

LP 05: Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

Mathias Péault

Sources: CR Maria Ubero, Mathieu Sarrat, Adrien Grolleau(Bordeaux)
– *Gouttes, bulles, perles et ondes* de Gennes, Pierre-Gilles de; Brochard-Wyart, Françoise; Quéré, David
– *Hydrodynamique Physique* de Guyon, Etienne; Hulin, Jean-Pierre; Petit, Luc

Pré-requis:

1. Thermodynamique: travail, 1er principe, énergie libre, enthalpie libre
2. Mécanique des fluides: hydrostatique
3. Électrostatique: forces de Van der Waals, liaisons hydrogènes, liaisons métalliques

Pour les docteurs, manip : Mesure d'un coefficient de tension de surface γ

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, entre deux liquides comme par exemple de l'eau et de l'huile et enfin entre des solides et des liquides comme l'eau et le verre sur un pare brise ou même certains animaux qui ont développé la faculté de se déplacer à la surface de l'eau. La compréhension de ces phénomènes nécessitent toutefois de soulever un nombre assez important de questions:

- Q1: Par exemple, pourquoi est-ce qu'une bulle de savon est stable? Que se passe-t-il à l'interface ? Pourquoi est-elle sphérique? [Pourquoi le whisky du Capitaine Haddock forme-t-il une bulle dans la fusée vers la Lune?]
- Q2: Pourquoi les gouttes restent collées sur le pare brise ? Comment faire pour s'assurer d'une bonne visibilité en limitant leur présence [surface hydrophobes]?
- Q3: Pourquoi les gouttes de mercure ont une forme différente en fonction de leur taille ?
- Q4: Comment expliquer le ménisque observé dans un tube vertical suffisamment étroit ? Pourquoi existe-t-il des ménisques différents ?
- Q5 : Comment expliquer que la punaise d'eau, certains geckos ou le lézard Jésus-Christ parviennent à marcher ou courir sur l'eau?

Le but de cette leçon est de permettre une compréhension élémentaire des phénomènes interfaciaux; de la stabilité des bulles aux propriétés hydrophobes des feuilles de lotus en passant par la forme des gouttes, et ainsi de répondre à ces questions introductives. Pour comprendre ces phénomènes, il est indispensable de faire intervenir le concept clé de tension de surface.

1 LA TENSION DE SURFACE OU TENSION DE SURFACE

Lorsque des corps en contact sont non miscibles, cela signifie qu'il existe à leur interface des forces qui empêchent les molécules de chacune des phases (solide, liquide ou gazeuse) de se mélanger sous l'action de l'agitation thermique. Ces forces sont appelées forces interfaciales ou forces de tension superficielle.

1.1 MISE EN ÉVIDENCE EXPÉRIMENTALE

Manip qualitative si possible : matériel: cadre + bain d'eau savonneuse + tige fine.

Placer la tige sur le cadre pour délimiter deux espaces. Plonger légèrement le cadre dans un bain d'eau savonneuse pour arracher une pellicule de fluide qui va se loger dans les deux espaces. Crever l'une des deux pellicules et observer la seconde attirer la tige mobile vers elle réduisant ainsi la surface du film savonneux.

Si pas le matériel: <https://www.youtube.com/watch?v=DZOB5GVAxJg>

Ndlr: On y reviendra plus tard mais on choisit de l'eau savonneuse car sa tension de surface est plus faible que l'eau : il est donc plus facile de générer et stabiliser une pellicule de grande taille si la tension de surface (liée à l'intensité de la force de rappel) est faible. Penser à le mentionner une fois le coefficient de tension de surface introduit.

1.2 INTERPRÉTATION MACROSCOPIQUE

DÉFINITION MÉCANIQUE

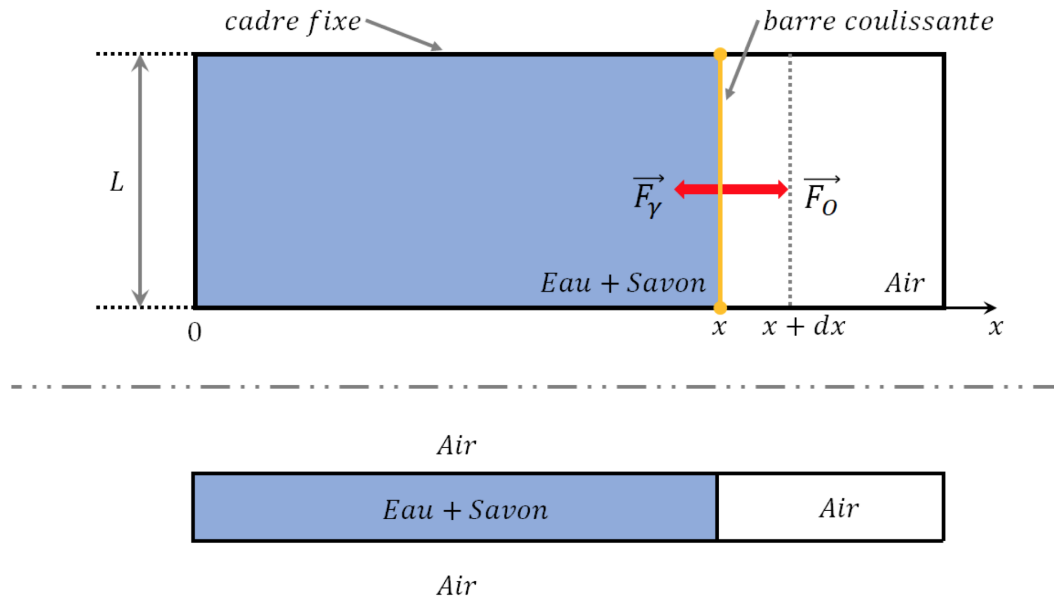


Figure 1: Schéma de l'expérience, vu du haut et vu de la tranche pour illustrer qu'il y a deux interfaces. La pellicule d'eau savonneuse délimitée par la barre mobile a une surface A (2interfaces!).

