

# L.P. 10 - Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

Benjamin Marchetti

Niveau : 2eme année CPGE

## Pré-requis

- Thermodynamique
- Mécanique des fluides
- Mécanique

## Bibliographie

- Gouttes, bulles, perles et ondes, de Gennes, *Belin*
- Hydrodynamique physique, Guyon, *EDP*
- Thermodynamique, Diu, *Hermann*
- Expériences de physique (Fluides), Bellier, *Dunod*
- BUP n.963, Gassin (2014)
- BUP n.851(2), Gheusi (2003)
- Phys. Chem. of Surfaces, Adamson, *Wiley-Interscience*

**Beaucoup de manip qualitatives à faire donc il faut essayer de gérer son temps et choisir les parties que l'on plus aborder sans compter qu'il faut absolument faire la manip finale sur les capillaires et la loi de Jurin.**

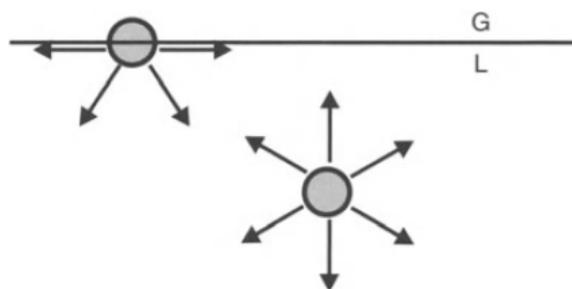
## Introduction

Avant de commencer cette leçon, commençons par introduire quelques concepts fondamentaux. Tout d'abord, qu'entend t-on par surface ou interface ? Si on considère deux phases qui coexistent elles sont nécessairement séparés par une zone qui délimite ces deux phases homogènes. Cette zone est appelée une interface. Il s'agit d'une frontière physique entre deux phases considérées (ex : solide-solide, liquide-liquide) ou entre une phase condensée et un gaz. Étudier ces interfaces permet de répondre un ensemble de questions : Pourquoi une goutte d'un liquide est-elle sphérique ? Pourquoi l'eau dans un tube forme t-elle un ménisque ? Pourquoi l'eau monte-elle dans une paille lorsque celle-ci y est plongée ? ou bien Pourquoi une plaque de verre adhère fortement a une surface place lorsque celle ci est mouillée ?

## 1. Tension superficielle

Un liquide coule, et pourtant il adopte des formes géométriques très stables. Une petite goutte de pluie, un globule d'huile dans l'eau, une bullet de savon forment une sphère parfaite, lisse à l'échelle atomique, et très peu déformable. Les fluctuations de l'épaisseur de la surface sont de l'ordre de l'angström. Ces exemples nous montrent que la surface d'un liquide est donc comme une membrane tendue, caractérisée par une tension superficielle (ou "tension de surface"), qui s'oppose à ses déformations.

## 1.1 Origine microscopique



Un liquide est un état condensé : les molécules s'attirent. Lorsque cette attraction l'emporte sur l'agitation thermique, les molécules passent d'une phase gazeuse à une phase dense mais encore désordonnée : un liquide. Les molécules au sein du liquide bénéficient d'interactions attractives avec toutes leurs voisines et sont dans un état "heureux". Au contraire, à la surface du liquide, elles perdent la moitié des interactions cohésives et sont "malheureuses". C'est pour cette raison que les liquides vont ajuster leur forme pour exposer le minimum de surface : vos cheveux secs sont bouffants et volumineux, mais une fois mouillés, ils collent ensemble tristement !

Exposée à la surface, une molécule est donc dans un état énergétique défavorable. Si  $U$  est l'énergie de cohésion par molécule, une molécule à la surface perd en gros  $1/2 \cdot U$ . La tension de surface mesure directement ce défaut d'énergie par unité de surface. Si  $a$  est la dimension moléculaire et  $a^2$  la surface exposée par molécule, la tension de surface est  $\gamma \sim U/(2a^2)$ . Plus les interactions attractives sont fortes, plus la tension de surface 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  $25^\circ\text{C}$ ,  $kT$  vaut  $1/40$  eV, ce qui donne  $\gamma \sim 20\text{mJ}/\text{m}^2$ .

La tension superficielle est associée aux forces de cohésion internes qui s'exercent entre les molécules d'un fluide : forces de van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons ioniques, liaisons métalliques. Dans un fluide en volume, les forces exercées par chaque molécule sont équilibrées par celles exercées par les molécules voisines. Si l'on introduit une interface, par exemple avec le vide, les forces exercées dans sa direction ne sont plus équilibrées : c'est l'origine de l'énergie superficielle. La valeur de la tension superficielle sera très variable suivant la nature des forces qui s'exercent entre les tomes ou les molécules. La tension superficielle élevée de beaucoup de métaux liquides ( $0,48\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  pour le mercure et jusqu'à  $2,5\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  pour l'osmium à  $3000\text{K}$ ) s'explique par la forte valeur des énergies associées aux liaisons métalliques ; les forces de Van der Waals, qui jouent un rôle prépondérant dans de nombreux corps moléculaires, donnent des valeurs seulement de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-3}$  à  $25 \cdot 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Liquide	Éthanol	Glycérol	Eau	Mercure	Hélium (4K)	Eau ( $100^\circ\text{C}$ )
$\gamma$ ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	23	63	72	485	0,1	58

