Eau/Huile
γ (mJm ⁻²)	~ 20	~ 70	~ 500	~ 50

Tab. 1 Ordres de grandeur des tensions de surface pour différentes interfaces à température ambiante.

On définit alors la tension de surface comme le défaut d'énergie par unité de surface, quantifiant la différence d'énergie entre une molécule au sein du liquide et une autre à l'interface avec l'extérieur. Notons U l'énergie de cohésion par molécule dans le liquide, et a la taille d'une molécule. L'ordre de grandeur du défaut d'énergie à la surface est $U/2$ (en considérant qu'il n'y a pas d'interaction avec les molécules de l'autre phase, ce qui est valable si cette dernière est gazeuse), on peut donc évaluer grossièrement la tension de surface à

$$\gamma_{lg} \simeq \frac{U}{2a^2}. \quad (8)$$

C'est donc une fonction croissante de l'énergie de cohésion : plus la cohésion dans un liquide est forte, plus sa tension de surface est élevée. Le tab. 1 donne des ordres de grandeur de γ pour différentes interfaces. L'énergie de cohésion est donnée en bonne approximation pour l'énergie thermique $U \simeq k_B T_{éb}$ à ébullition. La tension de surface de l'eau est plus élevée que celles des huiles du fait des liaisons hydrogènes qui augmente la cohésion. Les métaux liquides tels que le mercure sont très cohésifs, leur tension de surface est un ordre de grandeur plus élevée. Dans le cas d'une interface entre un liquide et un gaz, l'évaluation (8) montre que γ_{lg} ne dépend quasiment que de la nature de la phase liquide (les interactions dans la phase gazeuse sont négligeables).

1.3 Paramètres influençant la tension de surface

La tension de surface dépend de nombreux paramètres.

Influence de la température Un liquide a une cohésion d'autant plus faible que la température augmente (il tend même à devenir gazeux). La tension de surface est donc une fonction décroissante de la température. Cette dépendance est en bonne approximation linéaire pour des faibles variations de température :

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (1 - b(T - T_0)), \quad (9)$$

avec $b > 0$ de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} K^{-1} .

Influence d'un surfactant La tension de surface entre deux phases peut être modifiée par l'ajout d'un composé tiers, appelé surfactant. Cet ajout vient modifier la nature des interactions entre les molécules, induisant généralement une diminution de γ . C'est par exemple le cas si on ajoute des molécules ayant une tête hydrophile (typiquement un ion) et une queue hydrophobe (on parle alors de composé amphiphile) à de l'eau en contact avec une huile (fig. 3). Ces molécules viennent se placer à l'interface avec l'huile, en plaçant les têtes polaires dans l'eau et les queues dans le milieu extérieur, diminuant ainsi les interactions directes et donc la tension de surface. Plus l'interface augmente plus on peut stabiliser les molécules de surfactant à l'interface. La tension de surface est donc une fonction décroissante de la concentration en surfactant. Ceci n'est vrai que dans la limite où le surfactant est dilué dans le liquide. Si la concentration est trop grande (au delà la concentration micellaire critique

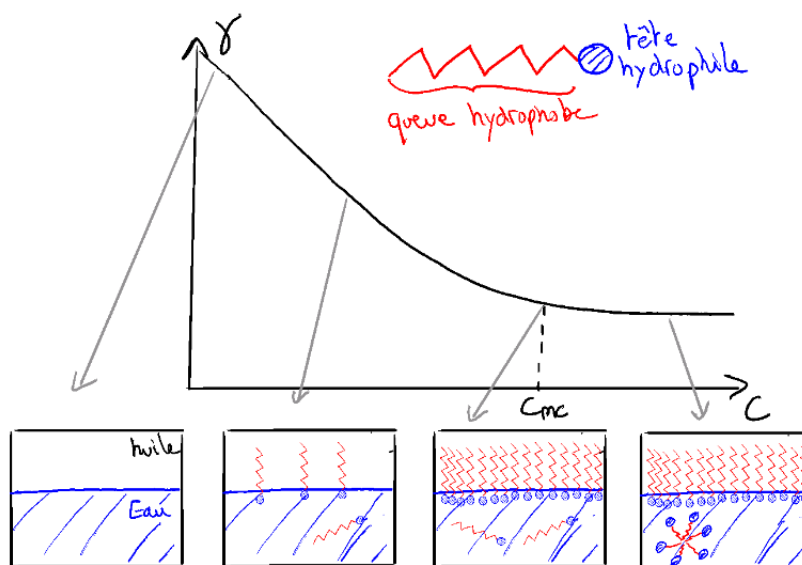


Fig. 3 [Description.]

c_{mc}), la surface est saturée et les molécules de surfactant s'organisent en micelles sans se placer à la surface.

Influence des impuretés La présence d'impuretés dans les différentes phases induit également des variations des interactions moléculaires et des surfaces d'interaction, induisant des variations de la tension de surface.

1.4 Interprétation en terme de force linéique

On a défini la tension de surface comme une énergie par unité de surface ($J \cdot m^{-2}$). On aurait pu, de manière équivalente, définir son unité comme une force par unité de longueur ($N \cdot m^{-1}$). Cette analogie va au delà de l'analyse dimensionnelle. Considérons par exemple un fil formant une boucle, que l'on attache à un cadre (fig. 4). Si l'on plonge le cadre dans de l'eau savonneuse, il se crée une bulle de savon sur toute sa surface, incluant le fil et la boucle, qui prend une forme quelconque. Par contre, si l'on crève la bulle dans la boucle, on observe qu'elle se tend pour former un cercle. Cette observation s'explique de la manière suivante. La bulle de savon enferme de l'eau savonneuse, elle forme une interface (même deux) entre l'eau et l'air ambiant. Sa forme est donc celle de surface minimale. Lorsque l'on perce la membrane dans la boucle, le reste de la bulle tire normalement et uniformément, de sorte que le fil se tend pour former un cercle. On parle de **force capillaire** pour désigner la force subies par le fil.

<https://www.youtube.com/watch?v=DZ0B5GVAxJg> à 36s.