Lors de cette expérience, nous avons pu voir que le barreau tendait à se déplacer pour diminuer l'aire de la surface du film de savon. Essayons d'étudier cela plus en détail via la Figure 1. Sur ce schéma, \vec{F}_O représente la force exercée par un opérateur pour déplacer la barre mobile (notre système) de x en $x + dx$, et \vec{F}_γ représente la force exercée par le film de savon sur la barre, appliquée en son milieu, résultante des forces élémentaires appliquées en chaque point de la barre par le film de savon (chaque portion dL du film en contact avec une portion dL de la barre va venir exercer une force sur cette portion de barre). Cette force est tangente à l'interface, perpendiculaire à l'élément de longueur dL sur lequel elle s'exerce et proportionnelle à dL . Comme il existe deux interfaces, air-eau et eau-air, on trouve ainsi une force de tension de surface totale:

$$\vec{F}_\gamma = -2\gamma L \vec{e}_x \quad (1.1)$$

Apparaît alors ici le coefficient de proportionnalité, γ , qui est le coefficient de tension de surface et qui s'exprime en N.m^{-1} (du point de vue dimensionnel J.m^{-2} peut se révéler utile également). Ce coefficient est propre au fluide étudié. On donne quelques valeurs de γ pour une interface liquide/air (pour l'instant un peu balancée comme ça mais on va y revenir) :

Corps	γ (mN.m^{-1})
Eau pure 293 K	73
Eau pure 323 K	68
Eau savonneuse 293 K	25
Glycérine 290 K	65
Mercure 291 K	500
Étain fondu 532 K	526

Le cas de l'eau savonneuse est intéressant : le coefficient γ est divisé par 3 grâce à l'ajout de savon à température ambiante. Le savon est un tensioactif : sa présence à l'interface abaisse la tension de surface entre les fluides (on en reparlera plus tard).

DÉFINITION THERMODYNAMIQUE (MAINTENANT LE 21ÈME SIÈCLE)

Pour augmenter l'aire de l'interface, il a fallu exercer une certaine force, $\vec{F}_O = -\vec{F}_\gamma$. On a ainsi fourni, via cette force \vec{F}_O , de l'énergie sous forme de travail au fluide (pour une seule interface):

$$\boxed{\delta W_O = -\vec{F}_\gamma \cdot dx \vec{e}_x = \gamma L dx \equiv \gamma dA} \quad (1.2)$$

où dA représente l'aire balayée par la barre coulissante en x et $x+dx$. Du point de vue dimensionnel, le coefficient de tension de surface correspond à une **énergie par unité de surface**. Pour un corps pur de volume V , avec une interface A , l'énergie libre $F = U - TS$ est une fonction des variables température, T , volume, V et surface A . Ainsi, $F = F(T, V, A)$. Supposons une transformation réversible, la variation d'énergie libre du système s'écrit :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} dA = dU - TdS - SdT \quad (1.3)$$

Or, pour une transformation réversible, le Premier Principe implique :

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_O = \delta Q - PdV + \gamma dA = TdS - PdV + \gamma dA, \quad (1.4)$$

(remarquez que c'est pas le même signe encore entre les deux termes de pression!. γ agit comme "l'opposé d'une pression" à deux dimensions). On obtient alors

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA. \quad (1.5)$$

Si la transformation s'effectue à température constante,

$$dF = -PdV + \gamma dA. \quad (1.6)$$

On a donc:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (1.7)$$

Le travail **des forces de tension de surface** s'écrit $\delta W_\gamma = -\delta W_O = -\gamma dA \equiv -dE_p$, où E_p est une énergie potentielle. Cela implique $F = E_p$. L'énergie libre s'identifie à l'énergie potentielle des forces de tension de surface.

Une structure stable par rapport à ces forces est donc une structure pour laquelle la surface est minimale compte tenu des contraintes imposées au système (par exemple la gravité ou la pression). Ainsi, pour une bulle, la stabilité est atteinte pour une géométrie sphérique. [Photo du capitaine Haddock et de son whisky + commentaires (apesanteur), la sphère est la surface d'aire minimale pour un volume donné, [Q1 check](#)]

voir sinon https://www.youtube.com/watch?v=bKk_7NIKY3Y.

1.3 INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE

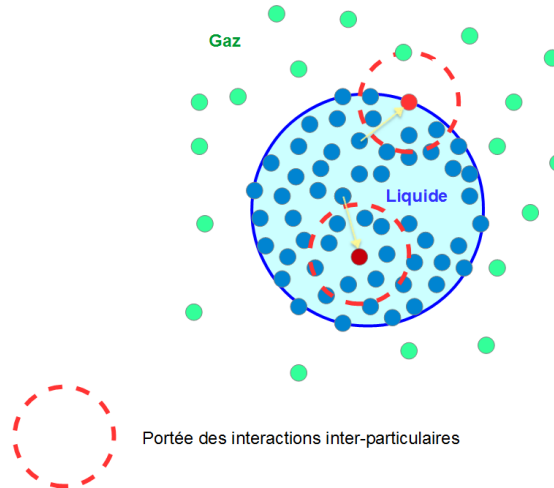
La tension de surface est associée à l'énergie de cohésion interne qui s'exerce entre les molécules d'un fluide: interactions électrostatiques de type interaction de Van der Waals, liaisons hydrogène (dans l'eau par exemple), liaisons métallique (comme pour le cas du mercure).