TABLE 1 – *Ordre de grandeur de la tension superficielle*

Cette tension superficielle, qui est une grandeur macroscopique, est dépendante de la température et par exemple pour l'eau on a :

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{72 - 58}{100 - 25} \approx 0,2\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$$

## 1.2 Énergie superficielle est force capillaire

### Travail de surface

On sait qu'il faut fournir de l'énergie mécanique pour créer de la surface, lorsque l'on bat des oeufs en neige, ou que l'on émulsionne de l'eau dans l'huile pour faire une mayonnaise.

Déformons le liquide de manière à augmenter sa surface  $\mathcal{A}$  de  $d\mathcal{A}$ . Le travail est proportionnel au nombre de molécules qu'il faut amener à la surface, donc à  $d\mathcal{A}$ , et l'on peut écrire :

$$\delta W = \gamma d\mathcal{A} \quad (1)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle. En dimension,  $[\gamma] = EL^{-2}$ . L'unité est le  $mJ/m^2$ . On peut donc dire que :

$\gamma$  est l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité

La tension de surface contribue au travail en thermodynamique des surfaces.  $\gamma$  est la variable conjuguée de  $\mathcal{A}$ . on peut la définir par l'augmentation de l'énergie interne  $U$  ou de l'énergie libre  $F$ , qui accompagne l'augmentation de surface :

$$\gamma = \left[ \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right]_{T,V,n} \quad (2)$$

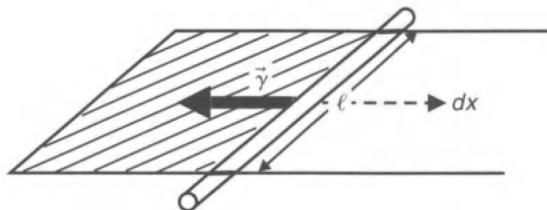
où  $n$  est le nombre de molécules et  $V$  le volume total. La thermodynamique des surfaces est une science subtile en particulier lorsque l'on travaille à potentiel chimique  $\mu$  imposé, on utilise le grand-potentiel  $\Omega = F - n\mu = -pV + \gamma\mathcal{A}$ .

**Rq** : Pour les questions connaître parfaitement les relations thermodynamiques  $F$ ,  $G$ , etc...

### Forces capillaires

**MANIP** : Prendre un cercle métallique dont un fil à coudre le traverse. On plonge le tout dans du savon et on observera que le fil va se tendre suivant un arc de cercle - page 457 Bellier.

La tension superficielle peut aussi être considérée comme une force par unité de longueur : en dimension, on peut écrire  $[\gamma] = FL^{-1}$  et exprimer  $\gamma$  en N/m. On peut voir la manifestation de ce phénomène dans la manip du cercle métallique traversé par un fil à coudre ou bien par l'expérience de la baguette de verre :



Une baguette de verre a été recourbée de manière à constituer trois côtés d'un rectangle. Une autre baguette mobile, qui peut rouler sur les deux côtés parallèles, constitue le quatrième côté de longueur  $l$ . On plonge l'appareil dans du liquide glycérique (liquide

contenant de l'eau, du savon pour faire des bulles, et de la glycérine pour rendre le mélange visqueux) de manière à former une lame liquide rectangulaire. Dès que l'appareil est hors du liquide, on constate que la tige mobile se déplace spontanément dans le sens de la flèche pour diminuer la surface ; si le cadre est incliné, la baguette mobile peut même remonter la pente pour retomber brusquement si on perce la lame.

Si l'on déplace la tige mobile de  $dx$ , on fournit un travail :

$$\delta W = F dx \quad (3)$$

Ainsi la surface va varier de :

$$dS = 2l dx \quad (4)$$

où le facteur 2 correspond aux deux interfaces du film avec l'air. Il vient ainsi :

$$\delta W = 2\gamma l dx = 2\gamma dS \quad (5)$$

Cela montre que :

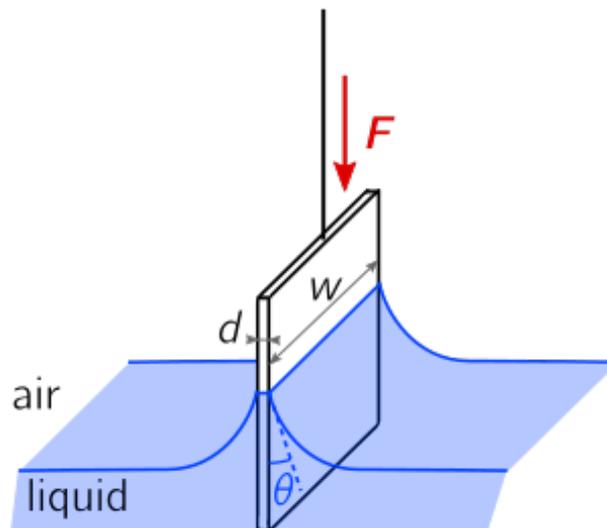
$\vec{\gamma}$  est une force (par unité de longueur) normale à la tige, dans le plan de la surface, et dirigée vers le liquide.