Considérons une seconde expérience pour formaliser l'interprétation de la tension de surface comme une force linéique. Un forme un film savonneux sur une armature rectangulaire, dont une extrémité est amovible (fig. 4). Le film tend à minimiser sa surface, induisant une force normale sur la barre amovible, qui est attirée du côté du film. De manière plus quantitative, pour déplacer la tige d'une longueur dx un opérateur doit augmenter la surface de film de ℓdx , avec ℓ est la longueur de la tige. Il doit donc fournir un travail

$$\delta W_{op} = \delta W_s^{rev} = 2\gamma \ell dx, \quad (10)$$

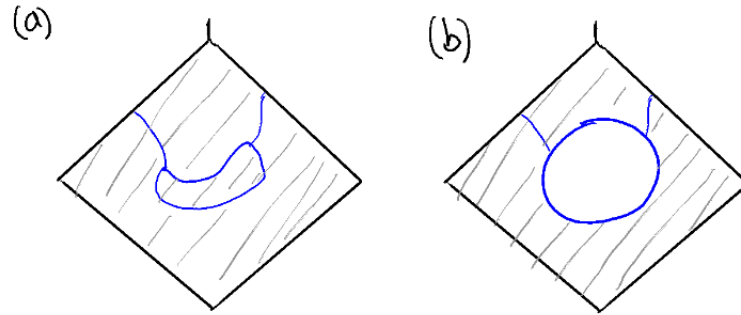


Fig. 4 [Description.]

où γ est la tension de surface de l'interface eau/air. Le facteur 2 vient de la double interface entre l'eau dans le film et l'air. Ce travail est fourni par une force $\mathbf{F}_{\text{op}} = -\mathbf{F}_{\text{cap}} = -F_{\text{cap}} \mathbf{e}_x$ qui contre la force capillaire. Pour un déplacement de $d\mathbf{r} = dx \mathbf{e}_x$, on obtient

$$\delta W_{\text{op}} = \mathbf{F}_{\text{op}} \cdot d\mathbf{r} = -F_{\text{cap}} dx \quad \Rightarrow \quad F_{\text{cap}} = -2\gamma \ell \mathbf{e}_x, \quad (11)$$

où l'on a utilisé l'éq. (10). La force capillaire par interface est donc le produit de γ et de la longueur transverse au mouvement. La tension de surface est alors la force linéique s'exerçant sur la tige. La force capillaire induite est normale à la jonction entre la tige et le film, tangente à la surface formée par ce dernier et dirigée dans le sens d'une diminution de la surface.

<https://www.youtube.com/watch?v=DZOB5GVAxJg> à 1min10s, aussi vidéo PGDG.

<https://youtu.be/fH895xcx108> à 3min50s pour compétition avec gravité.

Remarque

C'est la force capillaire qui permet aux insectes de marcher sur l'eau. Si l'eau est polluée par un surfactant, ils coulent.

2 Principales conséquences de la tension de surface

Après avoir défini la tension de surface, intéressons nous à ces principales conséquences. Ces effets sont à prendre en compte soit quand les termes surfaciques sont prépondérants devant les termes volumiques, soit quand le système est composé d'un grand nombre d'interface (comme dans une émulsion).

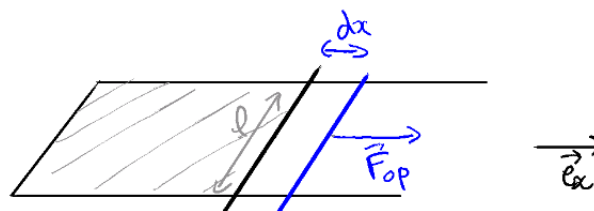


Fig. 5 [Description.]

2.1 Équilibre d'une interface

On cherche à déterminer les conditions d'équilibre d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide. Le liquide est en contact avec une atmosphère gazeuse de température T_0 et pression p_0 fixée jouant les rôles de thermostat et de pressostat. On néglige la pesanteur.

Faisons un bilan thermodynamique du système constitué du liquide, du solide, du gaz et de leurs interfaces. Comme on travaille à température imposée par le gaz, le potentiel thermodynamique le plus adapté est l'enthalpie libre extérieure

$$G^*(T_0, p, \Sigma_{lg}, \Sigma_{ls}, \Sigma_{sg}) = F(T_0, V, \Sigma_{lg}, \Sigma_{ls}, \Sigma_{sg}) + p_0 V, \quad (12)$$

où l'on a supposé le nombre de constituants de chaque élément chimique invariant et noté Σ_{lg} , Σ_{ls} et Σ_{sg} les surfaces des différentes interfaces. L'équilibre du système correspond à la minimisation de G^* . Les seules variables internes pouvant influencer sur l'équilibre sont la pression, la température, la surface et le volume du liquide.

Supposons maintenant que la goutte est à l'équilibre, et qu'elle subit une déformation infinitésimale telle que chaque point M de l'interface liquide-gaz (la calotte de la goutte) se déplace d'un vecteur $d\vec{\xi}(M)$ orthogonal à la surface d'équilibre. De même, chaque point N de la ligne triple Γ , définie comme la courbe de contact entre le solide, le liquide et le gaz se déplace de $d\vec{x}_N$, normal à Γ et tangent au substrat (fig. 6). Cette déformation induit donc la variation suivante de l'enthalpie libre du système :

$$dG^* = (p_0 - p) dV + \gamma_{lg} d\Sigma_{lg} + \gamma_{ls} d\Sigma_{ls} + \gamma_{sg} d\Sigma_{sg}, \quad (13)$$

avec p la pression du liquide, et $\gamma_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta \in \{l, g, s\}$ les tensions de surface des différentes interfaces. Toutes les variables ne sont cependant pas indépendantes, car les variations de surfaces et de volume sont corrélées. Notons tout d'abord qu'une diminution de la surface de contact entre le solide et le liquide se fait au profit de celle entre le solide et le gaz, donc

$$d\Sigma_{sg} = -d\Sigma_{ls} \implies dG^* = (p_0 - p) dV + \gamma_{lg} d\Sigma_{lg} + (\gamma_{ls} - \gamma_{sg}) d\Sigma_{ls}. \quad (14)$$