Une interaction de Van der Waals est une interaction attractive, à COURTE PORTÉE (se manifeste à l'interface), en $-\frac{C}{r^6}$ due à une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou molécules (ou molécule et cristal). Les forces sont dues à l'interaction entre dipôles permanents de molécules ou dipôles induits par l'interaction. On peut exprimer cette interaction via un développement multipolaire: on retrouve alors un terme caractérisant l'interaction électrostatique entre deux multipôles permanents (Keesom), un terme désignant l'interaction entre un multipôle et un multipôle induit (induction, Debye) et un terme représentant l'interaction électrostatique entre deux multipôles induits (dispersion, toujours présente, proportionnelle aux polarisabilités des deux fluides, London).

Prenons l'exemple d'un certain volume de liquide. Au coeur de ce fluide, les forces d'interaction exercées par chaque molécule sont globalement équilibrées par celles qu'exercent les molécules voisines. Cependant, cet équilibre disparaît à proximité d'une interface, les molécules ne pouvant interagir qu'avec les molécules de surface voisines ou avec les molécules de la couche inférieure. La tension de surface est la manifestation de cette asymétrie [C'est cette tension qui permet aux insectes d'eau et aux geckos de se déplacer sur l'eau. La première par une bonne répartition de son poids, le second grâce à ses pattes hydrophobes. Le lézard profite lui, en plus de la tension de surface, de sa course effrénée pour créer des bulles d'air sous son corps qui le maintiennent à la surface, [Q5 check \(on peut en parler plus loin si on veut\)](#)].

Soit U l'énergie de cohésion par molécule, que l'on peut voir comme la constante de Hamaker $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ sur un facteur numérique (avec ρ_1 et ρ_2 les densités numériques, constante tabulée pour les différents types de fluides ou solides étudiés et qui permet de remonter au facteur C de l'expression de l'interaction de Van der Waals), et a la dimension d'une molécule dans le liquide. On estime qu'une molécule située à la surface perd $\frac{1}{2}U$. Supposant une surface d'exposition de la molécule $\approx a^2$, la tension de surface mesure directement ce défaut d'énergie par unité de surface tel que $\gamma \sim \frac{U}{2a^2}$. Ainsi, plus les interactions sont fortes, plus la tension de surface est plus grande.

Pour la plupart des huiles où les interactions sont des type Van der Waals (Énergie: ~ 10 kJ/mol, portée: 3 à 5 Å), on a $U \sim kT$, à savoir de l'ordre de l'agitation thermique. On obtient alors



à 25°C, $kT \sim \frac{1}{40} eV$ soit $\gamma \sim 20$ mN/m. [Retour sur le tableau de toute à l'heure]. Pour l'eau [garder en tête qu'il y souvent du sel dans l'eau et donc interviennent aussi des interactions purement électrostatiques notamment dans les films, ce qui les rendent suffisamment épais grâce aux répulsions pour observer des irisations], du fait de la présence de liaisons hydrogène (Énergie: ~ 25 kJ/mol, portée: $2.5-3 \text{ \AA}$), γ est plus grand et c'est encore pour vrai pour le mercure qui est très cohésif et l'étain de part la présence de liaisons métalliques (Énergie: ~ 500 kJ/mol, portée: $0.5-1 \text{ \AA}$).

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

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) [1 - b(T - T_0)], \quad (1.8)$$

où b est un coefficient valant entre 10^{-2} et 10^{-1} K^{-1} . **La tension de surface diminue avec la température (énergie d'agitation plus grande, énergie en moins à fournir pour augmenter l'aire donc γ plus faible.** (revoir tableau de valeurs de γ).

Gibbs a proposé un modèle thermodynamique, permettant de définir l'interface. Il s'agit de considérer que le système est formé de trois parties : les deux milieux et l'interface. Toutes les variables thermodynamiques extensives caractérisant le système peuvent alors s'écrire en faisant apparaître un terme lié à l'interface. On peut ici montrer proprement l'évolution de γ d'un corps pur avec T en utilisant la relation de Gibbs-Duhem pour l'interface. En supposant un nombre de molécules constant, on peut écrire:

$$G_{int} = F_{int} - \gamma A = -S_{int}dT - A d\gamma = \sum_i \mu_i n_i = 0 \quad (1.9)$$

Soit:

$$0 = -S_{int}dT - A d\gamma \quad (1.10)$$

Et finalement:

$$\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{S_{int}}{A} \quad (1.11)$$

Or l'entropie de surface est une grandeur positive, ainsi γ décroît avec T ! L'entropie intervient car on a des fluctuations thermiques qui provoquent des fluctuations de l'interface qui est donc instable. À relier avec les effets de la gravité et la longueur capillaire voir III).

1.4 MANIP DOCTEUR: MESURE D'UN COEFFICIENT DE TENSION DE SURFACE

Méthode par arrachement de Lecomte de Noüy : mise au point par le biologiste français Lecomte de Noüy au début du XX^e siècle.

Principe 1 :

- Plonger un anneau (rayon extérieur r_e , rayon intérieur r_i) de masse m dans un fluide.
- Arracher l'anneau de la surface avec un dynamomètre.
- Mesurer la force minimale requise pour arracher l'anneau (dynamomètre) : on en déduit la tension de surface.

Bilan des forces appliquées à l'anneau avant rupture (\vec{e}_z verticale ascendante) :

$$\vec{0} = \vec{F}_O + m\vec{g} + \vec{F}_\gamma, \quad (1.12)$$

avec $\vec{F}_\gamma = -2\pi r_i \gamma \vec{e}_z - 2\pi r_e \gamma \vec{e}_z \equiv -4\pi \gamma r \vec{e}_z$ où

$$r = \frac{r_e + r_i}{2}. \quad (1.13)$$

On trouve

$$\gamma = \frac{F_O - mg}{4\pi r}. \quad (1.14)$$

Principe 2 : avec une balance au lieu d'un dynamomètre.

