

LPS: Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

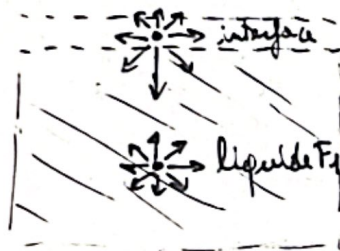
Energie de surface

● Notion de tension de surface

Pour décrire correctement la physique aux interfaces, il faut tenir compte des interactions moléculaires à courte portée qui s'exercent de part et d'autre de l'interface.

théorie classique de la capillarité: on modélise une interface comme une surface math. à laquelle on associe une certaine élasticité représentée par la prop. physique de tension superficielle.

✱ gaz F_2



Soit un liquide F_1 en contact avec la vapeur F_2
→ au sein de chaque fluide, les molécules subissent les interactions de très courte portée et les interactions de Van Der Waals attractives.

Ainsi, dans F_1 , chaque molécule possède une énergie d'interaction E_1 résultant de l'interaction attractive avec son voisinage immédiat.

De même, on définit une énergie d'interaction E_2 au sein de F_2 .

Par contre, il y a une couche de fluide dans laquelle les molécules sont soumises à l'action des deux fluides, film moléculaire d'épaisseur d'ordre de grandeur a , dimension d'une molécule.

Soit E_{12} l'énergie d'interaction d'une molécule interfaciale, avec $|E_{12}|$ entre $|E_1|$ et $|E_2|$.

Si N est le nbr de molécules et N_s le nbr de molécules à l'interface, l'énergie de F_1 s'écrit: $E_1 = (N - N_s)E_1 + N_s \cdot E_{12} = N \cdot E_1 + E_s$, avec $E_s = N_s(E_{12} - E_1)$

représente l'énergie de l'interface.

→ on peut associer à l'interface une énergie liée à l'anisotropie des forces d'interaction moléculaire, où le terme d'anisotropie $E_{12} - E_1$ est positif.

enfin, le nbr de molécules à l'interface est $\propto$ à l'aire S de l'interface $\Leftrightarrow N_s \propto \frac{S}{a^2}$

→ $E_s = \gamma \cdot S$, avec $\gamma \approx \frac{E_{12} - E_1}{a^2}$, où γ est la tension superficielle $[\gamma] = \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$

Conséquences expérimentales

Forme des bulles gouttes

● Augmenter la surface interfaciale d'un liquide (plus gén d'un fluide) coûte donc de l'énergie → un liquide adoptera une forme qui minimise la surface compte tenu des contraintes. On peut montrer facilement que pour un volume donné, la surface qui minimise l'énergie est celle d'une sphère.

- Ex: . goutte d'huile dans un mélange eau - éthanol de m densité $\rightarrow$ sphère
 . bulles de CO_2 dans la champagne $\rightarrow$ sphères

Coalescence

Ainsi, on comprend que deux gouttes sphériques ayant intérêt, d'un pt de vue énergétique, à former une goutte plus grosse.

Ex: on agite énergiquement un mélange eau - huile $\rightarrow$ émulsion de petites gouttes d'huile dans l'eau. Mais émulsion instable $\rightarrow$ coalescence des petites gouttes $\rightarrow$ après un certain tps, on a séparation de phases.

Ex: soient deux gouttes sphériques de rayon r qui coalescent pour former une seule goutte de rayon r' . Montrer que cette transfo s'accompagne d'un gain d'énergie.

V des deux gouttes $= 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$ et l'interface totale $S = 2 \cdot 4 \pi r^2 = 8 \pi r^2$.