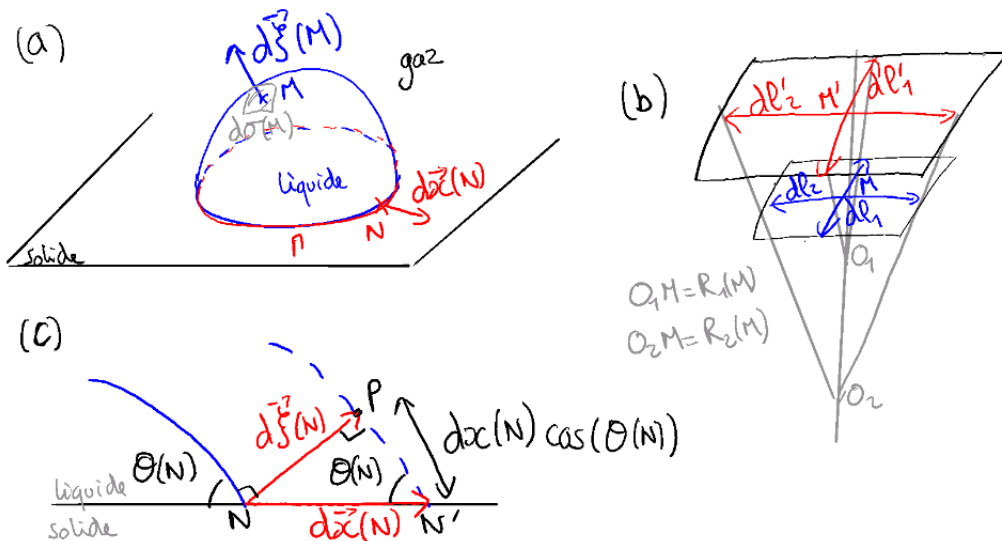


Fig. 6 [Description.]

Les variations dV , $d\Sigma_{lg}$ et $d\Sigma_{ls}$ sont elles reliées aux déplacements infinitésimaux $d\xi(M)$ et $d\mathbf{x}_N$.

- Variation du volume du liquide. Notons $d\sigma(M)$ un élément infinitésimal d'aire de l'interface liquide gaz à l'équilibre autour du point M ¹. Comme $d\xi(M)$ est orthogonal à la surface d'équilibre, la variation du volume est

$$dV = \int_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M) d\xi(M). \quad (15)$$

- Variation de l'interface liquide-solide. Notons $d\ell(N)$ un élément infinitésimal de longueur de la ligne triple Γ à l'équilibre autour du point N . Comme $d\mathbf{x}(N)$ est orthogonal à la courbe d'équilibre, la variation de Σ_{ls} est

$$d\Sigma_{ls} = \oint_{N \in \Gamma} d\ell(N) d\mathbf{x}(N). \quad (16)$$

- Variation de l'interface liquide-gaz. Il faut prendre en compte la variation de surface due à l'accroissement de la calotte de la goutte, et celle due au déplacement de la ligne triple. La surface de la goutte au voisinage d'un point M peut être paramétrée par sa courbure

$$\mathcal{C}(M) = \frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)}, \quad (17)$$

où $R_1(M)$ et $R_2(M)$ sont les « rayons de courbure principaux » de Σ_{lg} en M . Ces rayons sont définis de la manière suivante. L'intersection entre Σ_{lg} et un plan qui lui est normal en M peut être approximé, au voisinage de M , en un cercle de rayon R ². Un plan normal est dit « principal » si il maximise ou minimise R . Les rayons de courbure extrémaux définissent alors $R_1(M)$ et $R_2(M)$, et on peut montrer qu'ils correspondent à des plans principaux orthogonaux. Considérons maintenant l'élément de surface infinitésimal $d\sigma(M)$, et notons $d\ell_i(M)$ les longueur des arcs (dit osculateurs) correspondant aux intersections entre $d\sigma(M)$ et les plans principaux, si bien que $d\sigma(M) = d\ell_1(M)d\ell_2(M)$ (fig. 6). Après la déformation de $d\xi(M)$, ces longueurs infinitésimales deviennent

$$d\ell'_i(M) = d\ell_i(M) \frac{R_i(M) + d\xi(M)}{R_i(M)}, \quad (18)$$

car les rayons de courbures sont augmentés de $d\xi(M)$. L'accroissement de la surface infinitésimale en M est alors, au premier ordre en $d\xi(M)$,

$$\begin{aligned} d\ell'_1(M)d\ell'_2(M) - d\ell_1(M)d\ell_2(M) &= d\ell_1(M)d\ell_2(M) d\xi(M) \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right) \\ &= d\sigma(M) d\xi(M) \mathcal{C}(M). \end{aligned} \quad (19)$$

La variation de surface de la calotte de la goutte est alors donnée par l'intégrale sur toute la surface :

$$\int_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M) d\xi(M) \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right). \quad (20)$$

Ce raisonnement ne s'applique pas aux points N de la ligne triple Γ , car on ne peut pas y définir les rayons de courbure. Le déplacement de ces points induit une variation de Σ_{lg} qui est fonction

1. Pour une surface plane paramétrée en coordonnées cartésiennes on aurait $d\sigma(M) = dx dy$, et pour une portion de sphère paramétrée en coordonnées sphériques on aurait $d\sigma(M) = \sin(\theta) d\theta d\varphi$, avec θ l'angle en M .