- Placer sur la balance : récipient + liquide + anneau. Masse m_l lue sur la balance.
- Tirer sur l'anneau. La masse diminue au fur et à mesure qu'on tire. Relever la valeur m_a juste avant la rupture.
- Relever la valeur de masse m_r après rupture. Normalement $m_r = m_l$.

Bilan des forces **appliquées au fluide** avant rupture :

$$\vec{0} = \vec{R}_a + m_l \vec{g} + \vec{F}_\gamma, \quad (1.15)$$

On a $\vec{F}_\gamma = -4\pi \gamma r \vec{e}_z$. La force de réaction de la balance est interprétée par celle-ci comme le poids d'une masse apparente : $\vec{R}_a = -m_a \vec{g}$. En projetant selon Oz ($\vec{g} = -g \vec{e}_z$) :

$$0 = (m_a - m_l)g + 4\pi \gamma r, \quad (1.16)$$

d'où:

$$\gamma = \frac{(m_l - m_a)g}{4\pi r}. \quad (1.17)$$

Mesurer valeur et comparer à la littérature si possible. Discuter les erreurs (à identifier durant la préparation) :

- Ne pas toucher l'anneau avec les doigts : ça graisse (tensioactif) et ça va diminuer la valeur mesurée).

2 INTERFACE ENTRE DEUX FLUIDES

2.1 LOI DE LAPLACE

2.1.1 CAS SIMPLE : INTERFACE SPHÉRIQUE ENTRE DEUX MILIEUX

Si une surface est courbée, les contraintes de traction existant sur la surface ont une composante non nulle dans la direction normale à la surface et orientée vers le centre de courbure, c'est-à-dire du côté concave de la surface. A l'équilibre, cette force normale est compensée par une pression plus forte du côté intérieur que du côté extérieur.

Prenons l'exemple d'une goutte de fluide (1) immergée dans un fluide quelconque lui aussi (2). Pour abaisser son énergie superficielle, la goutte est sphérique, de rayon R . En optant pour un point de vue thermodynamique, on peut considérer le système suivant :

- Goutte de volume $V = 4/3\pi R^3$
- Interface de surface $A = 4\pi R^2$ entre les deux fluides.

On recherche, par exemple, l'équilibre de cette goutte dans l'atmosphère. On considère l'atmosphère comme un thermostat de température T_0 et un réservoir de volume à la pression p_0 . On suppose que la température du fluide (1) et de l'interface est également T_0 . On néglige la pesanteur ainsi que l'évaporation à la surface de la goutte : le système est supposé fermé (pas d'échange de matière avec l'atmosphère).

La température et la pression extérieures étant fixées, l'équilibre du système est donnée par le minimum de la fonction **enthalpie libre externe**:

$$G_0 = U - T_0 S + p_0 V, \quad (2.1)$$

U , S et V étant les variables internes du système. On a donc

$$dG_0 = dU - T_0 dS + p_0 dV, \quad (2.2)$$

L'énergie interne du système peut être écrite comme la somme des énergies internes du fluide et de l'interface, il en est de même pour l'entropie:

$$dU = dU_1 + dU_{\text{int}} = (T_0 dS_1 - p dV) + (T_0 dS_{\text{int}} + \gamma dA), \quad (2.3)$$

d'où

$$dG_0 = (p_0 - p) dV + \gamma dA. \quad (2.4)$$

Le volume du fluide 1 et l'aire de l'interface ne sont pas des variables indépendantes, car

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{et} \quad dA = 8\pi R dR, \quad (2.5)$$

d'où

$$dG_0 = 4\pi R^2 \left(p_0 - p + 2 \frac{\gamma}{R} \right) dR = 0 \quad (2.6)$$

la dernière égalité étant vraie à l'équilibre. Il en découle la **loi de Laplace pour une interface sphérique** :

$$p_1 - p_0 = 2 \frac{\gamma}{R}. \quad (2.7)$$

L'intérieur de la goutte est donc en surpression par rapport à l'extérieur.

2.1.2 CAS GÉNÉRAL

En un point d'une interface de forme quelconque :

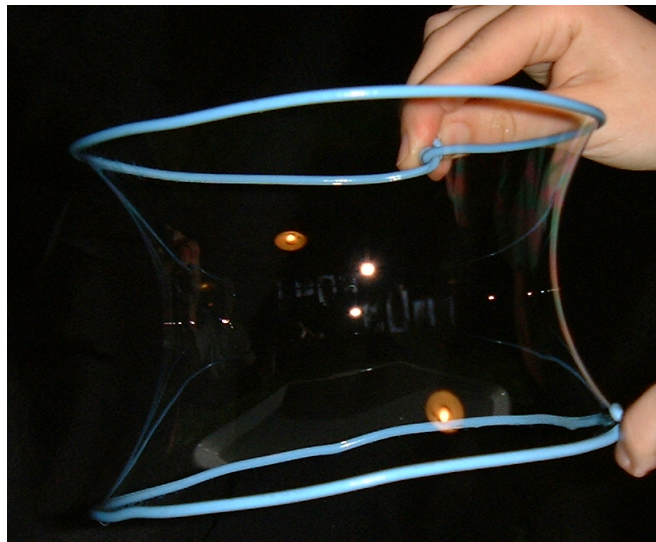
$$p_1 - p_2 = \gamma \underbrace{\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)}_{\equiv C} \quad (2.8)$$

Dans cette expression :

- p_1 est la pression côté concave
- p_2 est la pression côté convexe
- R et R' sont les rayons de courbure principaux au point considéré. C est la courbure moyenne locale en ce point.

R et R' sont algébriques : positifs si le centre de courbure est placé dans le fluide (1) (fluide 1 côté concave, fluide 2 côté convexe).