V conservé $\rightarrow$ après coalescence, $V = \frac{4}{3} \pi r'^3 = \frac{8}{3} \pi r^3 \Leftrightarrow r'^3 = 2 r^3 \Leftrightarrow r' = \sqrt[3]{2} r$

l'interface $S' = 4 \pi r'^2 = 4 \pi (\sqrt[3]{2} r)^2 = 2^{\frac{2}{3}} \cdot 4 \pi r^2 = 2^{\frac{2}{3}} \cdot S \approx 1,6 \cdot S$

Ainsi $E_{S_1} = 2 \cdot \gamma S$ et $E_{S_2} = \gamma S' = 1,6 \gamma S \rightarrow \Delta E = E_{S_2} - E_{S_1} = -0,4 \cdot \gamma S < 0$
 $\rightarrow$ gain d'énergie

Retard des changements d'état

Détente isotherme d'un liquide: thermo $\leftrightarrow$ on - dessous de la pression de vapeur saturante, le liq change de phase $\rightarrow$ vaporisation.

Néanmoins, la formation de la 1ère bulle de vapeur coûte bcp d'énergie $\rightarrow$ le liq peut exister en phase métastable, en - dessous de la pression de vap. saturante; on parle de retard à la vaporisation $\rightarrow$ une petite perturbation locale peut suffire à déclencher la formation de cette 1ère bulle de vap. Principe des détecteurs de particules à chambres à bulles.

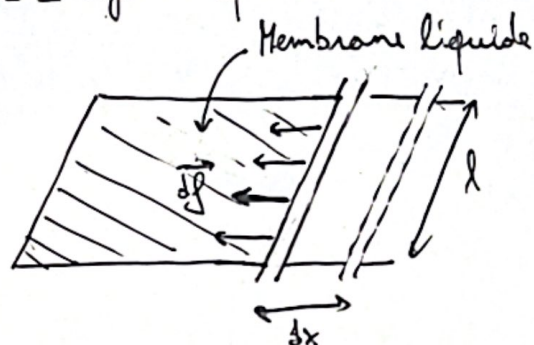
NB: il peut y avoir retard à la liquéfaction pour la vapeur sur-saturante, par symétrie.
 $\rightarrow$ phénomène de la chambre à Wilson, autre type de détect. de particule.

Rôle des tensio-actifs

Tensioactifs: molécules amphiphiles $\rightarrow$ dans l'eau, ces moléc. se placent à la surface, avec la queue hydrophobe pointant à l'extérieur $\rightarrow$ stabilisation de la surface $\rightarrow$ chute de la tension superficielle. Une fois la surface saturée, les tensioactifs vont former des micelles (qui peuvent englober des matières grasses, par ex $\rightarrow$ effet nettoyant). la concentration au - dessus de laquelle les micelles commencent à se former: concentration micellaire critique (CMC) $\rightarrow$ on l'obtient en déterminant la conc à pt laquelle la tension superficielle commence à chuter.

Forces capillaires

Expression de la force capillaire



On forme une lame d'eau saumâtre sur un cadre rect dont l'un des côtés est mobile; le liq cherchant à min. sa surface, il faut exercer une force sur la tige mobile pour maintenir la surface constante.

Soit un dépl. quasi-statique de la tige de longueur $l \rightarrow$ représente une force F_{op} . On note δx le dépl $\rightarrow$ TEC appliqué à la tige: $dE_c = 0 = \delta W = F_{op} \cdot dx + \delta W_s$
où δW_s est le travail résistant des forces capillaires. Or, ces forces découlent d'une énergie pot.:

● $\delta W_s = -dE_s$ or $E_s = \gamma \cdot S$, et ici $S = \delta x \cdot l \cdot 2$

$\nearrow$ 2 côtés de la membrane
 $\rightarrow$ 2 interfaces liq/gaz.

$\rightarrow \delta W_s = -dE_s = -2\gamma l dx$

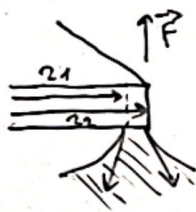
$\rightarrow F_{op} = -\frac{\delta W_s}{dx} = 2\gamma l \rightarrow$ résultante des forces capillaires s'exerce sur la tige.

NB: de façon générale, on peut traiter une interface comme une membrane tendue: chaque portion de surface est le siège de forces cap. réparties sur le contour C délimitant la portion de surface, et ces forces sont tangentes à l'interface, $\perp$ en tout point à C , et sommées par: $\vec{\delta f} = \gamma d\vec{n}$.