On aura finalement compris que les phénomènes de tension superficielle ont pour effet de minimiser l'aire de l'interface, compte tenu des contraintes imposées par ailleurs au système (gravité, pression...). En particulier, en l'absence de gravité, une goutte prend une forme sphérique car celle-ci assure une surface minimale pour un volume donné.

### 1.3 Méthode de mesure

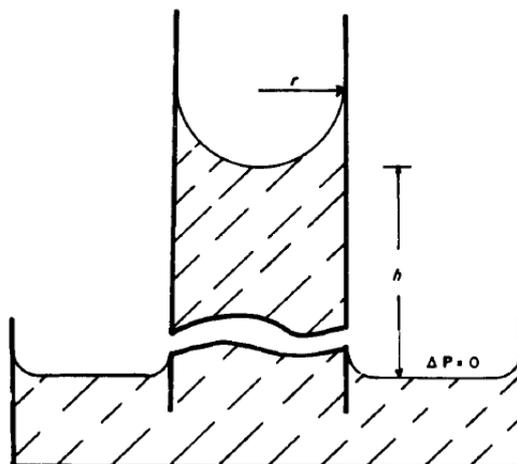
Les méthodes de mesure sont nombreuses :

- La méthode de Wilhelmy où l'on plonge une lame (ou un anneau) dans un bain de liquide et l'on mesure la force capillaire sur cette lame lorsqu'on l'arrache du liquide à l'aide d'une balance. On a dans ce cas  $\gamma = F / (W \cos(\theta))$ .



**MANIP** : idée de manip pas mal si il y a une balance d'arrachement.

- La montée du liquide dans un capillaire fin. On a dans ce cas  $\gamma = \Delta\rho g h r / (2 \cos(\theta))$



- les méthodes de goutte : on caractérise la forme des gouttes dans divers états (posée, tournante, pendante), et on ajuste cette forme à une forme théorique paramétrée par  $\gamma$ .

**MANIP : idée de manip pas mal si possible dans le BUP 963.**

- les ondes capillaires : on excite des ondes capillaires et on mesure la relation entre la fréquence et la longueur d'onde, en suivant optiquement la déformation de la surface, grâce à la déflexion d'un faisceau laser.

Toutes ces méthodes exigent beaucoup de précautions. Les surfaces des liquides sont des surfaces idéales, lisses à l'échelle atomique et chimiquement homogènes. Mais elles se contaminent très facilement. Les mesures de la tension superficielle de l'eau présentaient une dispersion énorme jusqu'au jour où Agnès Pockels, qui expérimentait dans sa cuisine, comprit qu'il fallait racler la surface de l'eau. Une surface d'eau fraîche a une tension bien définie :  $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ . mais l'eau, qui a une tension superficielle spécialement élevée, se pollue très vite pour abaisser son énergie de surface. Si l'on veut éviter cet inconvénient majeur et travailler avec des surfaces liquides qui n'évoluent pas au cours du temps, on utilise des huiles silicones, qui ont des faible tension superficielle. On les utilise aussi comme agent anti-graffiti et anti-salissure pour protéger les façades des immeubles, dont elles abaissent l'énergie de surface, les rendant non-adhésives.

Il existe bien d'autre méthode présentée dans Physical Chemistry of Surface de A.W. Adamson.

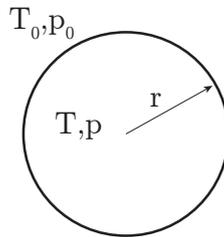
**Rq : Tensio-acitfs :** Les tensioactifs sont constitués de molécules amphiphiles c'est-à-dire munies d'un pôle hydrophile et d'une longue chaîne hydrophobe. Lorsqu'un tensioactif est ajouté à de l'eau il vient se placer immédiatement à la surface, avec la queue hydrophobe pointant à l'extérieure de la surface. Ce processus s'accompagne d'une stabilisation de la surface et donc d'une chute de la tension superficielle. 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.

## 2. Interface à deux fluides

La tension de surface est à l'origine de la surpression à l'intérieur des gouttes des bulles. Cette différence de pression a des conséquences multiples. Par exemple dans une émulsion, on observe que les petites gouttes disparaissent au profit des grosses ; dans un aérosol, elles s'évaporent les premières lors d'un refroidissement. Elle aussi de comprendre l'adhésion capillaire entre deux plaque et l'adhésion entre eux des cheveux ou des fibres, induite par des ponts capillaires. Lorsque l'on traverse une surface (ou interface) courbe, il y a un saut de pressions que nous allons évaluer pour une bulle de savon et pour une surface courbe quelconque.

### 2.1 Loi de Laplace



Nous examinons ici une bulle de savon, et cherchons son équilibre dans l'atmosphère, thermostat à la température  $T_0$  et réservoir de volume à la pression  $p_0$ . Le degré hygrométrique de l'air est supposé suffisant pour que l'évaporation de la bulle (principale cause de son éclatement) soit négligeable pendant l'expérience. On néglige aussi les effets de la pesanteur.

