

# QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MILIEUX BIDIMENSIONNELS

Mathieu Poujade      François Levrier

12 Février 1997

## 1 Introduction de la notion de tension de surface

### 1.1 Définitions

L'expérience montre que pour augmenter la surface libre d'un fluide (respectivement l'interface entre deux fluides) d'une quantité  $\Delta S$ , il faut en général fournir une énergie  $\Delta \mathcal{E}$  proportionnelle à l'accroissement de la surface. La constante de proportionnalité est notée  $\gamma$  et s'appelle la *tension de surface du fluide* (respectivement *tension interfaciale entre les deux fluides*):

$$\Delta \mathcal{E} = \gamma \Delta S$$

Par conséquent, un fluide tend à minimiser sa surface libre en accord avec les contraintes auxquelles il est soumis. C'est ce que l'on observe dans les vaisseaux spatiaux: le fluide n'étant plus soumis à aucune autre contrainte, la tension superficielle lui donne une forme sphérique. C'est en effet la sphère qui, pour un volume donné, présente une surface minimale. <sup>1</sup>

### 1.2 Forme des gouttes

On forme des gouttes d'huile silicone colorée en rouge successivement dans l'eau pure, l'alcool pur, puis dans des mélanges eau-alcool de concentrations diverses. On observe les résultats suivants: <sup>2</sup>

- L'huile s'étale à la surface de l'eau. On en déduit que:

$$\rho_{\text{huile}} < 1$$

---

<sup>1</sup>L'apesanteur est nécessaire pour observer cet effet, car la présence d'un champ de pesanteur impose des équipotentielles planes.

<sup>2</sup>On note  $\rho_x$  la densité de x par rapport à l'eau

- Au contraire, elle tombe au fond de l'éthanol pur en formant des gouttes assez sphériques. Par suite:

$$\rho_{huile} > \rho_{ethanol}$$

On forme donc un mélange à partir d'un volume initial  $V_{eau}$  d'eau et d'un volume ajouté  $V_{ethanol}$  d'éthanol. La densité par rapport à l'eau du mélange obtenu s'écrit:

$$\rho = \frac{V_{eau}\rho_{eau} + V_{ethanol}\rho_{ethanol}}{V_{eau} + V_{ethanol}}$$

A partir d'eau pure, on augmente alors  $V_{ethanol}$  jusqu'à ce qu'une goutte d'huile déposée au milieu du mélange reste en suspension<sup>3 4</sup>

On donne  $\rho_{ethanol} = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ . Pour  $V_{eau} = 4,0 \text{ cm}^3$ , on trouve que le volume critique d'éthanol à rajouter est

$$V_{ethanol} = 2,2 \text{ cm}^3$$

Par conséquent:

$$\rho_{huile} = 0.92 \text{ g.cm}^{-3}$$

## 2 Mesures de tensions superficielles et interfaciales

### 2.1 La montée capillaire

#### 2.1.1 Le phénomène

Plaçons un tube fin verticalement dans un large récipient rempli d'eau pure. On constate d'une part que le niveau de l'eau est plus haut dans le tube fin que dans le récipient, et d'autre part qu'il se forme un ménisque de chaque côté de la paroi du tube. On observe que cette *montée capillaire* est inversement proportionnelle au diamètre du tube.

#### 2.1.2 Interprétation physique

Notons  $P_0$  la pression atmosphérique et  $P$  la pression du liquide aux alentours de la surface. On peut montrer (Voir appendice) que:

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{\gamma}{R}$$

<sup>3</sup>Il est aussi possible de partir d'éthanol pur et de rajouter de l'eau progressivement.

<sup>4</sup>On pourrait penser se contenter de déposer une goutte d'huile au départ et de repérer l'instant où elle tombe. Cependant, il existe un effet d'hystérésis qui décalerait cet instant, d'où il résulterait une erreur systématique sur la mesure.

où  $R$  est le rayon de courbure et  $\gamma$  la tension de surface. Si l'on se réfère à la figure 1, on en déduit que:

$$P_0 + \rho gh - P_0 = \frac{\gamma}{R}$$

Dans la mesure où l'on peut assimiler la surface libre à une portion de sphère, on peut raisonnablement écrire:

$$R \approx s$$

Par conséquent on obtient une loi de la forme voulue:

$$h \approx \frac{\gamma}{\rho g s}$$

### 2.1.3 Résultats expérimentaux

Tube numéro	Diamètre en $mm$	Hauteur de montée en $mm$	$\gamma$ en $mN.m^{-1}$
1	1	6,5	65
2	2	3,5	70
3	4	1,5	60

