

D5 – PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX IMPLIQUANT DES FLUIDES

31 mars 2021

Correcteur

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : L2

Prérequis

- Premier principe
- Potentiels thermodynamiques
- Hydrostatique

Expériences

- ☞ Mesure de la tension superficielle par arrachement

Table des matières

1	Tension Superficielle	2
1.1	Origine Microscopique	2
1.2	Tensiométrie par arrachement	2
2	Implication physique	2
2.1	Loi de Laplace	2
2.2	Loi Young-Dupré	3
3	Fluide dans un capillaire	3
3.1	Ascension capillaire	3
3.2	Condensation capillaire	3

1 Tension Superficielle

1.1 Origine Microscopique

Les molécules situées à la surface d'un fluide ne subissent pas les mêmes interactions que les molécules du volume. L'interface possède donc sa propre équation d'état, distincte de l'équation d'état du fluide. Thermodynamiquement, on exprime la variation de l'énergie interne de l'ensemble volume et surface par :

$$dU = dU_{vol} + \gamma dA = TdS - pdV + \mu dN + \gamma dA \quad (1)$$

γdA est le travail réversible nécessaire à augmenter la surface de l'aire dA .

La tension de surface γ est définie par :

$$\gamma = \frac{\partial U}{\partial A} \quad (2)$$

1.2 Tensiométrie par arrachement

Une méthode pour mesurer la tension de surface est de mesurer la force qu'exerce le fluide sur un objet étirant sa surface.

On place un anneau de rayon R à la surface de l'eau, puis on exerce sur lui une force (mesurée au dynamomètre) de plus en plus grande pour l'arracher à l'eau. La surface de l'eau se déforme et s'étire pour accompagner l'anneau. Juste avant l'arrachement, l'interface est parfaitement verticale (alignée avec l'anneau). Le travail à exercer pour tirer l'anneau d'une hauteur dx est alors :

$$\delta W = 2\gamma 2\pi R dx \quad (3)$$

Le facteur deux vient du fait qu'il y a en réalité deux interfaces : une sur le cercle intérieur, l'autre sur le cercle extérieur. La force exercée sur l'anneau est donc :

$$F = \gamma 4\pi R \quad (4)$$

Ainsi, la mesure de la force exercée par le liquide sur l'anneau juste avant l'arrachement permet de remonter à la tension superficielle.

2 Implication physique

2.1 Loi de Laplace

Soit une bulle de gaz en équilibre avec un fluide de pression p_0 et de température T_0 . On note p, V, T, S, U la pression, le volume, la température, l'entropie et l'énergie interne de la bulle. Le potentiel thermodynamique adapté est $G^* = U - T_0 S + p_0 V$. On a :

$$\begin{aligned} dG^* &= (T - T_0)dS + (p_0 - p)dV + \gamma dA \\ dG^* &= (T - T_0)dS + (p_0 - p)4\pi R^2 dR + \gamma 8\pi R dR \\ dG^* &= (T - T_0)dS + 4\pi R^2 \left(p_0 - p + \frac{2\gamma}{R} \right) dR \end{aligned}$$

On a donc à l'équilibre :

$$\begin{aligned} T &= T_0 \\ p &= p_0 + \frac{2\gamma}{R} \end{aligned}$$

La pression à l'intérieur de la bulle est plus forte que la pression à l'extérieur, c'est la loi de Laplace.

De manière plus générale, on a, à l'interface entre deux fluides (où C est la de l'interface entre les deux fluides) :

$$p_{int} = p_{ext} + C\gamma \quad (5)$$

Remarque : si la pression est homogène à l'intérieur et à l'extérieur, alors la courbure de l'interface C est la même en tout point de l'interface.

Remarque : Plus la bulle est petite, plus la pression à l'intérieur est grande. C'est pour cela, par exemple, que gonfler un ballon est plus facile à la fin (ballon gonflé) qu'au début (ballon vide).

2.2 Loi Young-Dupré

On place un goutte sur un substrat solide. On s'intéresse au mouillage, c'est à dire à l'étalement de la goutte sur le substrat. On note θ_E l'angle de contact au niveau de la ligne triple, c'est à dire l'angle entre l'interface solide-liquide et l'interface liquide-gaz. Plus cet angle est faible, plus la goutte s'étale.

Cet angle dépend des trois tensions de surfaces correspondant aux interfaces solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz (on notera γ_{SL} , γ_{SG} et γ_{LG}).

On définit le paramètre d'étalement $S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$, il s'agit de la différence d'énergie surfacique sur substrat sec et du substrat mouillé. Si $S > 0$, l'énergie baisse lorsque le substrat se mouille, le liquide le recouvre entièrement d'un film, on parle de mouillage total. Dans le cas contraire, on parle de mouillage partiel.