Nous allons raisonner sur le système que constitue la bulle et l'air qu'elle renferme. Les paramètres extérieurs, qui resteront fixés tout au long de l'argument, regroupent évidemment  $T_0$  et  $p_0$ , mais aussi la quantité d'eau qui forme la bulle et la quantité d'air qu'elle contient (aucun passage à travers ses parois). 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 de même pour l'entropie :

$$U = U_a + U_b \text{ et } S = S_a + S_b$$

Comme  $T_0$  et  $p_0$  restent fixées de l'extérieur, l'équilibre du système correspond au minimum de son enthalpie libre externe :

$$G_0 = U - T_0 S + p_0 V \tag{6}$$

par rapport aux variables internes. Celles-ci sont les énergies  $U_a$  et  $U_b$  de l'air et de la bulle - que nous remplacerons par les entropies  $S_a$  et  $S_b$  -, ainsi que le volume de l'air enfermé et l'air de la bulle.

L'accroissement infinitésimal  $dU$  de l'énergie interne se décompose en deux contributions, celle de  $dU_a$  de l'air intérieur et celle de  $dU_b$  de la bulle. la première s'exprime comme :

$$dU_a = T_a dS_a - p dV \tag{7}$$

et la seconde :

$$dU_b = T_b dS_b + \gamma d\Sigma \quad (8)$$

où  $\Sigma$  représente l'aire de la surface qui sépare la bulle liquide de l'air environnant et  $\gamma$ , positif, note le coefficient de tension superficielle de l'eau savonneuse dans l'air). La différentielle du potentiel  $G_0$  prend la forme :

$$dG_0 = (T_a - T_0)dS_a + (T_b - T_0)dS_b + (p_0 - p)dV + \gamma d\Sigma \quad (9)$$

Mais, pour une bulle sphérique, le volume intérieur  $V$  et l'aire  $\Sigma$  sont reliés : si  $r$  désigne le rayon de la bulle :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ et } \Sigma = 2 \times 4\pi r^2$$

de sorte que :

$$dV = 4\pi r^2 dr \text{ et } d\Sigma = 16\pi r dr$$

Ceci se reflète dans la différentielle du potentiel :

$$dG_0 = (T_a - T_0)dS_a + (T_b - T_0)dS_b + 4\pi r^2 \left( p_0 - p + \frac{4\gamma}{r} \right) dr \quad (10)$$

Il s'ensuit que, à l'équilibre (minimum  $G_0$  par rapport aux trois variables internes indépendantes  $S_a$ ,  $S_b$  et  $r$ ) :

$$T_a = T_0; T_b = T_0 \text{ et } p = p_0 + \frac{4\gamma}{r}$$

L'équilibre suppose donc, évidemment, une température uniforme dans le système, fixée par le thermostat extérieur. D'autre part la dernière relation, associée à l'équation d'état du gaz, détermine le rayon d'équilibre de la bulle. Cette dernière relation, concernant les pressions porte le nom de loi de Laplace. Le coefficient  $\gamma$  étant positif, la pression  $p$  à l'intérieur de la bulle est supérieure à la pression  $p_0$  imposée de l'extérieur. Ceci est compréhensible : la tension superficielle tend à réduire la surface de la bille ; pour que celle-ci se maintienne en place, il est nécessaire que la pression intérieure excède la pression extérieure.

**Rq** : Explications supplémentaire page 211-212 du Diu.

## Généralisation à une surface quelconque

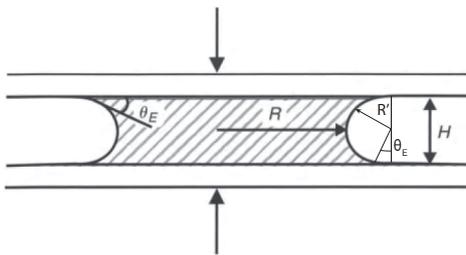
Le théorème de Laplace (1805) s'énonce :

L'accroissement de pression hydrostatique  $\Delta p$  qui se produit quand on traverse la surface de séparation de deux fluides, est égal au produit de la tension superficielle  $\gamma$  par la courbure de la surface  $C = 1/R + 1/R'$  :

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \gamma C \quad (11)$$

où  $R$  et  $R'$  sont les rayons de courbure de la surface.