Mesure et propriétés de la tension superficielle

● Méthode de l'anneau

On plonge un anneau (en platine en général) dans le liquide à étudier, puis on le remonte délicatement $\rightarrow$ on étire un film au-dessus de l'anneau.



Au cours de l'étirement du film de liquide, la force exercée sur l'anneau est mesurée à l'aide d'un dynamomètre, et le système passe par unueil où la force est max: dans ce cas, les forces cap. sont verticales. On note r_1 le rayon int de l'anneau, et r_2 le rayon ext

$\rightarrow F_{max} = 2\pi(r_1 + r_2)\gamma \approx 4\pi r_2\gamma$ avec $r_1 \approx r_2$ (anneau fin)

$\rightarrow$ la mesure de F_{max} permet de déterminer la tension superficielle du fluide.

Ordre de grandeur

A T ordinaire, pour les liquides, $\gamma \approx 995 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$. Ex: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma = 73 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ à 20°C

$$\text{Hg} \rightarrow \gamma = 475 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad (2)$$

NB: $\gamma = \gamma(T)$: $\gamma \downarrow$ quand $T \uparrow$, jusqu'à ce que $\gamma \rightarrow 0$ à T_{crit}

Théorème de Laplace

Un petit contour circulaire sur dans la surface libre plane d'un liq en éq est soumis à des forces de tension superficielle situées dans son plan, et dont la résultante est nulle. Par contre, pour une surf sphérique, les forces exercées sur ce m contour ont une résultante orientée vers l'intérieur de la sphère $\rightarrow$ il faut une Δp (surpression) pour maintenir l'équilibre $\rightarrow$ plus la courbure est importante, plus Δp sera grande.

Soit une bulle de gaz contenue dans un liq, et γ la tension superficielle à l'interface gaz-liq. On suppose pour subir à la bulle une transfo pression statique en augmentant son rayon de $\Delta R \rightarrow$ l'aire de l'interface $\nearrow$ de $dS = 8\pi R \Delta R$ et $dV = 4\pi R^2 \Delta R$

On applique le TEC à l'interface: $dE_c = 0 = \delta W_{\text{ext}} + \delta W_{\text{int}}$, avec p_{int} et p_{ext} les

forces ext $\rightarrow \delta W_{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} dV + p_{\text{int}} dV = \Delta p \cdot 4\pi R^2 \Delta R$

Par ailleurs, les forces internes sont les forces de tension sup, qui tendent à une Δp :

$$\delta W_{\text{int}} = -\gamma dS = -8\pi\gamma R \Delta R$$

$$\rightarrow dE_c = 0 = \Delta p \cdot 4\pi R^2 \Delta R - 8\pi\gamma R \Delta R \Leftrightarrow \Delta p \cdot 4\pi R^2 \Delta R = 8\pi\gamma R \Delta R$$
$$\Leftrightarrow \Delta p = \frac{2\gamma}{R}$$

NB: bulle de savon $\Leftrightarrow$ 2 interfaces liq-gaz $\rightarrow \Delta p = \frac{4\gamma}{R}$

$\rightarrow \Delta p$ est d'autant plus importante que la courbure moyenne $C = \frac{2}{R}$ est importante.

NB: généralisation à une géom. quelconque $\rightarrow$ loi de Young-Laplace

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \text{ avec } R_1 \text{ et } R_2 \text{ les rayons de courbure principaux de l'interface au pt considéré.}$$

NB: R_1 et R_2 positifs lorsque le rayon de courbure est du côté du milieu 1.

NB: interface sphérique $\Leftrightarrow R_1 = R_2 = R \rightarrow$ on retrouve $\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$.

Très grande

Bulle de rayon $R \approx 1 \text{ cm}$, avec $\gamma = 25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} \rightarrow \Delta p \approx 10 \text{ Pa}$

→ pour faire de grosses bulles, il faut fournir peu d'énergie (surface importante) avec une faible surpression ($\propto \frac{1}{R}$) → il faut souffler tout doucement et longtemps.

