

# LP10 - Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

Maria Ubero Gonzalez

December 2018

## Pré-requis

- Thermodynamique
- Mécanique des fluides

## Introduction

Dans la vie quotidienne, on observe souvent des phénomènes qui font intervenir des frontières entre des liquides et des gaz comme l'eau et l'air dans une bulle de savon, ou entre des solides et des liquides comme l'eau et le verre sur un pare brise. De nombreuses expériences ne peuvent pas trouver d'explication avec les lois "habituelles".

- Par exemple, pourquoi est-ce qu'une bulle de savon est stable? qu'est ce qu'il se passe à l'interface? pourquoi elle a une forme sphérique?
- pourquoi les gouttes restent collées sur le pare brise? comment peut-on faire pour limiter la présence de gouttes sur notre pare brise?
- pourquoi les gouttes de mercure ont une forme différente en fonction de leur taille?
- pourquoi l'eau peut monter dans un tube? pourquoi l'interface n'est pas plane? pourquoi les hauteurs sont différentes?

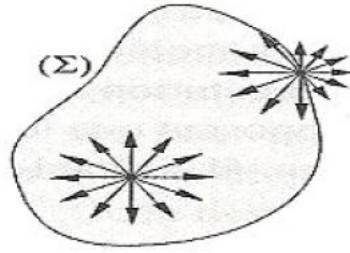
Tout au long de cette leçon je vais essayer de répondre à ces questions. Pour comprendre ces phénomènes il est indispensable d'expliquer le concept de tension superficielle.

## 1 Tension de surface

### 1.1 Interprétation microscopique

La tension superficielle est associée à l'énergie de cohésion interne qui s'exercent entre les molécules d'un fluide : interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène (dans l'eau par exemple), liaisons ioniques, liaisons métalliques (dans les métaux comme le mercure).

Dans le cas d'un fluide en volume, les interactions exercées par chaque molécule se compensent à l'intérieur du fluide. Par contre, les molécules qui sont à la surface ne peuvent interagir qu'avec leurs voisines latérales et inférieures.



Ainsi, à la surface, les énergies de cohésion ne s'équilibrent pas symétriquement comme à l'intérieur du liquide. La tension superficielle est la manifestation de cette dissymétrie.

Si  $U$  est l'énergie de cohésion par molécule, une molécule à la surface perd en gros  $\frac{1}{2}U$ . Si  $a$  est la dimension moléculaire et  $a^2$  la surface exposée par molécule, la tension de surface mesure directement ce défaut d'énergie par unité de surface  $\gamma \sim \frac{U}{2a^2}$ . Plus les interactions sont fortes, plus la tension superficielle est grande.

Pour la plupart des huiles où les interactions sont de type Van der Waals, on a  $U \sim kT$ , l'agitation thermique. A  $25^\circ C$ ,  $kT$  vaut  $\frac{1}{40}eV$ , ce qui donne  $\gamma \sim 20mJ/m^2$ . Pour l'eau, à cause des liaisons hydrogène,  $\gamma$  est plus grand ( $\gamma \sim 72mJ/m^2$ ). Pour le mercure, qui est un métal liquide très cohésif,  $U \sim 1eV$  et  $\gamma \sim 500mJ/m^2$ .

Comme nous venons de voir, l'énergie de cohésion d'une molécule dépend de sa température; plus la température est grande, plus son énergie sera importante et plus la tension superficielle sera petite. Pour des variations de température modérées, on peut écrire

$$\gamma(T) = \gamma(T_0)[1 - b(T - T_0)] \quad (1)$$

où  $b$  est un coefficient valant entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1} K^{-1}$ .

Corps	$\gamma(mN.m^{-1})$
Eau 293 K	73
Eau 323 K	68
Eau savonneuse 293 K	25
Glycérine 290 K	65
Mercure 291 K	500

## 1.2 Interprétation macroscopique

**Manip qualitative :** Plongeons un contour métallique dans de l'eau savonneuse puis retirons le. Il se forme alors une membrane liquide plane qui s'appuie sur le contour. .