## 2.2 Application : adhésion capillaire



Deux surfaces mouillées peuvent coller très fortement ensemble si le liquide les mouille avec un angle de contact  $\theta_E < \pi/2$ . Écrasons une grosse goutte entre deux plaques distantes de  $H$ . Elle forme ce qu'on appelle un "pont capillaire" ; nous noterons  $R$  son rayon et  $\mathcal{A} \sim \pi R^2$  sa surface. La pression de Laplace dans la goutte s'écrit :

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R} - \frac{\cos(\theta_E)}{H/2} \right) \sim -\frac{2\gamma \cos(\theta_E)}{H} \quad (12)$$

Avec  $R' = H/2 / \cos(\theta_E)$ . En posant  $H \gg R'$  on a :

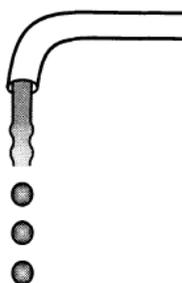
$$\Delta p \sim -\frac{2\gamma \cos(\theta_E)}{H} \quad (13)$$

La force qui colle les plaques est attractive si  $\theta_E < \pi/2$ , c'est à dire si  $\Delta p < 0$  ( $O_{int} < P_{ext}$ ) et égale (si  $H \ll R$ ) à  $F = \pi R^2 \frac{2\gamma \cos(\theta_E)}{H}$ . La force qui colle les plaques est répulsive si  $\theta_E > \pi/2$ , c'est à dire si  $\Delta p > 0$  ( $O_{int} > P_{ext}$ )

**MANIP : Prendre deux plaques de verres pour microscope et verser une goutte d'eau entre les deux plaques, puis les "coller" pour ensuite les désolidariser pour constater un pont mais aussi la résistance.**

Pour de l'eau, en prenant  $R = 1cm$ ,  $H = 5\mu m$  et  $\theta_E = 0$ , on trouve une dépression  $\Delta p \approx 1/3atm$  et une force d'adhésion  $F \sim 10N$  capable de supporter le poids d'un litre d'eau !

## 2.3 Instabilité de Rayleigh-Plateau



Si l'on ouvre un robinet, on voit un jet d'eau se fragmenter en gouttelettes pour abaisser son énergie de surface. Pour comprendre cette diminution de surface, cassons un

cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $L$  en  $n$  gouttelettes de rayon  $r$ . La conservation du volume conduit à :

$$\pi R^2 L = \frac{4}{3} \pi r^3 n \quad (14)$$

Faisons le rapport de la surface finale des gouttes  $S_n$  à la surface initiale  $S_0$  et éliminons  $n$  :

$$\frac{S_n}{S_0} = \frac{n 4\pi r^2}{2\pi R L} = \frac{3R}{2r} \quad (15)$$

Ainsi, dès que  $r \geq (3/2)R$ , la surface des gouttes est inférieure à celle du cylindre. On appelle ce phénomène l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Un jet est une façon de réaliser des émulsions mono-disperses, où la taille des gouttes est bien calibrée. Cette méthode est utilisée en particulier dans la fabrication du lait homogénéisé, mais aussi dans de nombreux secteurs de l'industrie.

### 3. Contact à trois phases : le mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide (ou liquide). Ce phénomène touche de nombreux domaines de l'industrie (chimique, automobiles, verre, alimentaire...). Il joue aussi un rôle en science de la vie : ainsi le gonflement des poumons à la naissance est rendu possible par des molécules dites "tensioactives" qui abaissent l'énergie de surface.

#### 3.1 Angle de mouillage

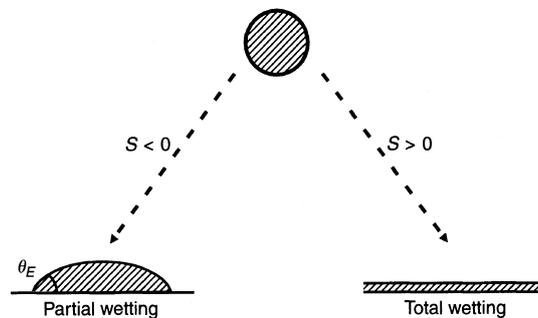


FIGURE 1 – Mouillage total et mouillage partiel.

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) :

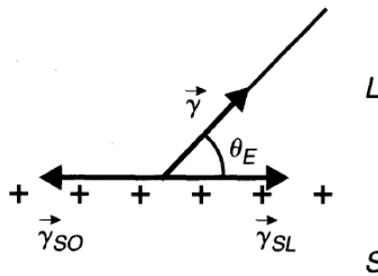
$$\begin{aligned} S &= E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \\ S &= \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \end{aligned} \quad (16)$$

où les trois tensions sont successivement la tension superficielle solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz.

On va ainsi distinguer deux cas :

- $S > 0$  : mouillage total, le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle (l'angle de contact est nul :  $\theta_E = 0$ ). L'état final est un film d'épaisseur nanoscopique qui résulte d'une compétition entre les forces moléculaires et capillaires ;
- $S < 0$  : 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  $\theta_E \leq \pi/2$ , et "plutôt non mouillant" si  $\theta_E > \pi/2$ .  $\theta_E = \pi/2$  ne joue aucun rôle particulier, au sens de la thermodynamique contrairement à  $\theta_E = 0$  (transition de mouillage). Mais on verra qu'un liquide plutôt mouillant envahit spontanément un capillaire, un milieu poreux ou une éponge.