2. Celui-ci est algébrique : il est compté positivement si le centre de courbure de trouve vers l'intérieur du liquide et négativement sinon

de l'angle de raccordement θ entre le liquide et le solide (fig. 6) :

$$\oint_{N \in \Gamma} d\ell(N) \cos(\theta(N)) dx(N). \quad (21)$$

Finalement, la variation de l'interface liquide-gaz est

$$d\Sigma_{lg} = \int_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M) d\xi(M) \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right) + \oint_{N \in \Gamma} d\ell(N) \cos(\theta(N)) dx(N). \quad (22)$$

La variation d'enthalpie libre (14) due à la déformation devient donc

$$\begin{aligned} dG^* = & \int_{M \in \Sigma_{lg}} d\sigma(M) d\xi(M) \left[p_0 - p + \gamma_{lg} \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right) \right] \\ & + \oint_{N \in \Gamma} d\ell(N) dx(N) \left[\gamma_{lg} \cos(\theta(N)) + \gamma_{ls} - \gamma_{sg} \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

L'équilibre est atteint lorsque que G^* est minimale, ce qui impose $dG^* = 0$. Les variations $d\xi(M)$ et $dx(N)$ sont indépendantes, la condition de minimisation impose donc deux relation. Tout d'abord pour tout point $M \in \Sigma_{lg}$ de l'interface liquide-gaz, il faut que

$$p_0 - p + \gamma_{lg} \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right) = 0. \quad (24)$$

C'est la **loi de Laplace**. Et pour tout point $N \in \Gamma$ de la ligne triple, on doit avoir

$$\gamma_{lg} \cos(\theta(N)) + \gamma_{ls} - \gamma_{sg} = 0. \quad (25)$$

C'est la **loi de Young-Dupré**. Nous étudions ces lois plus en détails dans les sections suivantes.

2.2 Loi de Laplace

Le raisonnement de la section précédente montre que la tension de surface est à l'origine de variations de la pression à l'intérieur des gouttes. La différence entre les pressions intérieure p_{int} et extérieure p_{ext} en un point M de l'interface entre deux fluides α et β est donnée par la **loi de Laplace** :

$$p_{\text{int}}(M) - p_{\text{ext}}(M) = \gamma_{\alpha\beta} \mathcal{C}(M), \quad (26)$$

où $\mathcal{C}(M)$ est la courbure moyenne en M telle que définie en éq. (17). Cette loi induit une surpression à l'intérieure des gouttes sphériques, dont la courbure est constante est égale à $1/(2R)$, avec R le rayon de la sphère. La surpression est donc d'autant plus grande que la goutte est petite. Pour une goutte de rayon de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, comme dans les aérosols, la différence de pression est de l'ordre de 1 bar, donc de l'ordre de la pression atmosphérique. Dans une bulle de savon, dont le rayon est typiquement de l'ordre de 1 cm, la surpression atteint 10 Pa.

On peut observer cette différence de pression expérimentalement grâce au mûrissement d'Ostwald : si l'on connecte par un tuyau deux bulles de tailles différentes, la petite se vide dans la grande (fig. 7). C'est du fait de ce mécanisme que, dans une émulsion d'huile dans de l'eau, les petites gouttes disparaissent au profit des grandes, jusqu'à stabilisation en deux phases séparées (comme dans l'exemple introductif de la fig. 1).

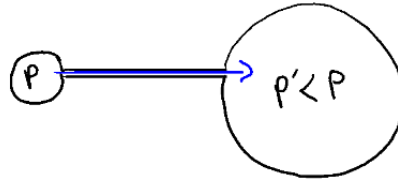


Fig. 7 [Description.]

2.3 Loi de Young-Dupré - notion de mouillage

Le second enseignement du raisonnement de la sec. 2.1 est l'équilibre de la ligne triple, donné par la **loi de Young-Dupré**

$$\gamma_{lg} \cos(\theta) = \gamma_{sg} - \gamma_{ls}. \quad (27)$$

Elle décrit la manière dont une goutte de liquide s'étale à la surface d'un substrat solide et résulte de la compétition entre les affinités mutuelles entre les différentes phases. L'étude de cet étalement est appelé le **mouillage**. Le paramètre permettant la description du mouillage est le paramètre d'étalement

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}, \quad (28)$$

qui caractérise la différence des énergies de surface du substrat lorsqu'il est sec et mouillé (c'est-à-dire en cas d'absence ou de présence du liquide). Avec la loi de Young-Dupré (27), le paramètre d'étalement peut être exprimé en terme de l'angle de contact θ de la ligne triple (fig. 8) :

$$S = \gamma_{lg} (\cos(\theta) - 1). \quad (29)$$

On distingue alors trois cas.

- (i) Si $S > 0$, la présence du liquide est favorable : le substrat préfère avoir une interface avec le liquide qu'avec le gaz. L'angle de contact est alors mal défini : la ligne triple est instable, le liquide s'étale totalement sur le solide (fig. 8). Le mouillage est total.
- (ii) Si $-2\gamma_{lg} < S < 0$, la présence du liquide est défavorable. La goutte ne s'étale pas, elle forme une calotte sphérique sur le substrat avec un angle de contact θ (fig. 8). Le mouillage n'est que partiel.
- (iii) Si $S < -2\gamma_{lg}$, l'angle de mouillage est une nouvelle fois mal défini ($\cos(\theta) < -1$) : le liquide ne s'étale pas et forme une goutte qui ne repose sur le solide qu'en un point (fig. 8). L'interface est alors non mouillante.

Remarque

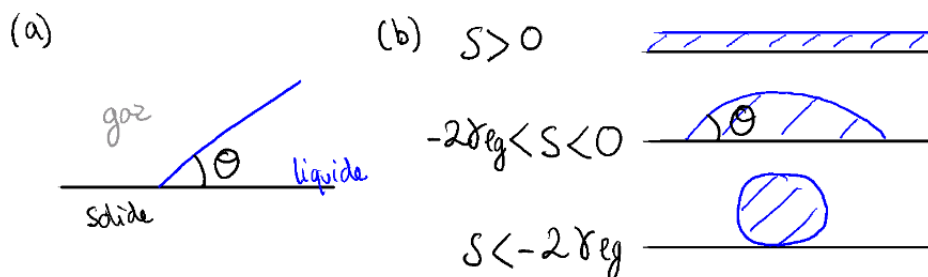


Fig. 8 [Description.]

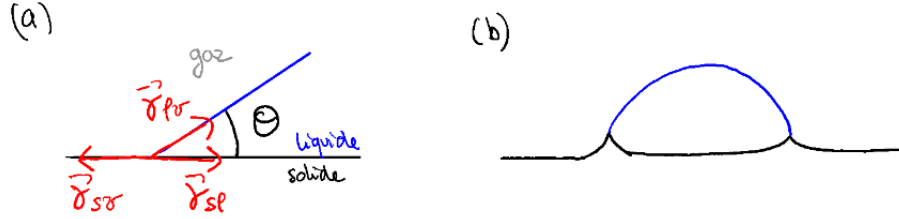


Fig. 9 [Description.]