Le fluide exerce une réaction  $F_\gamma$  sur le fil : force de tension superficielle. Elle tend à réduire l'aire de l'interface. La force de tension superficielle qui s'exerce sur un élément  $dl$  du fil est :

- tangente à l'interface
- perpendiculaire à l'élément de longueur sur lequel elle s'exerce
- proportionnelle à  $dl$

Ainsi, la force de tension de surface totale (il y a en fait deux interfaces, entre le fluide et l'air au-dessus, et entre le fluide et l'air en-dessous) exercé sur le coté tendu par le film de savon s'écrit :

$$\vec{F}_\gamma = -2(\gamma L_0)\vec{e}_r \quad (2)$$

Où  $\gamma$  est le coefficient de tension superficielle est s'exprime en  $N.m^{-1}$ .

Nous pouvons également définir la tension superficielle d'un point de vue thermodynamique.

### Définition thermodynamique

Pour augmenter l'aire de l'interface, il faut exercer une certaine force  $F_{op} = -F_\gamma$ . On a fourni de l'énergie sous forme de travail au fluide :

$$\delta W = -\vec{F}_\gamma \cdot d\vec{r} = \gamma 2L_0 dl = \gamma dA \quad (3)$$

En dimension, le coefficient de tension superficielle correspond à une énergie par unité de surface.

Pour un corps pur de volume  $V$ , l'énergie interne  $U$  est une fonction des variables  $S$  et  $V$ . Une interface est un volume dont l'une des dimensions spatiales est faible devant les deux autres :  $V = A\epsilon$  où  $\epsilon$  est négligeable. Ainsi,  $U = U(S, A)$ . Pour une transformation quelconque :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_A dS + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_S dA = TdS + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_S dA \quad (4)$$

Le premier principe implique :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \gamma dA = TdS + \gamma dA \quad (5)$$

pour une transformation reversible. De sorte que

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_S \quad (6)$$

En introduisant l'énergie libre  $F = U - TS$  on obtient

$$dF = -SdT + \gamma dA \quad (7)$$

Si la transformation s'effectue à température constante,

$$dF = \gamma dA \quad (8)$$

Pour une interface homogène,  $\gamma dA = d(\gamma A)$ , d'où

$$F = \gamma A \quad (9)$$

à une constante d'intégration près.

Le travail des forces de tension superficielle s'écrit  $\delta W_i = -dE_p = -\delta W = -\gamma dA$  donc  $E_p = \gamma A$  où  $E_p$  est une énergie potentielle. Cela implique que  $F = E_p$ . L'énergie libre s'identifie à l'énergie potentielle des forces de tension superficielle.

Une structure stable par rapport à ces forces est donc une structure pour laquelle la surface est minimale. Pour un volume donné, une sphère donne une enveloppe de surface minimale.

Maintenant que nous avons défini physiquement ce qu'est la tension superficielle, nous allons étudier ce qu'il se passe à l'interface entre deux fluides.

## 2 Interface entre deux fluides

La tension superficielle est à l'origine de la surpression à l'intérieur des gouttes et des bulles.

### 2.1 Loi de Laplace

Prenons l'exemple d'une goutte d'huile(1) dans l'eau(2). Pour abaisser son énergie superficielle, la goutte est sphérique, de rayon  $R$ . On peut utiliser deux méthodes :

#### Méthode des déplacements virtuels :

Si on déplace l'interface huile-eau de  $dR$ , le travail des forces de pression et capillaire s'écrit :

$$\delta W = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma_{12} dA \quad (10)$$

où  $dV_1 = 4\pi R^2 dR = -dV_2$  et  $dA = 8\pi R dR$  sont respectivement l'augmentation de volume et de surface de la goutte. La condition d'équilibre mécanique s'écrit  $\delta W = 0$ , c'est à dire :

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{2\gamma_{12}}{R} \quad (11)$$

La pression est donc d'autant plus grande que la goutte est petite. On peut vérifier cette propriété avec des bulles de savon. En connectant deux bulles, on constate que la petite se vide dans la grande. Dans une émulsion d'huile dans l'eau, les petites gouttes disparaissent au profit des grandes à cause de cet excès de pression, qui les rend thermodynamiquement plus instables (mûrissement d'Ostwald).