**MANIP : on peut verser des gouttes d'huile silicone, de glycérol, de cyclohexane et d'eau sur une lame de cuivre et constater la forme des gouttes.**



L'angle de mouillage peut facilement être obtenu en équilibrant les forces capillaires agissant sur la ligne de contact (appelé ligne triple) : par unité de longueur, ces forces sont les tensions interfaciales entre les trois phases S/L/G. En projetant l'équilibre des forces sur le plan solide, on obtient la relation de Young :

$$\gamma \cos(\theta_E) = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (17)$$

En reportant il vient :

$$S = \gamma(\cos(\theta_E) - 1) \quad (18)$$

On voit qu'on ne peut définir  $\theta_E$  que si la paramètre d'étalement est négatif.  $\theta_E$  est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant. La projection des forces capillaires sur la verticale est équilibrée par une force élastique de réaction du solide. Si le solide est dur, cette déformation est inobservable ; mais si le solide est mou, comme par exemple un caoutchouc ou un film de peinture, il se déforme. C'est pour cette raison qu'une petite goutte d'eau sur de la peinture encore fraîche laisse une trace circulaire.

## Facteurs influents

Comment savoir si une goutte va plutôt s'étaler ou bien rester partiellement sphérique ? Différents critères sont en jeu :

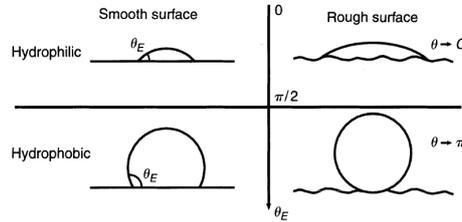
- Nature du substrat : un liquide s'étale complètement s'il est moins polarisable que le solide. Pour aller plus loin, on définit la tension critique de surface  $\gamma_c$  telle que  $\gamma > \gamma_c$  : mouillage partiel ;  $\gamma < \gamma_c$  : mouillage total. Ce critère est appelé critère empirique de Zisman et permet de classer ces solides. Il y a alors les surfaces de haute énergie pour lesquels  $\gamma_{SG} \sim E^{\text{liaison}}/a^2 \sim 500 - 5000 \text{ mN/m}$  et les surfaces de basse énergie pour lesquels  $\gamma_{SG} \sim kT/\alpha^2 \sim 10 - 50 \text{ mN/m}$ .

**MANIP : verser des gouttes sur du cuivre, du zinc, du verre et conclure sur le classement des  $\gamma_c$  des matériaux.**

- L'état de surface du substrat : selon la rugosité du substrat l'observation est différente. On a :

$$\cos(\theta^*) = r \cos(\theta_E) \text{ avec } r = \mathcal{A}_{\text{réel}}/\mathcal{A}_{\text{apparent}}$$

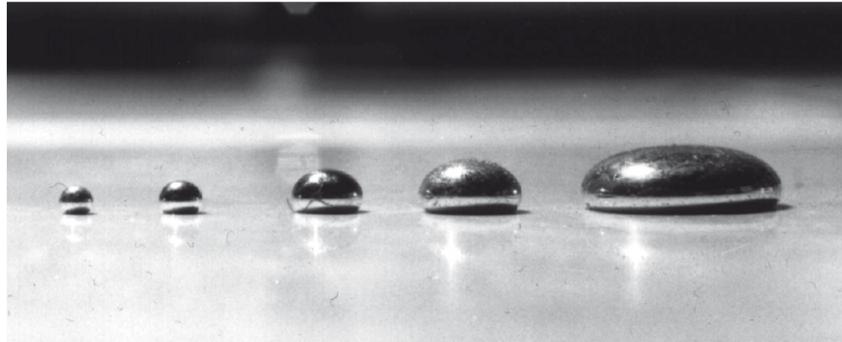
Selon la valeur de la rugosité le substrat est qualifié d'hydrophobe ou d'hydrophile.



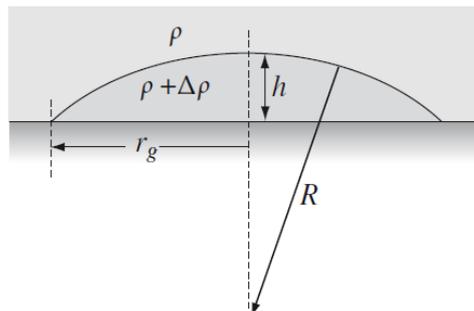
**Rq :** Voir plus de renseignement sur état de surface page 192 de De Gennes.

### 3.2 Influence de la gravité

Les effets de capillarité, qui sont directement liés à la courbure des interfaces, sont importants lorsque l'on s'intéresse à des phénomènes aux petites échelles de longueur. Pour les objets de grande taille, ils sont masqués par l'influence des force en volume, comme la gravité.



La figure illustre ce point : des gouttes de mercure de tailles différentes sont posées sur une surface horizontale. Les plus petites ont une forme de calotte sphérique, tandis que les plus grosses sont aplaties sous l'effet de la gravité. Estimons l'ordre de grandeur relatif des différences de pression capillaires et hydrostatiques intervenant sur une goutte en forme de calotte sphérique posée sur une surface plane.