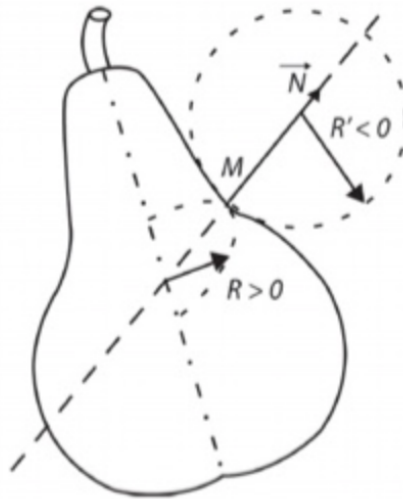
On retrouve bien le cas de la symétrie sphérique en posant $R = R'$. Plus la courbure est faible, plus la différence de pression de part et d'autre de l'interface l'est aussi. D'autres exemples:



2.2 SURPRESSION DANS UNE BULLE DE SAVON

2.2.1 TENSIOACTIFS

Le savon est une substance tensioactive, son ajout à l'eau (par exemple) permet de modifier le coefficient de tension interface. En l'occurrence l'abaisser comme on a pu le voir plus tôt. Les tensioactifs sont constitués de molécules amphiphiles c'est-à-dire munies



- d'une partie hydrophile (la tête polaire qui aime l'eau: chargée ou polarisabilité importante)
- d'une partie hydrophobe/lipophile (la queue, longue chaîne hydrophobe, qui est attirée aime le gras et donc les chaînes carbonées)

Lorsqu'un tensioactif est ajouté à de l'eau il vient se placer immédiatement à la surface, avec la queue hydrophobe pointant à l'extérieur de la surface. Ce processus s'accompagne d'une stabilisation de la surface et donc d'une chute de la tension de surface. Ce n'est qu'une fois la surface saturée, et n'offrant plus d'espace disponible à de nouvelles molécules amphiphiles, que les tensioactifs vont former des structures organisées au sein du liquide : ce sont les micelles. Les micelles sont des structures sphériques ou ellipsoïdales dont la surface est constituée des têtes hydrophiles des tensioactifs, alors que les queues hydrophobes de ces derniers sont regroupées à l'intérieur. L'effet nettoyant des tensioactifs découle du fait que les substances hydrophobes, telles que les matières grasses, peuvent être contenues à l'intérieur des micelles. La concentration de tensioactifs au-dessus de laquelle les micelles commencent à se former est connue comme la concentration micellaire critique (CMC). Elle s'obtient en déterminant la concentration à partir de laquelle la tension superficielle cesse de chuter.

En réutilisant la relation de Gibbs Duhem, on peut comprendre l'effet de l'ajout ou de la suppression de tensioactifs sur la valeur de γ à l'interface. [Le corps n'est plus pur, on considère T constant, le nombre de molécules n'est plus constant]

$$G_{int} = F_{int} - \gamma A = -A d\gamma + A \sum_i \mu_i dn_i = A \sum_i \mu_i n_i \quad (2.9)$$

avec n_i , la densité surfacique de tensioactifs à l'interface, et μ_i le potentiel chimique associé au tensioactif i. Ainsi, on a:

$$-d\gamma = \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.10)$$

Et finalement:

$$\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{S_{int}}{A} \quad (2.11)$$

Or l'entropie de surface est une grandeur positive, ainsi γ décroît avec T ! L'entropie intervient car on a des fluctuations thermiques qui provoquent des fluctuations de l'interface qui est donc instable. À relier avec les effets de la gravité et la longueur capillaire voir III).

2.2.2 LOI DE LAPLACE POUR LA BULLE

Une bulle de savon est constituée de deux interfaces sphériques eau savonneuse/air concentriques. L'épaisseur d'eau savonneuse pouvant être considérée comme étant faible, on a

$$p_1 - p'_1 = 2\frac{\gamma}{R} \quad \text{et} \quad p'_1 - p_2 = 2\frac{\gamma}{R}, \quad (2.12)$$

d'où

$$p_1 - p_2 \equiv \Delta p = 4\frac{\gamma}{R}. \quad (2.13)$$

Cette surpression Δp est d'autant plus grande que la bulle est petite.

2.3 EXEMPLES EN DYNAMIQUE

MURISSEMENT D'OSTWALD

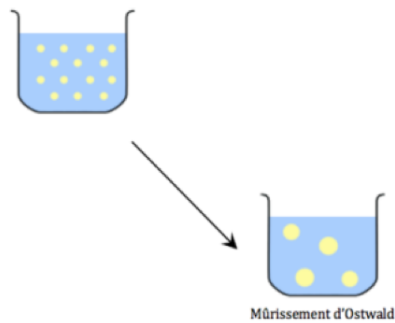
Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface / surface est minimisé. (Figure 12). La force motrice pour le mûrissement d'Ostwald est la différence de pression de Laplace entre petites et grandes gouttelettes. La pression plus élevée chez les plus petites gouttes les mène à migrer vers les gouttes de diamètre plus important. ^[18] Dans une gouttelette de rayon R, la pression de Laplace est donnée par la formule suivante :

$$\Pi = \frac{2\gamma}{R}$$

Avec :

γ = la tension interfaciale à la limite de séparation (N/m)

R = rayon de la gouttelette (m)



En 1873, Plateau détermine expérimentalement qu'un fluide qui tombe verticalement se scinde en gouttes si sa longueur d'onde est plus grande que 3,13 à 3,18 fois son diamètre et remarque que cette valeur est proche de π . Par la suite, Rayleigh montre théoriquement qu'une colonne de liquide non-visqueux de section circulaire tombant verticalement doit se scinder en gouttes si sa longueur d'onde dépasse sa circonférence, qui vaut alors π fois son diamètre. Le phénomène dominant dans l'instabilité de Plateau-Rayleigh est la tendance des fluides à minimiser leur surface en raison de la tension superficielle.