#### Thermodynamiquement 1. Energie libre

Système découpé en trois éléments :

- Fluide 1 à l'intérieur de la goutte de volume  $V_1$
- Fluide 2 extérieur de volume  $V_2$
- Interface de surface  $A$  entre les deux fluides

L'énergie libre totale  $F = F_1 + F_2 + F_{int}$ . La température est supposée constante et le volume total est conservé. A l'équilibre  $dF = 0 = dF_1 + dF_2 + dF_{int}$ .

$$F = U - TS \quad (12)$$

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (13)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (14)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (15)$$

Donc :

$$dF_1 = -p_1 dV_1 \quad (16)$$

$$dF_2 = -p_2 dV_2 \quad (17)$$

$$dF_{int} = \gamma_{12} dA \quad (18)$$

Pour un accroissement  $dR$  du rayon de la bulle, comme  $dV_1 + dV_2 = 0$  et  $dV_1 = 4\pi R^2 dR$ , et comme  $A = 4\pi R^2$  d'où  $dA = 8\pi R dR$ , on a

$$(p_2 - p_1)4\pi R^2 dR + \gamma_{12}8\pi R dR = 0 \quad (19)$$

On obtient la loi de Laplace pour une interface sphérique:

$$p_1 - p_2 = 2 \frac{\gamma_{12}}{R} \quad (20)$$

### Thermodynamiquement 2 : Enthalpie libre externe

Nous considérons une bulle de savon et cherchons son équilibre dans l'atmosphère. Thermostat à  $T_0$  et réservoir de volume à la pression  $p_0$ . Evaporation de la bulle négligeable. On néglige aussi les effets de la pesanteur.

Le système considéré est constitué de la bulle et l'air qu'elle renferme. Les paramètres extérieurs, qui resteront fixés regroupent  $T_0, p_0$ , la quantité d'eau qui forme la bulle et la quantité d'air qu'elle contient. L'énergie interne du système peut être écrite comme la somme des énergies internes de la bulle et de l'air intérieur; il en est le même pour l'entropie :

$$U = U_a + U_b \quad (21)$$

$$S = S_a + S_b \quad (22)$$

Comme  $T_0$  et  $p_0$  restent fixées, l'équilibre du système correspond au minimum de son enthalpie libre externe par rapport aux variables internes :

$$G^* = U - T_0 S + p_0 V \quad (23)$$

$$dU_a = T_a dS_a - p dV \quad (24)$$

$$dU_b = T_b dS_b + \gamma dA \quad (25)$$

On obtient alors :

$$dG^* = (T_a - T_0) dS_a + (T_b - T_0) dS_b + (p_0 - p) dV + dA \quad (26)$$

On peut définir  $dV$  et  $dA$  en sachant que  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  et  $A = 4\pi r^2$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (27)$$

$$dA = 8\pi r dr \quad (28)$$

On obtient alors :

$$dG^* = (T_a - T_0) dS_a + (T_b - T_0) dS_b + 4\pi r^2 (p_0 - p + \frac{4\gamma}{r}) dr \quad (29)$$

A l'équilibre :

$$T_a = T_0 \quad (30)$$

$$T_b = T_0 \quad (31)$$

$$p = p_0 + \frac{4\gamma}{r} \quad (32)$$

### Cas général

En un point d'une interface de forme quelconque :

$$p_1 - p_2 = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (33)$$

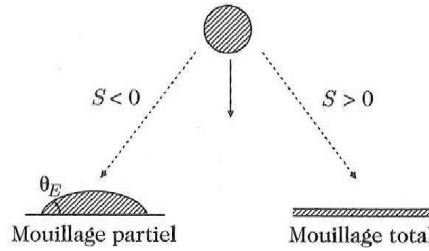
Dans cette expression  $p_1$  est la pression côté concave,  $p_2$  est la pression côté convexe et  $R$  et  $R'$  sont les rayons de courbure de la surface.  $C$  est la courbure moyenne locale en ce point.  $R$  et  $R'$  sont algébriques.  $R$  est positif si le centre du cercle est à l'intérieur du fluide et négatif dans le cas contraire.