On peut également obtenir la loi de Young-Dupré en étudiant l'équilibre des forces capillaires s'exerçant sur la ligne triple (fig. 9). La projection de ces forces sur le plan du substrat donne exactement l'éq. (27). La résultante des forces selon la verticale est équilibrée par des forces élastiques dans le substrat, qui induit une déformation du substrat (fig. 9). La déformation est négligeable si le substrat est rigide, mais peut être significative

3 Compétition entre gravité et capillarité

3.1 Nombre de Bond

Les effets capillaires sont prépondérants aux petites échelles de longueur (fortes courbures). Pour des effets de grande taille, ils sont masqués par les forces volumiques, comme la gravité. Afin d'estimer l'échelle de longueur à laquelle se passe cette transition, déterminons de ordres de grandeur des pressions capillaire et hydrostatique. Pour un fluide de masse volumique ρ et de longueur caractéristique L , la pression hydrostatique est

$$P_g = \rho g L, \quad (30)$$

avec g l'accélération du champ de pesanteur terrestre. La pression capillaire peut elle être évaluée grâce à la loi de Laplace (26) :

$$P_c = \frac{\gamma}{L}. \quad (31)$$

On peut comparer ces effets grâce au nombre sans dimension

$$\text{Bo} = \frac{P_g}{P_c} = \frac{\rho g L^2}{\gamma}, \quad (32)$$

appelé le **nombre de Bond**.

- Si $\text{Bo} < 1$, les effets de capillarité sont prépondérants. Le liquide est comme en apesanteur et la pesanteur peut être négligée.
- Si $\text{Bo} > 1$, les effets de gravité sont prépondérants,

La taille critique

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (33)$$

pour laquelle les deux effets sont comparable est appelée la **longueur capillaire**. On peut alors comparer ℓ_c aux longueurs caractéristiques du système.

- Si $L < \ell_c$, les effets capillaires dominant.
- Si $L > \ell_c$, les effets de pesanteur dominant.

Pour l'eau, $\ell_c = 2,7$ mm. Pour le mercure, $\ell_c = 1,8$ mm.

3.2 Ascension capillaire – Loi de Jurin

Lorsqu'un tube capillaire (c'est-à-dire de faible diamètre, tel que le nombre de Bond est faible) est plongé dans un liquide, on observe une déformation de la surface du liquide, et une ascension du ménisque dans le tube. Le liquide atteint des hauteurs d'autant plus hautes que le tube est fin.

Cette ascension n'est possible que si le tube et le liquide définissent une interface mouillante. Pour quantifier cette condition, il faut considérer le paramètre d'imprégnation

$$I = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}, \quad (34)$$

qui évalue la variation d'énergie de surface du fait de l'ascension du liquide (lors de laquelle l'interface gaz-solide est remplacée par une interface liquide-solide). Si $I > 0$, le système abaisse son énergie si la surface sèche à l'intérieur du tube est mouillée par le liquide, on observe l'ascension du liquide. Si $I < 0$, le mouillage est défavorable et on observe une descente capillaire (le niveau dans le tube est plus bas que dans le bain, cas du mercure). Avec la loi de Young-Dupré (27), on peut réécrire le paramètre d'imprégnation sous la forme (fig. 10)

$$I = \gamma_{lg} \cos(\theta), \quad (35)$$

avec θ l'angle du ménisque dans le tube. La condition d'imprégnation revient alors à une condition sur l'angle de mouillage : le mouillage est favorable si $\theta < \pi/2$.

Considérons un tube de rayon R , et notons h la hauteur atteinte par le liquide (fig. 10). Cette hauteur est mesurée entre la surface libre du liquide et le bas du ménisque. Plaçons nous dans la limite où $R < \ell_c$, le ménisque est en bonne approximation donné par une portion de sphère, dont le rayon de courbure est $R/\cos(\theta)$. En notant p_0 la pression de l'air environnant, la pression dans le fluide en un point A au niveau du ménisque est donnée par la loi de Laplace (26) :

$$p_A = p_0 - \gamma_{lg} \frac{2 \cos(\theta)}{R}, \quad (36)$$

où le signe $-$ vient du fait que le rayon de courbure est négatif du point de vue du liquide. L'origine de la différence de pression en A et un point B au niveau de la surface libre du liquide est hydrostatique :

$$p_A = p_B - \rho gh, \quad (37)$$

avec ρ la masse volumique du solide. La pression à la surface libre, et donc en B , est par définition p_0 .

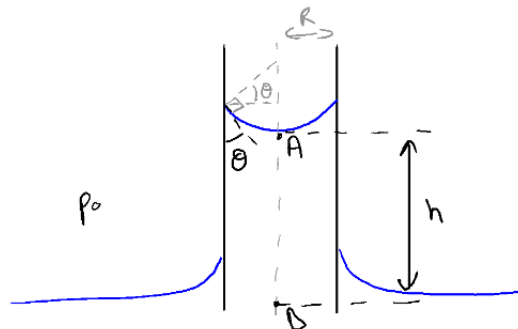


Fig. 10 [Description.]

On déduit donc des équations précédentes l'expression la hauteur d'ascension :

$$h = \frac{2\gamma_{lg} \cos(\theta)}{\rho g R}. \quad (38)$$

Cette expression est généralement appelée la **loi de Jurin**. On retrouve bien les observations expérimentales : plus le tube est fin plus le liquide monte haut. Pour de l'eau et un tube de diamètre $R = 0,5$ mm, la hauteur h est de l'ordre de 2 cm.

3.3 Étalement d'une goutte

$R \ll \ell_c$ Pour les gouttes de petite taille ($R \ll \ell_c$), seules les effets capillaires interviennent. La pression à l'intérieur de la goutte est constante est imposée par la loi de Laplace (26). La constance de la pression impose alors que la courbure de la goutte soit elle aussi constante. La goutte est donc une calotte sphérique, avec un angle θ de raccordement au contact du substrat. Cet angle est déterminé par la loi de Young-Dupré (27) (fig. 11).