L'instabilité s'explique en premier lieu par l'existence de minuscules perturbations dans l'écoulement. Si ces perturbations prennent la forme de composantes sinusoïdales, on détermine que certaines d'entre-elles sont amplifiées au cours du temps, alors que d'autres sont atténuées. Parmi celles qui sont amplifiées, certaines le sont plus rapidement que les autres. On observe deux bandes entourant l'écoulement ? une sur un sommet (amplitude max des oscillations) et l'autre à un creux de l'onde. Au creux de l'onde, le rayon de l'écoulement est plus petit et donc, d'après l'équation de Laplace-Young, la pression due à la tension superficielle est augmentée. Similairement, le rayon au sommet de l'écoulement est plus grand et, par le même raisonnement, la pression due à la tension superficielle est réduite. Si c'était le seul effet en jeu, on s'attendrait à ce que la pression supérieure dans le creux presse le liquide dans la région de pression inférieure au niveau des sommets. On comprend ainsi comment l'amplitude de l'onde croît au cours du temps.

On observe cependant que le rayon de courbure au niveau du creux est en vérité négatif, ce qui signifie, d'après l'équation de Young-Laplace, qu'il contribue en fait à la diminution de la pression dans le creux. De manière analogue, le rayon de courbure au niveau du sommet est positif et augmente la pression dans cette région. L'effet de ces contributions s'oppose à l'effet lié au rayon de l'écoulement lui-même.

En général, les deux phénomènes ne s'annulent pas exactement. Un des deux sera d'une intensité supérieure à l'autre, en fonction du nombre d'onde et du rayon de l'écoulement. Quand le nombre d'onde d'onde est tel que l'effet du rayon de courbure de l'onde domine celui du rayon de l'écoulement, la perturbation associée sera atténuée au cours du temps. Quand l'effet du rayon de l'écoulement domine celui du rayon de courbure de l'onde, la perturbation associée sera amplifiée exponentiellement au cours du temps.

3 PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX

3.1 MOUILLAGE D'UNE SURFACE

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un support solide (ou liquide). Quand on dépose une goutte immobile sur un support solide, on remarque que parfois le liquide ne s'étale pas totalement voire pas du tout : il y a un équilibre mécanique. On dit que la goutte **mouille** plus ou moins la surface solide (voir Figure 3.1). Représentons schématiquement ce que l'on voit.

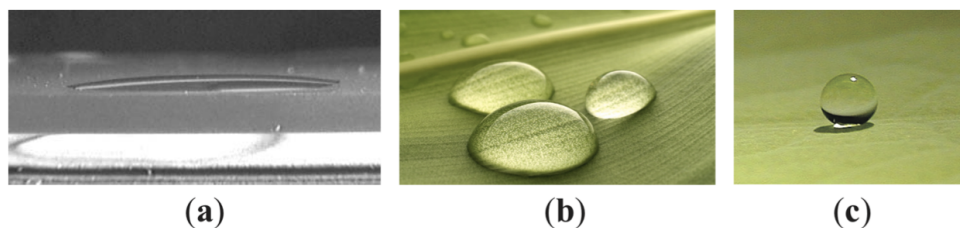
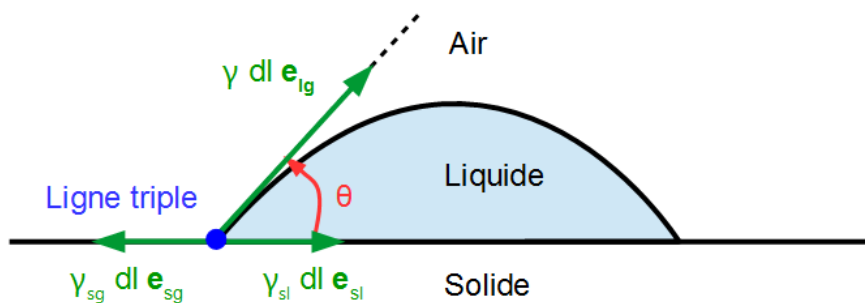


FIGURE 3 – Images de gouttes d'eau posées sur différentes surfaces. **a.** Sur une lamelle de verre bien propre, la goutte s'étale pour prendre une forme très aplatie. **b.** Sur une feuille plus hydrophobe, les gouttes prennent la forme d'une calotte sphérique. **c.** Sur des surfaces hydrophobes texturées comme les feuilles de lotus, les gouttes peuvent rester posées sur le sommet des textures et ne touchent alors quasiment pas la surface. Elles gardent alors une forme quasi-sphérique, très proche de celle qu'elles ont dans l'air. Crédit : C. Neinhuis et W. Barthlott.

Figure 2: Figure et légende empruntée à la thèse d'Anaïs Gauthier: *Hydrophobie dynamique et Dynamiques hydrophobes*.



Lorsqu'une goutte mouille une surface solide, on dénombre trois interfaces différentes : entre la goutte et l'air, entre l'air et le solide, entre la goutte et le solide. Il existe une ligne, la **ligne triple**, intersection de ces trois interfaces. L'angle θ , appelé **angle de mouillage**, est l'angle que fait le plan tangent à la surface de la goutte avec le plan du support. Un élément $d\ell$ de cette ligne est soumis à trois forces de tension de surface, perpendiculaires à $d\ell$:

- la force $\mathbf{F}_{\gamma,lg} = \gamma_{lg} d\ell \mathbf{e}_{lg} = \gamma d\ell \mathbf{e}_{lg}$ tangente à l'interface liquide/gaz, faisant l'angle θ avec la surface du solide (on peut imaginer un axe Ox qui a pour origine le point d'intersection et s'étend vers le demi-espace de droite.)
- la force $\mathbf{F}_{\gamma,sl} = \gamma_{sl} d\ell \mathbf{e}_{sl}$ tangente à l'interface solide/liquide, orientée selon Ox,
- la force $\mathbf{F}_{\gamma,sg} = \gamma_{sg} d\ell \mathbf{e}_{sg}$ tangente à l'interface solide/gaz, orientée selon $-\text{Ox}$.