Nous avons vu jusqu'ici les équations qui régissent les surfaces, nous allons nous intéresser maintenant aux phénomènes qui se déroulent dans ces interfaces.

## 3 Phénomènes interfaciaux

### 3.1 Mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide (ou liquide). Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur du verre très propre, on la voit s'étaler complètement. En revanche, sur une feuille de plastique, le liquide reste rassemblé en goutte.



Il y a donc deux régimes de mouillage représentés sur la figure. La grandeur qui les distingue est le paramètre d'étalement  $S$ , qui mesure la différence entre l'énergie de surface du substrat sec et mouillé (par unité de surface) :

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouille}^{substrat} \quad (34)$$

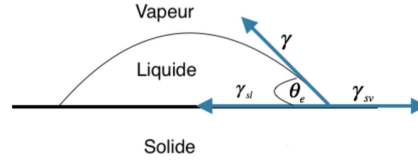
$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (35)$$

où  $\gamma_{sv}$  est la tension superficielle solide/air,  $\gamma_{sl}$  est la tension superficielle solide/liquide et  $\gamma$  est la tension superficielle liquide/air.

- Si  $S > 0$ , il y a mouillage total. Le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle, l'angle de contact est nul,  $\theta_E = 0$ .

- Si  $S < 0$ , il y a mouillage partiel. La goutte ne s'étale pas et forme à l'équilibre une calotte sphérique qui s'appuie sur le substrat en faisant un angle de contact  $\theta_E$ . On dira que le liquide est plutôt mouillant si  $\theta_E \leq \frac{\pi}{2}$ , et plutôt non mouillant si  $\theta_E > \frac{\pi}{2}$

L'angle de mouillage peut être obtenue en équilibrant les forces capillaires agissant sur la ligne de contact (encore appelée **ligne triple**) :



$$(\gamma \cos \theta_E + \gamma_{sl} - \gamma_{sv})dl = 0 \quad (36)$$

d'où la relation de **Young-Dupré** :

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (37)$$

On trouve alors :

$$S = \gamma(\cos \theta_E - 1) \quad (38)$$

On voit qu'on ne peut définir  $\theta_E$  que si le paramètre d'étalement est négatif.  $\theta_E$  est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant.

Dans le cas de notre pare brise, nous préférons avoir des gouttes non mouillantes qui pourront glisser et laisser le champ de vision libre. Par contre, si nous avons des gouttes mouillantes, celles ci risquent de rester accrochées et gêner le champ de vision.

Nous allons finalement étudier les phénomènes de capillarité.

### 3.2 Capillarité

Les liquides peuvent avoir des comportements très curieux : ils sont capables de vaincre la pesanteur pour établir un pont capillaire, s'élever sur un plan incliné ou monter dans un fin tube en verre, appelé tube capillaire.

En effet, quand un tube capillaire est plongé dans l'eau, les molécules d'eau sont plus attirées par le verre que par l'air. L'eau adhère aux surfaces du tube pour augmenter sa surface de contact avec le verre et diminuer sa surface de contact avec l'air, puis ses molécules sont attirées sur la partie de la surface du tube immédiatement au-delà, et par répétition de ce phénomène l'eau monte ainsi le long du tube, jusqu'à ce que la gravité qui s'exerce sur la colonne d'eau compense exactement l'effet d'attraction vers le haut.

Considérons un tube capillaire qui trempe dans l'eau. Au sommet de la colonne d'eau, un ménisque courbe se forme à l'équilibre. Pour un tube en verre plongé dans l'eau, le ménisque est une demi-sphère : le rayon du ménisque est donné par le rayon  $r$  du tube.