Mécanisme d'une mousse

Mousse humide (ex: mousse à raser, mousse de bière, etc.) → le gaz est emprisonné dans des bulles sphériques séparées par un film liq ≠ diffusif au gaz, selon l'épaisseur de la membrane et la taille des moléc gazeuses. le gaz emprisonné est en surpression $p > p_{\text{liq}}$ et Young-plateau.

→ la pression est plus importante dans les petites bulles → mécanisme d'une mousse: le gaz contenu dans les petites bulles traverse la membrane par diffusion → zones de basse pression ie grosses bulles → les petites bulles se vident dans les grosses, et la mousse s'ensuit en grosses bulles.

Surface minimale

Lorsque l'on trempe une struct. métallique dans une eau savonneuse, on obtient une surf. min ie l'interface va chercher à min. l'énergie de surface, surf. min. qui a la propriété suivante: si la surf est ouverte, $\Delta p = 0 \rightarrow \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0$ (courbure moyenne nulle)

NB: dans la plupart des cas: lames planes qui forment une surf. min ($R_1, R_2 \rightarrow \infty$), ou bien des lames avec deux rayons de courbure opposés (ex: caténaïde).

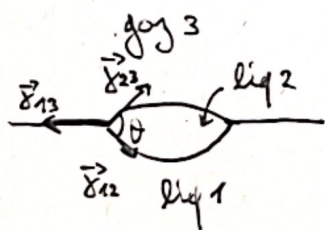


→ surf min entre 2 cercles;
si cercles coaxiaux: caténaïde
= figure de révolution d'une chaînette autour de l'axe commun de ces 2 cercles.

Mouillage

Angle de contact

Équilibre au contact de trois fluides



On dépose une petite gte de liq 2 sur un autre liq 1, plus dense. L'ensemble des pts de contact avec les 2 liquides et l'air (gaz 3) forme une ligne: la ligne triple.

→ on s'intéresse aux forces capillaires s'exerçant sur cette ligne triple.

L'équilibre n'est possible que si la résultante des forces capillaires peut s'annuler $\Rightarrow$ définit l'angle de contact θ : $\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = \vec{0}$, avec $\vec{\gamma}_{ij} = \frac{d\vec{F}_{ij}}{dl}$ la densité linéique de force capillaire.

NB: cet éq. suppose que l'on puisse former un Δ

(dit triangle de Neumann) avec les trois vect $\vec{\gamma}_{ij} \rightarrow$ possible qu'à cet éq. que chaque tension de surface soit inférieure à la somme des deux autres. Dans le cas contraire, le liq 2 s'étale sur le liq 1 $\Rightarrow$ mouillage total.

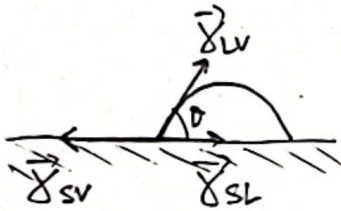
Ex: on dépose une goutte d'huile d'olive sur de l'eau. Ya-t-il étalement ou non?

On a: $\gamma_{\text{eau-air}} = 73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$; $\gamma_{\text{huile-air}} = 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$; $\gamma_{\text{huile-eau}} = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$

$\rightarrow$ $\exists$ une situation tq $\gamma_{\text{huile-eau}} + \gamma_{\text{huile-air}} < \gamma_{\text{eau-air}} \Leftrightarrow 18 + 32 = 50 < 73$

$\rightarrow$ la 1^{re} éq n'est pas respectée $\rightarrow$ l'huile d'olive s'étale.

Equilibre d'un liquide au contact d'un solide



On dépose une goutte de liquide sur un support plan. En général, le liq adopte la forme ci-dessus, résultant d'un compromis entre le poids du liq. qui tend à diminuer la pos. du centre de gravité de la goutte et les forces cap. qui tendent à minimiser l'aire de la surface libre.