Augmentons le rayon de la goutte d'une longueur infinitésimale dr . Les aires des trois interfaces évoluent alors comme :

$$\begin{aligned} dA_{SG} &= -2\pi r dr \\ dA_{SL} &= 2\pi r dr \\ dA_{LG} &= \cos(\theta_E) 2\pi r dr \end{aligned}$$

La condition d'équilibre :

$$\begin{aligned} \gamma_{SG} dA_{SG} + \gamma_{SL} dA_{SL} + \gamma_{LG} dA_{LG} &= 0 \\ (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \gamma_{LG} \cos(\theta_E) &= 0 \\ \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} &= \cos(\theta_E) \\ \frac{S}{\gamma_{LG}} + 1 &= \cos(\theta_E) \end{aligned}$$

On remarque que cette équation n'a de solution qu'en cas de mouillage partiel. Par ailleurs, si $\theta_E < \pi/2$, on parle de liquide mouillant. Dans le cas contraire on parle de liquide non-mouillant.

3 Fluide dans un capillaire

3.1 Ascension capillaire

On plonge l'extrémité d'un capillaire de rayon r dans un fluide. A l'intérieur du capillaire, le fluide atteint une hauteur différente de celle du fluide extérieur. On écrit cette différence de hauteur h .

Analysons la situation du point de vue thermodynamique. Faire varier la hauteur du liquide dans le capillaire d'une hauteur dh fait varier l'énergie interne du système de la manière suivante :

$$dU = \pi r^2 \rho g h dh + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) 2\pi r dh \quad (6)$$

La condition d'équilibre :

$$0 = r \rho g h dh + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) 2 dh \quad (7)$$

$$h = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{r \rho g} = \frac{2\gamma_{LG} \cos(\theta_E)}{r \rho g} \quad (8)$$

C'est la loi de Jurin.

Remarque : Si le liquide est mouillant, alors le liquide monte dans le capillaire. S'il est non-mouillant à l'inverse, alors il descend.

Remarque : on peut retrouver cette loi en utilisant la différence de pression induite par la courbure du ménisque (loi de Laplace).

3.2 Condensation capillaire

Soit une vapeur à la pression p_0 et ma température T_0 telle que p_0 soit légèrement inférieur à p_{sat} .

Soit un capillaire de rayon r . Si le liquide est mouillant, alors une phase liquide peut se former dans le capillaire.

Étudions le potentiel thermodynamique $G^* = U - T_0 S + p_0 V$ en fonction de la hauteur x de liquide dans le capillaire :

$$dG = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV + \gamma_{LG} dA + 2\pi r (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) dx + (\mu_l(T, P) - \mu_g(T_0, P_0)) dn_l \quad (9)$$

- A l'équilibre, $T = T_0$.
- La relation de Laplace nous donne la relation entre p et p_0 en fonction du rayon de courbure R du ménisque : $p = p_0 - 2\gamma_{LG}/R$.
- La courbure du ménisque est, quand à elle, est relié à l'angle de contact au niveau de la ligne triple (donné par la relation de Young-Dupré) : $R = r/\cos(\theta_E)$.
- La forme du capillaire étant supposée constante tout le long de celui-ci, la surface du ménisque ne change pas ($dA = 0$).

On peut alors ré-écrire le potentiel :

$$dG = \frac{2\gamma_{LG}}{R}\pi r^2 dx + 2\pi r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dx + \left(\mu_l\left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma_{LG}}{R}\right) - \mu_g(T_0, P_0)\right)\pi r^2 \frac{dx}{V_{m_l}} \quad (10)$$

Regardons de plus près les potentiels chimiques :

$$\mu_g(T_0, P_0) = \mu_g(T_0, P_{sat}) + RT_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_{sat}}\right) \quad (11)$$

$$\mu_l\left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma_{LG}}{R}\right) \simeq \mu_l(T_0, P_0) - \frac{2\gamma_{LG}}{R}V_{m_l} \quad (12)$$

$$\mu_l(T_0, P_0) \simeq \mu_l(T_0, P_{sat}) + (P_0 - P_{sat})V_{m_l} \quad (13)$$

Finalement,

$$\mu_l\left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma_{LG}}{R}\right) \simeq \mu_g(T_0, P_0) + RT_0 \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) + (P_0 - P_{sat})V_{m_l} - \frac{2\gamma_{LG}}{R}V_{m_l} \quad (14)$$

Le capillaire se remplit si $dG/dx < 0$, c'est à dire si :

$$\frac{dG}{dx} = \frac{2\gamma_{LG}}{R}\pi r^2 + 2\pi r(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \left(RT_0 \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) + (P_0 - P_{sat})V_{m_l} - \frac{2\gamma_{LG}}{R}V_{m_l}\right)\frac{\pi r^2}{V_{m_l}} < 0 \quad (15)$$

$$2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \left(RT_0 \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) + (P_0 - P_{sat})V_{m_l}\right)\frac{r}{V_{m_l}} < 0 \quad (16)$$

$$r < \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\frac{RT_0}{V_{m_l}} \ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) + (P_0 - P_{sat})} \simeq \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\left(\frac{V_{m_g}}{V_{m_l}} - 1\right)(P_{sat} - P_0)} \quad (17)$$

Si $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ (liquide mouillant), alors il existe un rayon limite en deçà duquel l'eau se condense dans le capillaire. Se phénomène est particulièrement visible durant les moussons. L'eau contenue dans l'air très humide condense dans les fibres des vêtements. Si on étend du linge sec, il se mouille !