$R \gg \ell_c$ Pour les gouttes de grande taille ($R \gg \ell_c$), les effets gravitationnels dominent et la goutte s'aplatit. Elle prend une forme de galette, de hauteur quasi constante e et de largeur R (fig. 11).

L'épaisseur e de la goutte résulte de l'équilibre thermodynamique des interfaces. Comme nous l'avons fait dans la sec. 2.1, déterminons cette position d'équilibre en considérant une variation de la surface d'étalement à volume V constant. Cette variation de surface va déplacer le centre de gravité de la goutte, la variation d'énergie est donc

$$dE = \gamma_{lg} d\Sigma_{lg} + \gamma_{ls} d\Sigma_{ls} + \gamma_{sg} d\Sigma_{sg} + \frac{\rho V g}{2} de, \quad (39)$$

où le dernier terme exprime la variation d'énergie potentielle de la goutte (la facteur 1/2 vient du fait que pour une variation d'épaisseur de , le barycentre bouge de $de/2$). Dans l'hypothèse $R \gg \ell_c$, le volume du ménisque est négligeable, donc le volume de la goutte est $V = \pi R^2 e$, et la surface des interfaces est $\Sigma_{lg} = \Sigma_{sl} = \pi R^2$. Une variation du rayon de dR induit une variation $d\Sigma_{lg} = d\Sigma_{sl} = -d\Sigma_{sg} = 2\pi R dR$, d'où

$$dE = (\gamma_{lg} + \gamma_{ls} - \gamma_{sg}) 2\pi R dR + \frac{\rho \pi R^2 e g}{2} de. \quad (40)$$

Enfin, la variation se faisant à volume constant, $2dR/R = -de/e$, donc

$$dE = \pi R^2 \left(\frac{\gamma_{lg} (\cos(\theta) - 1)}{e} + \frac{\rho e g}{2} \right) de, \quad (41)$$

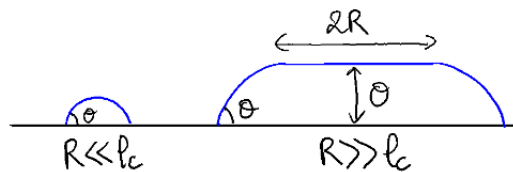


Fig. 11 [Description.]

où l'on a utilisé la loi de Young-Dupré (27). L'équilibre de la goutte impose donc

$$e = \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}}{\rho g}} \sqrt{1 - \cos(\theta)} = 2\ell_c \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (42)$$

Ainsi, l'épaisseur tend vers 0 pour un mouillage total ($\theta = 0$) : on retrouve bien qu'un film très mince se forme.

4 Ondes gravito-capillaires

4.1 Propagation des ondes

Position du problème Considérons une hauteur h_0 de liquide, en contact avec une atmosphère de pression p_0 et reposant sur un fond plat de norme \mathbf{e}_z . On s'intéresse à la formation d'ondes à la surface libre du liquide, et à leur propagation dans une direction \mathbf{e}_x orthogonale à \mathbf{e}_z . Le fluide est supposé infini dans la direction \mathbf{e}_y complétant \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_z , et on s'intéresse aux ondes dans le plan (Oxz) seulement (fig. 12).

La formation des ondes en surface va induire une déformation de la surface libre du liquide. Ces ondes résultent donc du couplage entre l'inertie du fluide et plusieurs effets de rappel : la pesanteur, qui s'oppose à l'élévation du centre de gravité des particules fluides, et la tension de surface, qui contre la d'une courbure de l'interface eau-gaz, pour minimiser son aire. Nous allons étudier ces couplages par une étude hydrodynamique, en faisant les hypothèses suivantes, sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

- (i) L'écoulement est supposé incompressible. Le liquide a alors une masse volumique ρ constante.
- (ii) L'écoulement est supposé parfait : on néglige la dissipation visqueuse.
- (iii) Le fluide, initialement au repos, subi une faible perturbation. Sa vitesse \mathbf{v} est suffisamment faible pour que l'on se restreigne aux termes linéaires en $|\mathbf{v}|$.
- (iv) L'amplitude des oscillations est faible. En notant $h(x, t) = h_0 + \xi(x, t)$ la hauteur du fluide à l'abscisse x et au temps t , cela revient à supposer $|\xi| \ll h_0$.

L'écoulement étant parfait, on peut montrer que la vorticité $\nabla \wedge \mathbf{v}$ est conservée³. Le fluide étant initialement au repos, l'écoulement est irrotationnel, $\nabla \wedge \mathbf{v} = \mathbf{0}$, et la vitesse dérive d'un potentiel :

$$\mathbf{v}(x, z, t) = \nabla \phi(x, z, t). \quad (43)$$

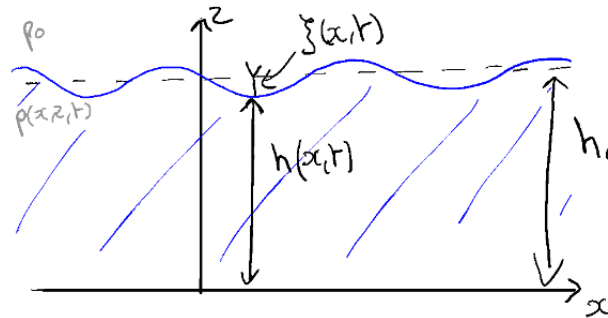


Fig. 12 [Description.]

3. Ce résultat découle du théorème de Kelvin.

L'écoulement étant de plus incompressible, $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, le potentiel des vitesses est solution de l'équation de Laplace :

$$\Delta \phi(x, z, t) = 0. \quad (44)$$

Conditions aux limites La résolution de cette équation dépend fortement des conditions aux limites. Elles sont ici de plusieurs natures.