On rappelle que ces forces de tension de surface sont parallèles à l'interface et perpendiculaires à la ligne sur laquelle elles s'exercent. À l'équilibre, les forces de tension de surface se compensent selon la direction Ox :

$$(\gamma \cos \theta + \gamma_{sl} - \gamma_{sg}) d\ell = 0 \quad (3.1)$$

d'où la **Relation de Young-Dupré** :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (3.2)$$

On peut introduire le **paramètre d'étalement** S qui mesure la différence entre l'énergie de surface du support sec et l'énergie de surface du support mouillé:

$$S \equiv \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma), \quad (3.3)$$

auquel cas la relation de Young-Dupré s'écrit

$$\cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma}. \quad (3.4)$$

Compte tenu de l'expression de la relation de Young-Dupré, un paramètre d'étalement $S > 0$ implique l'absence d'équilibre et donc un mouillage complet de la surface : il **est énergétiquement favorable d'étaler le liquide autant que possible**. Au contraire, un paramètre d'étalement $S \leq 0$ implique un mouillage partiel :

- si θ est aigu, la goutte **mouille beaucoup** la surface solide : elle a tendance à s'étaler beaucoup;
- si θ est obtus, la goutte **mouille peu** la surface solide. C'est le cas de la goutte d'eau sur le support hydrophobe, ou d'une goutte de mercure sur du verre.

On parle de **mouillage fort** lorsque $\theta \approx 0$: le liquide s'étale totalement sur la surface solide. Exemples: *Cette situation est recherchée lorsqu'on souhaite entretenir un tissu, par exemple. L'utilisation de substances tensioactives dans l'eau permet à l'eau de mieux imbiber le linge, améliorant l'efficacité du nettoyage. On peut aussi rechercher un mouillage fort pour l'usage d'engrais sur les cultures.*

Anecdote empruntée au cours de Montrouge: Un exemple historique de mouillage total

est l'expérience de Benjamin Franklin qui en 1750 versa une cuillère d'huile d'olive sur un étang dans les environs de Londres. Il observa une disparition des rides créées par le vent sur une surface importante de l'étang et Lord Rayleigh put, 100 ans plus tard, déduire de cette expérience une estimation très raisonnable de la dimension typique des molécules en comprenant que l'huile ne s'étend à la surface que sur une seule couche.

On parle de mouillage faible ou mouillage nul lorsque $\theta \simeq 180$. La goutte n'est en contact avec



Figure 3: Mouillage faible: gouttes d'eau de l'herbe

la surface que par un point. Les forces de tension de surfaces sont capables de compenser le poids, ce qui explique la faculté de certains insectes à marcher sur l'eau [Q5].

Exemples: *Les acides gras (hydrophobes) sécrétés par certains oiseaux, comme les canards, imbibent leur plumage et leur permet de rester au sec. Pour rendre un tissu imperméable, on l'enduit d'une substance tensioactive. Pour faciliter leur collecte en cas de problème, on peut chercher à réduire le mouillage des produits pétroliers accidentellement répandus sur la mer.*

Dans le cas du pare-brise, nous préférons avoir des gouttes non mouillantes qui pourront glisser et laisser le champ de vision libre. [Q2].

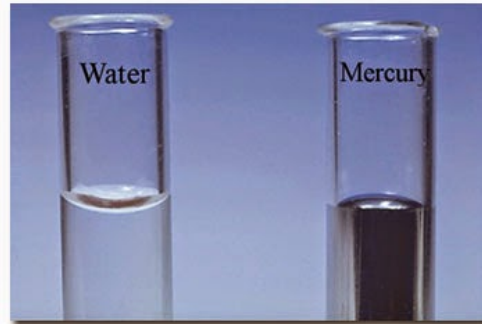
Sur le verre ou d'autres matériaux inorganiques, l'eau a un angle de contact compris en 20 et 30 degrés. Avec des résines, l'angle de contact de l'eau est généralement compris entre 70 à 90 degrés. Avec une résine hydrophobique, telle qu'une résine siliconée, l'angle de contact est supérieur à 90 degrés.

3.2 CAPILLARITÉ

Nous allons discuter d'une autre grande catégorie de phénomènes directement liés aux forces de tension de surface: l'ascension de liquides le long de parois solides verticales (sucre trempé dans du café, sève dans les arbres[l'herbe d'après Nico donc pas les arbres.]). Cette ascension se fait par capillarité. 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 alors à la paroi intérieure du tube pour augmenter sa surface de contact avec le verre et diminuer sa surface de contact avec l'air (le contraire pour le mercure). Ainsi l'eau grimpe sur la paroi, jusqu'à ce que la gravité qui s'exerce compense exactement ce phénomène.