On a par cette méthode une détermination assez grossière de la tension superficielle de l'eau.

$$\gamma = 65 \pm 5 \text{ mN.m}^{-1}$$

## 2.2 La méthode du poids de goutte

### 2.2.1 Le principe

On cherche à mesurer la tension interfaciale entre deux fluides que l'on désigne par 1 et 2. Pour cela, on remarque qu'une goutte du fluide 1 formée au bout d'un tube de diamètre  $r$  plongé dans 2 a une masse  $m$  reliée à la tension cherchée  $\gamma_{12}$  par la formule:

$$m = \frac{2\pi r \rho_1 f \gamma_{12}}{|\rho_1 - \rho_2| g}$$

où  $f$  est un coefficient dépendant du rapport  $r/v^{1/3}$  uniquement.

C'est justement le volume  $v$  d'une goutte qui est à déterminer. Pour ce faire, on vide  $N$  gouttes de 1 dans 2, totalisant un volume  $V$ . On a donc

$$v = \frac{V}{N}$$

On dispose alors d'une formule simple donnant  $\gamma_{12}$ :

$$\gamma_{12} = \frac{V|\rho_1 - \rho_2|g}{2\pi N r f}$$

### 2.2.2 Résultats expérimentaux

(On a pris  $r = 1 \text{ mm}$  et  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ )

Fluides	$\rho_1 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$V \text{ en cm}^{-3}$	$N$	$\gamma_{12} \text{ en mN.m}^{-1}$
eau,air	$1,29.10^{-3}$	1	41	55,5
eau,air	$1,29.10^{-3}$	1	47	48,4
eau,air	$1,29.10^{-3}$	1,7	94	42,2
eau,air	$1,29.10^{-3}$	1,4	71	44,8
eau,air	$1,29.10^{-3}$	2,2	112	44,6
eau,chloroforme	1,47	0,2	10	21,4
eau,chloroforme	1,47	0,4	26	16,4
eau,chloroforme	1,47	0,2	12	17,8
eau,hexane	1,34	2	98	15,8
eau,hexane	1,34	2,6	104	19,3
eau,dichlorométhane	1,32	1,8	76	17,2
eau,dichlorométhane	1,32	2,2	107	14,9

Connaissant la valeur exacte de la tension superficielle de l'eau ( $\gamma = 71 \text{ mN.m}^{-1}$ ), on voit sur les trois premières mesures que, si l'on a bien le bon ordre de grandeur, l'exactitude des résultats n'est pas au rendez-vous. Cela peut avoir de nombreuses causes. On ne connaît en particulier que très mal le diamètre du tube (prendre  $r = 0,70 \text{ mm}$  au lieu de  $1 \text{ mm}$  redonne  $\gamma$  de l'ordre de  $70 \text{ mN.m}^{-1}$ )

Voici les résultats qu'on obtient en effectuant ce changement de valeur pour le diamètre  $r$  (On n'a pas effectué la substitution de la nouvelle valeur de  $f$ , car on cherche seulement à montrer grossièrement que c'est probablement une erreur sur  $r$  qui est à l'origine de nos résultats imprécis) :

Fluides	mesure 1	mesure 2	mesure 3	mesure 4	mesure 5
eau,air	79,3	69,2	60,3	64,0	63,7
eau,chloroforme	30,6	16,4	23,4	n.a.	n.a.
eau,hexane	22,6	27,6	n.a.	n.a.	n.a.
eau,dichlorométhane	24,6	21,3	n.a.	n.a.	n.a.

## 2.3 Utilisation d'un tensiomètre

### 2.3.1 Principe de l'appareil

Le tensiomètre est en fait une balance de torsion équipée d'un mince anneau métallique placé à l'interface. On fait ensuite descendre le plateau qui supporte le récipient, tout en maintenant le bras de la balance horizontal. Une graduation donne la valeur de la tension au moment où le ménisque formé autour de l'anneau cède.

### 2.3.2 Résultats expérimentaux

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. On remarque la formidable régularité de ces mesures, ainsi que leur accord avec les valeurs tabulées.

Fluides	$\gamma_{12}$ en $mN.m^{-1}$
air,eau	71
air,eau	70,5
air,eau	71
air,chloroforme	30
air,chloroforme	30
air,chloroforme	30
air,éthanol	24
air,éthanol	24
air,dichlorométhane	31
air,dichlorométhane	31
eau,dichlorométhane	28
eau,dichlorométhane	28

## 3 Mesure d'une concentration micellaire critique

### 3.1 Préparation et mesures

#### 3.1.1 Préparation

La masse molaire du Sodium Dodecyl Sulphate est  $M = 288,38 g.mol^{-1}$ . On prépare d'abord une solution à  $C = 0,01 mol.l^{-1}$  qu'on dilue jusqu'à dix fois.