A l'éq, la résultante des forces cap. en un pt de la ligne triple s'annule $\rightarrow$ en projection sur le plan de la surf. solide, on a: $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}$ (Young 1805)

$\rightarrow$ définit l'angle de contact θ . Trois cas de figure:

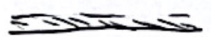
. $\theta > \frac{\pi}{2}$: liq non-mouillant (Ex: Hg - verre - air)



. $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$: liq à mouillage partiel (Ex: H2O - verre - air)



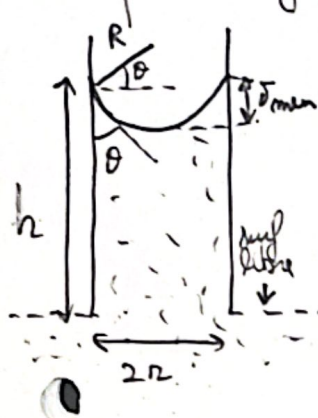
. θ non-défini $\rightarrow$ mouillage complet du liq. sur le substrat solide.



NB: sans la dir. $\perp$ à la surf. solide, les forces cap. ne se compensent pas $\Rightarrow$ le solide se déforme. On peut montrer que, pour les solides courants, cette déformation est plus petite que la taille d'un atome $\rightarrow$ négligeable.

Ascension capillaire

Quand on plonge un capillaire propre (tube étroit de rayon r) dans de l'eau, on observe l'ascension d'une colonne d'eau dans le capillaire, en l'absence de pesanteur. Cette ascension est d'autant plus importante que r est petit, soit $h = \frac{C \sigma \cos \theta}{r}$, avec C dépendant du liq et de l'angle de contact.



Ménisque sphérique de rayon R , avec $R = \frac{r}{\cos \theta}$

L'air est à la pression $p_0 \rightarrow$ la pression dans le liq au voisinage du ménisque vaut $p_0 - \Delta p$, avec $\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$ (Young-Laplace)

$$\rightarrow p_h = p_0 - \Delta p = p_0 - \frac{2\gamma}{R} = p_0 - \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

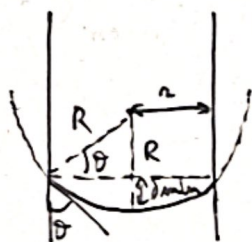
Hydrostatique au niveau de la surface libre du réservoir dans lequel le capillaire est plongé: $p_0 = p_h + \rho g h = p_0 - \frac{2\gamma \cos \theta}{r} + \rho g h \Rightarrow h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{r}$ loi de Jurin

$\rightarrow$ ascension cap $\Leftrightarrow$ le liq mouille la paroi ($\theta < \frac{\pi}{2}$). Par contre, pour un liq non-mouillant ($\theta > \frac{\pi}{2}$), il y a descente capillaire (Hg dans cap. en verre par ex.).

UB: loi de Jurin $\Leftrightarrow$ ménisque sphérique $\Leftrightarrow$ r sous ménisque uniforme.

Or, comme les bords du ménisque sont plus hauts que le centre de celui-ci,

cette r ne peut être uniforme $\rightarrow$ elle ne peut l'être que dans l'approx. où l'écart du ménisque est négligeable devant la hauteur d'ascension h .



$$\sin \theta \approx R = R \sin \theta + \delta_{men} \Leftrightarrow \delta_{men} = R(1 - \sin \theta) = r \frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta}$$

$$\text{on veut } \delta_{men} \ll h \rightarrow r \frac{1 - \sin \theta}{\cos \theta} \ll \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{r}$$

$$\Leftrightarrow r^2 \ll \frac{\cos^2 \theta}{1 - \sin \theta} \frac{2\gamma}{\rho g} \Leftrightarrow r \ll \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin \theta}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

et pour $\theta \rightarrow 0$ (petits angles) $\Leftrightarrow r \ll \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = l_c$ (longueur cap.)

Ex: $r \ll 2,7 \text{ mm}$ pour l'eau dans un cap. en verre.