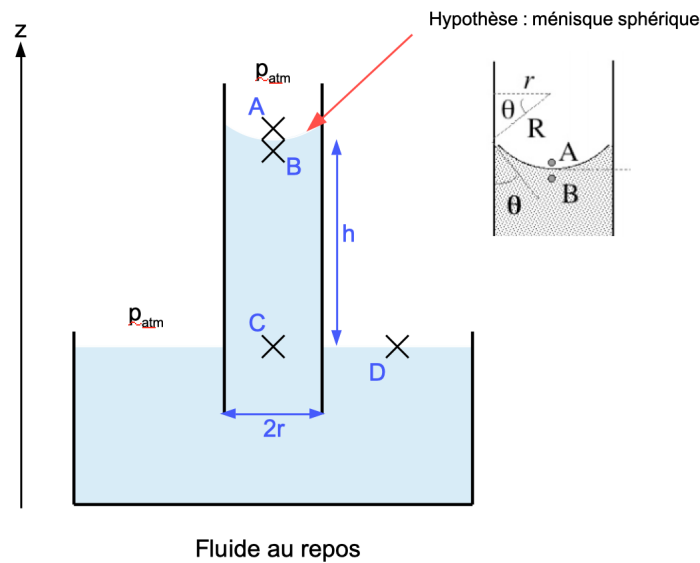
Manip : récipient contenant de l'eau, on plonge un tube cylindrique de rayon r ouvert aux deux extrémités dans le récipient et on mesure la hauteur de l'eau dans ce tube. On mentionne

également la présence d'un ménisque : la surface libre du liquide est courbe à proximité de la paroi. Montrer que l'eau monte d'autant plus haut que le tube est fin. Mentionner qu'avec du mercure, le ménisque est de concavité opposée et que le niveau de mercure dans le tube est plus bas que le niveau de mercure hors du tube. Relier le type de concavité du ménisque pour



l'eau et le mercure au mouillage du verre par ces liquides : **l'eau mouille le verre, le mercure ne le mouille pas car les forces de cohésion des molécules du liquide sont supérieures aux forces d'adhésion entre liquide et récipient [Q4].**

Schématisons cette situation. Le fluide est au repos dans la colonne. Le gradient de pression



dans le fluide est de nature hydrostatique

$$p(h) - p_{\text{atm}} = -\rho g h. \quad (3.5)$$

On applique la **loi de Laplace au niveau du ménisque, supposé sphérique**

$$p_{\text{atm}} - p(h) = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}, \quad (3.6)$$

r étant le rayon du cylindre.

On trouve alors la **loi de Jurin** reliant la hauteur de la colonne à la tension de surface et aux caractéristiques du tube.

$$h = 2 \frac{\gamma \cos \theta}{\rho g r}. \quad (3.7)$$

Ce type d'expérience permet de mesurer γ .

Toujours dans le cours de Montrouge: L'ascension capillaire est limitée pour l'eau à environ 10 mètres, ce qui correspond à un tube de rayon de l'ordre d'un micromètre. En effet, au-delà de cette hauteur, la pression sous le ménisque deviendrait inférieure à la pression de vapeur saturante et le liquide s'évaporerait. Ce phénomène limitant intervient dans la montée de la sève dans les arbres [NON LES PLANTES rétablissons la vérité Merci Nico] et est, en partie, la cause de leur taille maximale de l'ordre de quelques dizaines de mètres.

LONGUEUR CAPILLAIRE

Les effets de capillarité dont nous venons de discuter sont liés à la courbure des interfaces et sont importants lorsqu'on s'intéresse à de petites échelles de longueur : plus le tube cylindrique est étroit, plus l'eau monte haut. On comprend intuitivement que pour des objets de grande taille, ces effets puissent être masqués par l'influence des forces en volume, comme la gravité. En témoigne la forme de gouttes de mercure de masses croissantes déposées sur une plaque de verre : plus la goutte est grosse, plus elle s'étale, alors que la nature des interfaces est la même pour chaque goutte [Q3]. La question qui découle de ce constat est la suivante : quelle est la taille typique du système en deçà de laquelle les effets de tension de surface deviennent incontournables dans la modélisation ?

Si on observe la loi de Jurin, on remarque que la quantité

$$\frac{\gamma}{\rho g} \quad (3.8)$$

est homogène au carré d'une longueur (on parle aussi du nombre adimensionné de Bond: $Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma}$ pour caractériser compromis entre la gravité qui tend à abaisser le centre de gravité de la goutte et la tension de surface qui tend à rendre la goutte sphérique). On définit la **longueur capillaire** Λ_c telle que

$$\Lambda_c \equiv \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (3.9)$$

La loi de Jurin devient

$$h = 2 \frac{\Lambda_c^2}{r} \cos \theta. \quad (3.10)$$

Pour interpréter cette longueur capillaire, comparons la hauteur atteinte par ascension capillaire h à la dimension caractéristique de la colonne de liquide, r :

$$\frac{h}{r} = 2 \frac{\Lambda_c^2}{r^2} \cos \theta. \quad (3.11)$$



Figure 4: Pas du verre mais c'est ici bien illustré

Pour un angle de mouillage donné (fixé par les matériaux solide et fluides en contact), on peut distinguer deux cas limites :

- $\Lambda_c \ll r, |h| \ll r$, l'ascension du liquide par capillarité est négligeable.
- $\Lambda_c \gg r, |h| \gg r$, l'ascension du liquide par capillarité est importante.

On peut négliger les effets de capillarité dans la modélisation à condition que la taille caractéristique du problème étudié soit importante devant la longueur capillaire. Λ_c est de l'ordre de 2mm pour l'eau et le mercure.

CONCLUSION

À travers cette leçon, on a pu voir plusieurs formes de manifestations de la tension de surface. Nous avons étudié la grandeur qui la caractérise γ , ses origines électrostatiques ainsi que sa dépendance en fonction de la nature du fluide et de la température. Enfin, nous avons pu voir d'étonnantes phénomènes, certains assez contre-intuitifs, s'expliquant par l'existence de cette tension de surface comme la capillarité, le mouillage, la stabilité des bulles de savon, nous permettant de discuter de certaines applications (agriculture, gouttes pare-brise, surface hydrophobes/hydrophiles).

Pour aller plus loin:

1. Tensioactifs
2. Effet Marangoni
3. Vitesse Capillaire (si vous voulez faire de la dynamique)
4. Structure de l'interface, Gradient de densité, largeur d'interface, fluctuations, entropie



Figure 5: Léopard Jésus-Christ