#### 3.1.2 Mesures

Elles sont regroupées dans le tableau suivant et sur la courbe 1.

Concentration en $mmol.l^{-1}$	$\gamma$ en $mN.m^{-1}$
1	63
2	55
3	47,5
4	42,5
5	40
6	37,5
7	38
8	39
9	39
10	40

On note l'apparition de ce qui semble constituer la fin d'un palier aux alentours de:

$$C_{critique} = 6 \text{ } mmol.l^{-1}$$

Malheureusement, des mesures effectuées quelques minutes plus tard vers cette concentration donnent des résultats sensiblement plus élevés. Il doit exister un certain temps de relaxation à prendre en compte<sup>5</sup>, mais nous n'avons pas pu faire de mesures plus précises.

### 3.2 Interprétation physique

La concentration micellaire critique marque une transition de phase du Sodium Dodecyl Sulphate. Au dessus de cette concentration, une partie de ces molécules forme des petits agrégats appelés micelles.

A faible concentration, la tension de surface est de l'ordre de celle de l'eau pure. Plus on ajoute de molécules amphiphiles, plus la tension de surface diminue. Après  $C_{critique}$ , les molécules ajoutées viennent former des micelles dont la surface de contact avec l'eau est très faible. Cela explique que  $\gamma$  reste alors pratiquement constante.

## 4 Films de Langmuir

### 4.1 présentation succincte

Certaines molécules, dites amphiphiles, possèdent la particularité d'avoir une extrémité hydrophile et l'autre hydrophobe. Déposées dans l'eau, elles ont tendance à former un film monomoléculaire appelé "film de Gibbs" ou

<sup>5</sup>Nous avons voulu préparer différentes concentrations et les laisser évoluer une semaine avant de procéder aux mesures, mais entre-temps l'évaporation avait fait son ouvrage...

"film de Langmuir" à la surface. L'effet de ce film est de diminuer la tension superficielle. Comme l'opposé d'une tension est une pression, on appelle ce phénomène "pression de surface".

## 4.2 Les résultats expérimentaux

On mesure cette pression dans l'expérience suivante: On place une lame en contact à un bord avec de l'eau pure, et à l'autre avec une eau recouverte d'un film de Langmuir. Cette lame est alors soumise à une force horizontale qu'on peut mesurer. <sup>6</sup>

### 4.2.1 Mesures au voltmètre, à température ambiante

Ces mesures effectuées "à la main" nous ont donné beaucoup de fil à retordre. Nous nous y sommes pris à plusieurs reprises avant d'obtenir des résultats satisfaisants, qui sont résumés sur la courbe 2.

On y remarque deux points essentiels:

- Tout d'abord, on voit qu'il existe, en dessous d'une certaine aire par tête polaire, un palier de la pression de surface. Cela fait indéniablement penser à une saturation de la surface en molécules amphiphiles.
- D'autre part, on décèle une rupture de pente, presque un palier, qui donne finalement à la courbe une allure d'isotherme de diagramme  $P - V$

### 4.2.2 Mesures à la table traçante, dans une enceinte thermostatée

Après une lutte épique, la table traçante a finalement révélé le secret de son fonctionnement et nous avons pu admirer et apprécier la facilité des mesures avec un tel appareil. Les courbes 3, 4, 5 et 6 regroupent les résultats obtenus à différentes températures.

### 4.2.3 Interprétation physique

Les différentes courbes expérimentales montrent bien une similitude avec les isothermes d'un corps dans un diagramme  $P - V$ .

On peut alors essayer de tracer un diagramme de phase en  $T - \pi$  pour ce système. Malheureusement, nous n'avons pas suffisamment de mesures pour

---

<sup>6</sup>La mesure se fait à l'aide d'un voltmètre qui indique une tension (électrique...) fonction affine de la pression de surface  $\pi$

tracer un tel diagramme de manière convenable (Cela est en particulier dû à la lenteur du circuit thermique).

### 4.3 Pour finir, une expérience amusante et facile à réaliser...

Une lame de mica est naturellement hydrophile, c'est à dire qu'une goutte d'eau déposée dessus va s'étaler au maximum.

Il est pourtant possible de rendre la surface du mica hydrophobe. Pour cela on en plonge une lame dans de l'eau pure qu'on recouvre ensuite d'un film de Langmuir. En retirant lentement la lame de mica, les molécules du film se déposent sur celle-ci, en présentant à l'extérieur leur face hydrophobe.