D'après la loi de Laplace, où  $P_0$  est la pression atmosphérique, la pression au point A vaut :

$$P_A = P_0 - \frac{2\gamma \cos \theta_E}{r} \quad (39)$$

Car  $R$  (rayon de courbature de la sphère) est égal à  $\frac{r}{\cos \theta_E}$ .

La pression au point B, situé à la verticale de A et au même niveau que la surface libre de l'eau, est la pression atmosphérique.

On applique la loi de l'hydrostatique entre les points B et A, en notant  $\rho_L$  la masse volumique du liquide :

$$P_B = P_0 = P_A + \rho_L g h = P_0 - \frac{2\gamma \cos \theta_E}{r} + \rho_L g h \quad (40)$$

Ce qui permet, après simplifications, d'en déduire la **loi de Jurin** donnant la hauteur d'ascension d'un liquide dans un tube capillaire :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta_E}{\rho_L g r} \quad (41)$$

Les effets de capillarité sont liés à la courbure des interfaces et sont importantes lorsqu'on s'intéresse à des petites échelles de longueur : plus le tube cylindrique est étroit, plus l'eau monte haut (comme on a vu dans la slide d'introduction). Cette relation décrit aussi bien la montée capillaire que la descente capillaire (le signe de  $h$  est celui de  $\cos \theta_E$ ). La hauteur croît continûment quand l'angle de contact décroît, et atteint son maximum pour  $\theta_E = 0$ .

On peut aussi définir la **longueur capillaire**  $l_c$  comme étant la longueur pour laquelle la gravité et les forces capillaires se compensent. On l'estime en comparant la pression de Laplace à la pression hydrostatique lorsque l'on plonge à une profondeur  $l_c$  dans un liquide de densité  $\rho$  soumis au champ de gravité terrestre  $g$  :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (42)$$

À des échelles de taille  $< l_c$  la gravité est négligeable (les effets capillaires sont dominants). Aux tailles  $> l_c$ , on entre dans des régimes dits de gravité.  $l_c$  est de l'ordre de  $2\text{mm}$  pour l'eau et le mercure.

Ce qui explique pourquoi les gouttes de mercure ont une forme différente en fonction de leur taille,

## Conclusion

Nous avons vu tout au long de cette leçon les développements physiques qui permettent de décrire les phénomènes interfaciaux. En effet ces derniers sont indispensables pour expliquer les expériences mises en jeu comme la capillarité, le mouillage et la stabilité d'une bulle de savon. Il est très important de comprendre ces phénomènes, par exemple, on veut pouvoir contrôler de façon efficace l'état de mouillage et de saleté d'un pare-brise lors d'une averse afin de préserver la sécurité du conducteur. De même, certains animaux utilisent les effets de tension superficielle pour se déplacer, comme le gecko qui peut marcher sur l'eau.



## Choses à voir

- tensioactifs
- **Instabilité de Rayleigh-Taylor** : Compétition entre les effets de la tension superficielle et ceux de la gravité. L'effet des forces de tension superficielle est de minimiser l'aire de l'interface entre deux fluides. Si une interface horizontale sépare deux fluides de densités différentes, le plus léger étant situé au-dessous. Une telle situation est gravitationnellement instable; en effet toute déformation de l'interface crée un déséquilibre de pression qui tend à l'amplifier. Cependant, les effets de tension superficielle, qui, eux, tendent à limiter les déformations de l'interface, pourront ramener cette dernière à l'équilibre. Ils seront d'autant plus importants que l'étendue de l'interface sera petite. Cette instabilité peut être aisément observée en prenant un fluide suffisamment visqueux pour ralentir la croissance de la déformation de l'interface et faciliter son observation.
- **Instabilité de Rayleigh-Plateau** Si on ouvre un robinet, on voit un jey d'eau se fragmenter en gouttelettes pour abaisser son énergie de surface.