- La présence d'un fond impose que la composante verticale de la vitesse s'annule en $z = 0$, d'où

$$v_z(x, 0, t) = \frac{\partial \phi}{\partial z}(x, 0, t) = 0. \quad (45)$$

- La déformation de la surface libre induit une courbure de l'interface entre le liquide et le gaz environnant. Il existe donc une discontinuité de la pression à la surface libre, due à la loi de Laplace (26) :

$$p(x, h_0 + \xi(x, t), t) = p_0 + \gamma_{lg} \mathcal{C}(x, t). \quad (46)$$

Dans l'hypothèse (iv) des faibles amplitudes, nous considérerons la relation au premier ordre,

$$p(x, h_0, t) = p_0 - \gamma_{lg} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}(x, t), \quad (47)$$

avec la courbure de l'interface $\mathcal{C}(x, t) \simeq -\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}(x, t)$.

- La vitesse de la composante de la vitesse normale à l'interface en $z = h(x, t)$ coïncide avec la vitesse de l'interface. Nous assimilerons cette normale à \mathbf{e}_z dans l'hypothèse d'oscillations de faibles amplitudes, donc

$$v_z(x, h_0 + \xi(x, t), t) = \frac{\partial h}{\partial t}(x, t) \implies \frac{\partial \phi}{\partial z}(x, h_0 + \xi(x, t), t) = \frac{\partial \xi}{\partial t}(x, t). \quad (48)$$

Au premier ordre en les fluctuations, on obtient

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, h_0, t) = \frac{\partial \xi}{\partial t}(x, t). \quad (49)$$

Ces conditions aux limites couplent les variations de hauteur de l'interface ξ et du potentiel des vitesses ϕ à la pression p dans le liquide. Ces grandeurs sont de plus couplées par l'écoulement, qui suit l'équation d'Euler (au premier ordre en les fluctuations avec l'hypothèse (iii))

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \rho \mathbf{g}. \quad (50)$$

Comme la vitesse dérive d'un potentiel, on peut intégrer cette équation pour obtenir la relation de Bernoulli

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}(x, z, t) + gz + \frac{p(x, z, t)}{\rho} = K, \quad (51)$$

où K une constante⁴. Une fois évaluée en la surface libre $z = h_0 + \xi(t)$, on peut remplacer l'expression

4. En toute généralités K peut être une fonction du temps, mais cette dépendance temporelle peut toujours être absorbée dans une redéfinition de ϕ .

de la pression dans le fluide grâce à l'éq. (46), pour obtenir au premier ordre en les fluctuations :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}(x, h_0, t) - \frac{\gamma g}{\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}(x, t) + g\xi(t) + gh_0 + \frac{p_0}{\rho} = K. \quad (52)$$

Les oscillations à l'interface sont donc contraintes pour les équations de couplage (45), (49) et (52), d'où le système couplé pour ϕ et ξ

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, 0, t) = 0, \quad (53a)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, h_0, t) = \frac{\partial \xi}{\partial t}(x, t) \quad (53b)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}(x, h_0, t) - \frac{\gamma g}{\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}(x, t) + g\xi(t) + gh_0 + \frac{p_0}{\rho} = K. \quad (53c)$$

On peut exprimer ces conditions en terme des variations de ϕ seulement, en dérivant l'éq. (53b) par rapport au temps t et en utilisant l'éq. (53c) pour exprimer la vitesse de l'interface en terme de la vitesse du fluide :

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, 0, t) = 0, \quad (54a)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(x, h_0, t) - \frac{\gamma g}{\rho} \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^2 \partial z}(x, t) + g \frac{\partial \phi}{\partial z}(x, h_0, t) = 0. \quad (54b)$$

Recherche de solutions L'éq. (54) donne les conditions aux limites que doivent satisfaire le potentiel des vitesses ϕ en tant que solution de l'équation de Laplace (44). Attachons-nous maintenant à trouver une solution de ce système. On cherche une solution se propageant selon x , et au vu des conditions aux limite on s'attend à ce que l'onde soit stationnaire selon z . Considérons donc l'*Ansatz* suivant

$$\phi(x, z, t) = Z(z) e^{i(\omega t - kx)}. \quad (55)$$

Une fois injecté dans l'éq. (44), on obtient que Z doit satisfaire l'équation

$$Z''(z) - k^2 Z(z) = 0, \quad (56)$$

d'où l'existence de deux constantes A et B telles que

$$Z(z) = A \cosh(kz) + B \sinh(kz) \implies \phi(x, z, t) = \left(A \cosh(kz) + B \sinh(kz) \right) e^{i(\omega t - kx)}. \quad (57)$$

Les constantes A , B , k et ω sont alors contraintes par les conditions aux limites (54) :

$$\begin{aligned} Z'(0) &= 0, \\ -\omega^2 Z(h_0) + \left(k^2 \frac{\gamma g}{\rho} + g \right) Z'(h_0) &= 0. \end{aligned} \quad (58)$$

La première ligne contraint $A = 0$, et la seconde donne la relation de dispersion

$$\omega^2 = kg \left(1 + k^2 \ell_c^2 \right) \tanh(kh_0), \quad (59)$$

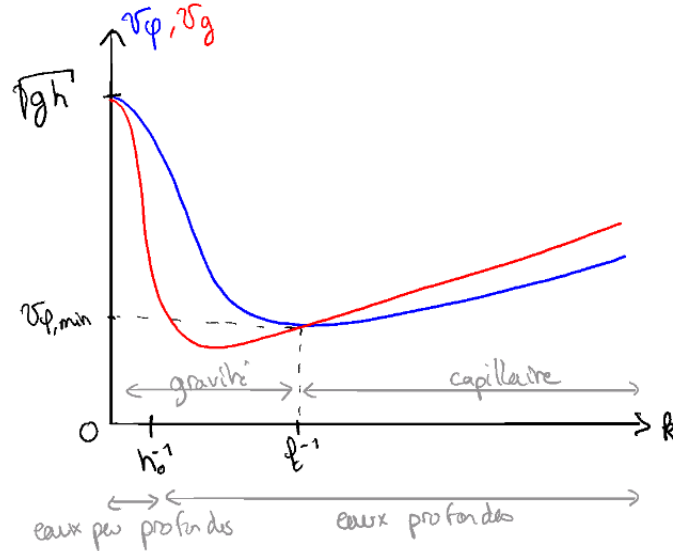


Fig. 13 [Description. A priori $h > \ell_c$, intéressant de voir le cas inverse?]

où l'on a utilisé la longueur capillaire (33). La solution est donc de la forme

$$\phi(x, z, t) = A \cosh(kz) e^{i(\omega(k)t - kx)}, \quad (60)$$

et décrit la propagation des **ondes gravito-capillaires** dues à la déformation de sa surface libre. Cette propagation est dispersive, comme le montre la relation de dispersion (59).