Pour plus de généralités, on considère une goutte d'un fluide de densité  $\rho + \Delta\rho$  entourée d'un fluide de densité  $\rho$ . La différence de pression capillaire et la différence de pression hydrostatique sur la hauteur  $h$  de la goutte sont respectivement :

$$\Delta p_{cap} = 2\frac{\gamma}{R} \text{ et } \Delta p_{grav} = \Delta\rho gh$$

Or on a pour une goutte pas trop déformée par rapport à une calotte sphérique avec  $r_g$  le rayon de la ligne de contact :

$$\begin{aligned} R^2 &= (R - h)^2 + r_g^2 = r_g^2 + R^2 \left(1 - \frac{h}{R}\right)^2 \approx r_g^2 + R^2 \left(1 - \frac{2h}{R}\right) \\ \Leftrightarrow 0 &= r_g^2 - R^2 \left(\frac{2h}{R}\right) \\ \Leftrightarrow h &= \frac{r_g^2}{2R} \end{aligned}$$

On peut alors caractériser l'importance relative des effets de gravité et de ceux de capillarité par le rapport des différences de pression correspondantes, soit :

$$Bo = \frac{\Delta\rho gh}{2\gamma/R} \approx \frac{\Delta\rho g r_g^2}{\gamma} \quad (19)$$

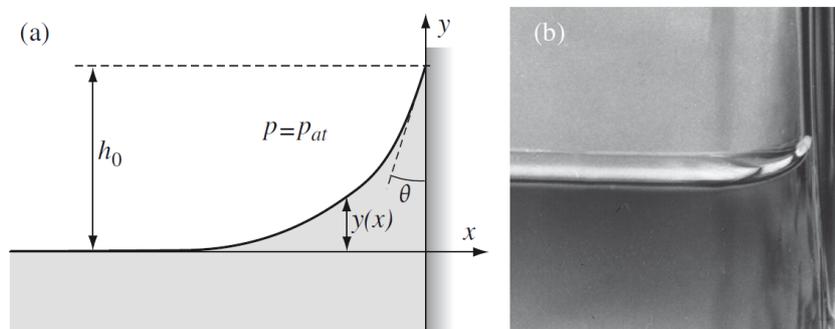
Ce rapport qui donne une valeur sans dimension est appelé nombre de Bond. Une grande valeur de ce nombre correspond à des effets de gravité dominants ceux de tension de surface. La valeur  $Bo = 1$  permet de définir une longueur caractéristique  $\ell_c$  appelée longueur capillaire :

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (20)$$

### 3.3 Ascension capillaire

(facultatif)

La longueur capillaire  $\ell_c$  intervient dans de nombreux phénomènes. Elle peut représenter, l'ordre de grandeur de la hauteur d'ascension capillaire d'un fluide le long d'une paroi verticale dans le cas où le fluide mouille celle-ci, c'est à dire lorsque le centre de courbure de l'interface est à l'extérieur du liquide.



Déterminons la hauteur d'ascension du liquide au voisinage de la paroi. La pression à l'intérieur du liquide à une ordonnée  $y(x)$  au-dessous de l'interface s'écrit :  $p_s(x) = p_{at} - (\gamma/R(x)) + \rho g y(x)$  où  $R(x)$  représente le rayon de courbure local de l'interface,  $p_{at}$  la pression de l'air au-dessus de l'interface. Le terme en  $\gamma/R$  représente les effets de la

tension superficielle et le terme  $\rho g y(x)$  ceux de pression hydrostatique. D'autre part, juste au-dessous de l'interface, dans sa partie plane, la pression dans le liquide est  $p_{sat}$ . On en déduit l'égalité :

$$\rho g y(x) = \frac{\gamma}{R(x)} \quad (21)$$

En utilisant la relation géométrique  $R(x) = [(1 + y'(x)^2)^{3/2}]/y''(x)$ , on obtient l'équation différentielle :

$$\rho g y = \gamma \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (22)$$

soit :

$$d(y^2) = -2 \frac{\gamma}{\rho g} d \left( \frac{1}{\sqrt{1 + y'^2}} \right) \quad (23)$$

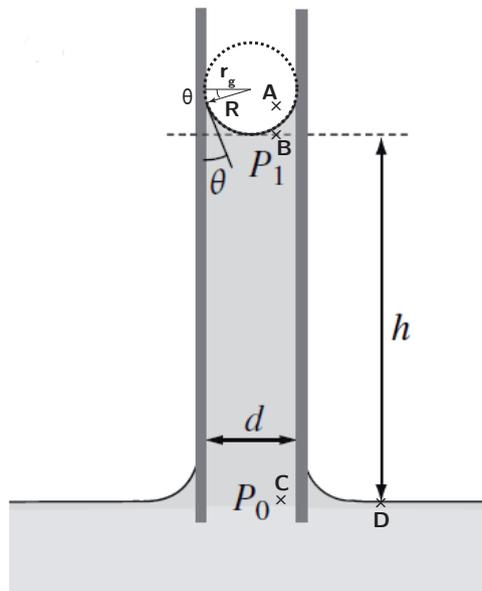
On voit apparaître l'échelle de longueur caractéristique du problème, la longueur capillaire. Par intégration, en utilisant les conditions asymptotiques pour  $x$  très grand (en valeur absolue),  $y \rightarrow 0$  et  $y' \rightarrow 0$  et en remarquant que  $y'(x=0) = -\cotan(\theta_0)$ , on obtient pour la hauteur d'ascension capillaire le long de la paroi :

$$h_0^2 = 2\ell_c(1 - \sin(\theta_0)) \quad (24)$$

Cette hauteur d'ascension est donc bien de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire, corrigée par un facteur faisant intervenir les propriétés de mouillage de la paroi par le liquide (angle de raccordement  $\theta_0$ ).

### Ascension capillaire dans un tube : loi de Jurin

**MANIP : Expérience quantitative de la mesure de hauteur d'ascension page 458 Bellier.**



Lorsqu'un tube capillaire est plongé dans un liquide, on observe une déformation de l'interface près des parois mais également une ascension du ménisque dans le tube par rapport à l'extérieur si celui-là est de petit diamètre et si le fluide est mouillant pour la paroi du tube (angle de raccordement  $\theta$  avec la paroi solide inférieur à  $90^\circ$ ); si le fluide est non mouillant (comme le mercure) le niveau de l'interface dans le tube est plus bas

qu'à l'extérieur. Nous allons calculer l'ordre de grandeur de la différence de niveau entre l'intérieur et l'extérieur du tube.

On sait la loi de Laplace s'écrit au niveau de l'interface entre les points  $A$  et  $B$  :

$$\Delta P = P_A - P_B = \frac{2\gamma}{R} \quad (25)$$

avec  $r_g = R \cos(\theta)$ . Si on applique la loi de l'hydrostatique entre  $C$  et  $B$  et  $D$  et  $A$  :

$$\begin{aligned} P_C &= P_B + \rho_f g h \\ P_D &= P_A + \rho_g g h \end{aligned}$$

Ainsi on a en supposant que  $P_C = P_D$  et  $\rho_f \gg \rho_g$  :

$$\begin{aligned} \underbrace{P_D - P_C}_{=0} &= P_A - P_B + (\rho_g - \rho_f) g h \\ \Leftrightarrow 0 &= \Delta P - \rho_f g h \\ \Leftrightarrow \rho_f g h &= \Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{r_g} \quad (26) \\ \Rightarrow h &= \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\rho_f g r_g} \end{aligned}$$

On vient de trouver la loi de Jurin. Cette loi permet ainsi de déterminer la tension superficielle d'un liquide connaissant la hauteur d'ascension et en supposant un mouillage idéal ( $\theta = 0$ ) :

$$\gamma = \frac{h \rho_f r_g}{2} \quad (27)$$

**Rq** : Autre méthode : énergétique voir BUP n.851(2).

## Conclusion

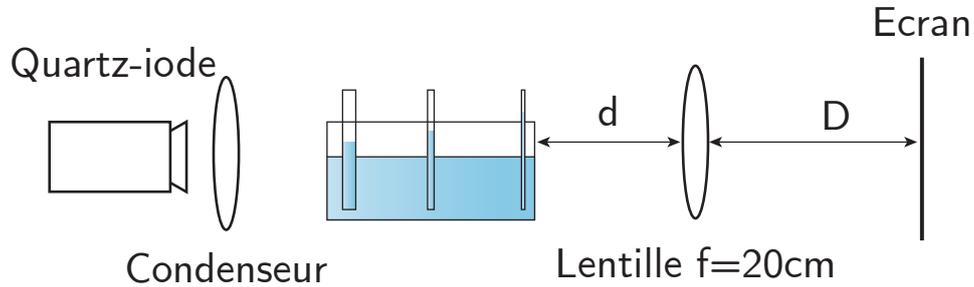
On a vu dans cette leçon comment que les phénomènes interfaciaux entraînent dans de nombreuses problématiques physiques et est utilisé dans plusieurs processus industriel et naturel.

Nous avons pu découvrir précisément ce qu'est la tension superficielle à l'échelle microscopique et quels en sont les manifestations. On sait désormais quels sont les outils qui permettent de cette constante propre à chaque liquide. On a également pu voir comment on peut décrire mathématiquement une interface à deux fluides par la loi de Laplace puis trois phases différentes par la loi de Jurin.

# MANIP : Loi de Jurin

## MANIP Bellier page 458

On va mesurer la hauteur d'ascension de l'eau dans un capillaire pour déterminer expérimentalement la valeur de sa constant de tension de surface.



On utilise des capillaires de rayon  $r_g$  différent que l'on plonge dans de l'eau colorée. On place notre dispositif dans un système optique : on utilise une lentille de focale de l'ordre de 20cm. On sait que le grandissement est donné par :

$$\alpha = \frac{D}{d} \quad (28)$$

Ainsi connaissant ce paramètre la hauteur  $h'$  mesuré sur l'écran peut directement donné  $h$  dans le capillaire par la relation :

$$h = \frac{h'}{\alpha} \quad (29)$$

Ainsi on trouve  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{h\rho_f r_g}{2} \quad (30)$$

avec l'erreur associée :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2 + \left(\frac{\Delta r_g}{r_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\rho_f}{\rho_f}\right)^2} \quad (31)$$

On peut également remarquer que plus le rayon du capillaire est faible plus la hauteur d'ascension est importante.