Remarque

La dispersion n'est pas due au milieu, mais aux conditions aux limites, de manière analogue à la dispersion dans les guides d'onde.

4.2 Régimes de dispersion

La relation de dispersion (59) étant réelle, il n'y a pas d'absorption, mais elle n'est pas linéaire, la propagation est donc dispersive. La vitesse de phase

$$v_\varphi(k) = \frac{\omega(k)}{k} = \sqrt{g \left(\frac{1}{k} + k \ell_c^2 \right) \tanh(kh_0)} \quad (61)$$

est représentée en fig. 13. On peut distinguer plusieurs régimes.

Eaux profondes : $kh_0 \gg 1$ Si $kh_0 \gg 1$, i.e. $\lambda \ll h_0$, on peut approximer le facteur $\tanh(kh_0)$ à 1⁵. On obtient la vitesse de phase

$$v_\varphi(k) \simeq \sqrt{g \left(\frac{1}{k} + k \ell_c^2 \right)}. \quad (62)$$

Elle n'est pas monotone : elle atteint une valeur minimale en $k = \ell_c^{-1}$, où elle vaut $v_{\varphi,\min} \simeq \sqrt{2g\ell_c}$. On distingue donc deux zones différentes.

5. Comme la fonction \tanh tend très rapidement vers 1 ($\tanh(1) \simeq 0,762$, $\tanh(2) \simeq 0,964$, $\tanh(3) \simeq 0,995$), cette condition n'est pas très restrictive : k de l'ordre de $3h_0^{-1}$ suffit.

- Si $k \ll \ell_c^{-1}$, donc pour $\lambda \gg \ell_c$, les ondes sont dominées par les effets de gravitation. On parle d'**ondes de gravité**, et le premier terme sous la racine domine :

$$v_\varphi(k) \simeq \sqrt{\frac{g}{k}}. \quad (63)$$

La vitesse de phase est alors une fonction décroissante de k : les ondes de grande longueur d'onde se déplace plus rapidement que celles de faible longueur d'onde. La propagation est dispersive, dans un régime de dispersion normale. La vitesse de groupe est ainsi inférieure à la vitesse de phase :

$$v_g(k) \simeq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g}{k}} < v_\varphi(k). \quad (64)$$

C'est le régime typique des vagues en haute-mer : on parle de houle.

- Si $k \gg \ell_c^{-1}$, donc pour $\lambda \ll \ell_c$, les ondes sont dominées par les effets de capillarité. On parle d'**ondes de capillarité**, et le deuxième terme sous la racine domine :

$$v_\varphi(k) \simeq \ell_c \sqrt{gk}. \quad (65)$$

La propagation est toujours dispersive, mais la vitesse de phase est cette fois une fonction croissante de k : les ondes de faible longueur d'onde se déplace plus rapidement que celles de grande longueur d'onde. Le régime de dispersion est anormal, v_g est supérieure à v_φ :

$$v_g(k) \simeq \frac{3}{2} \ell_c \sqrt{gk} > v_\varphi(k). \quad (66)$$

Pour l'eau, la vitesse de phase minimale est de l'ordre de $23 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette vitesse donne la vitesse minimale nécessaire pour qu'un objet à la surface de l'eau génère à son passage un sillage d'ondes de surface. Un objet allant plus doucement va générer des ondes, mais celles-ci restent localisées autour de l'objet.

Eaux peu profondes : $kh_0 \ll 1$ Si $kh_0 \ll 1$, i.e. $\lambda \gg h_0$, on peut linéariser le facteur $\tanh(kh_0) \simeq kh_0$ et approximer la vitesse de phase à

$$v_\varphi(k) \simeq \sqrt{gh_0 \left(1 + k^2 \ell_c^2\right)}. \quad (67)$$

Le cas où $k\ell_c \gg 1$ pour les ondes en eaux peu profondes n'est pas très physique : il faudrait alors que la profondeur de l'eau h_0 soit très faible devant la longueur capillaire ℓ_c , qui est de l'ordre de 1 mm. Pour $k\ell_c \ll 1$, c'est-à-dire $\lambda \gg \ell_c$, la vitesse de phase ne dépend plus de k :

$$v_\varphi \simeq \sqrt{gh_0}. \quad (68)$$

La propagation n'est pas dispersive. La vitesse des ondes est alors contrôlée par la profondeur h_0 de la couche de liquide : la propagation des ondes est d'autant plus rapide que la couche est profonde. Ce phénomène est à l'origine du déferlement des vagues à l'approche des rivages. La hauteur d'eau diminue, l'arrière du front d'onde va alors plus vite que l'avant et crée le déferlement. https://perso.ens-lyon.fr/nicolas.barros/agreg/LP/Ondes/Ondes%20surface/TD_vagues.pdf

4.3 Discussion des hypothèses

- Les effets non-linéaires dus au terme d'advection $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ sont négligeables dans la limite où $|\mathbf{v}| \ll v_\varphi$.
- Nous avons supposé que l'amplitude des oscillations est faible par rapport à la hauteur h_0 . Pour tester la validité de cette hypothèse, il faut déterminer $\xi(x, t)$. On peut pour cela calculer la vitesse v_z du fluide selon la verticale à partir du potentiel des vitesses (60), puis intégrer pour obtenir les variations de hauteur. On obtient

$$\xi(x, t) = -i \frac{Ak}{\omega} \sinh(kh_0) e^{i(kx - \omega t)}. \quad (69)$$

L'hypothèse est donc valable si $Ak/\omega \ll h_0$.

- Les effets visqueux sont en bonne approximation négligeables si $\omega/k^2 \gg \nu$, avec ν la viscosité cinématique du fluide. L'approximation est valable aux grandes fréquences et faibles longueur d'onde. On peut étudier cette condition plus en détails pour chacun des régimes précédents, et montrer qu'elle est satisfaite.

5 Effet Marangony