On peut alors juger de la réussite de l'expérience en déposant une goutte d'eau sur la lame. On remarque qu'elle ne s'étale pas du tout et garde sa forme vaguement ellipsoïdale.

## 5 Appendice: Quelques calculs à propos de la tension superficielle

### 5.1 Différence de pression entre les deux phases

Considérons une surface infinitésimale  $d^2S = dLdx$ , où  $dL$  "suit" le contour  $C$ .

On suppose pour simplifier qu'il y a symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à  $C$  et  $\vec{n}$ . (Voir Figure 2)

Les forces qui s'appliquent sur cette surface sont:

- les forces de pression:  $-P_{air}d^2S\vec{n}$  et  $P_{eau}d^2S\vec{n}$
- les forces de tension superficielle  $\vec{T}_1$  et  $\vec{T}_2$ <sup>7</sup>

L'équilibre s'écrit:

$$\Delta P d^2S \vec{n} + \vec{T}_1 + \vec{T}_2 = 0$$

En projetant sur  $\vec{n}$  et en remarquant que  $T_1 = T_2 = T$ , alors :

$$\Delta P d^2S = 2T \sin \frac{d\alpha}{2} \approx T d\alpha$$

or  $T = \gamma dx$  et  $R = dl/d\alpha$  donc:

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R}$$

<sup>7</sup>Il faudrait a priori considérer les forces de tension superficielle qui s'exercent sur les deux bords restants, mais du fait de la symétrie de translation ces forces sont directement opposées.

## 5.2 Formation des gouttes d'eau

On va étudier la formation des gouttes d'eau, sur un plan  $P$  horizontal dont la partie inférieure est mouillée, en paramétrant le problème par l'abscisse curviligne  $s$  sur la surface et l'angle d'inclinaison sur l'horizontale,  $\alpha$ , déjà utilisé au paragraphe précédent. On suppose pour simplifier que la situation est unidimensionnelle. L'extrémité inférieure de la goutte est prise en  $s = 0$ .

Supposer que le plan est mouillé se traduit par le fait qu'il y a recollement tangentiel de la goutte au plan  $P$ .

Voir Fig. 3

### 5.2.1 Equation différentielle en $\alpha(s)$

On a, d'après ce qui précède:

$$P(s) - P_0 = \gamma \frac{d\alpha}{ds}$$

De plus :

$$\frac{dP}{ds} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{ds} = -\rho g \sin \alpha$$

donc, finalement:

$$\frac{d^2\alpha}{ds^2} + \frac{\rho g}{\gamma} \sin \alpha = 0$$

### 5.2.2 Cas où $\alpha$ reste faible

Dans ce cas  $\sin \alpha \approx \alpha$  et en appliquant la condition limite  $\alpha(0) = 0$ , on a immédiatement:

$$\alpha(s) = \frac{\Delta^0 P x_0}{\gamma} \sin\left(\frac{s}{x_0}\right)$$

Avec

$$\Delta^0 P = P(0) - P_0$$

et

$$x_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Par ailleurs on a  $s \approx x$  et on peut en déduire le rayon de la goutte:

$$r \approx \pi x_0$$

### 5.2.3 Transformation de l'équation différentielle

On pose

$$\beta(s) = x_0 \frac{d\alpha}{ds}$$

et on multiplie l'équation différentielle par

$$2x_0^2 \frac{d\alpha}{ds}$$

Or

$$2 \frac{d\alpha}{ds} \frac{d^2\alpha}{ds^2} x_0^2 + 2 \frac{d\alpha}{ds} \sin \alpha = 0$$

s'intègre sans difficulté:

$$\beta(s)^2 = \beta(0)^2 + 2(\cos \alpha - 1)$$

### 5.2.4 Description qualitative de la "trajectoire" $\alpha(s)$

On note  $s_{max}$  l'abscisse curviligne du point de recollement de la goutte au plan  $P$ .

Comme  $\alpha(s_{max}) = \alpha(0) = 0$ , il existe un point  $s_0$  tel que:

$$\frac{d\alpha}{ds}(s_0) = 0$$

auquel cas on a

$$\cos(\alpha(s_0)) = 1 - \frac{\beta(0)^2}{2}$$

En fait, on a une forte symétrie du contour  $C$  :

$$\alpha(s_{max} - s) = \alpha(s)$$

On remarque aussi que pour  $\beta(0) > \sqrt{2}$ , la goutte commence à présenter un étranglement <sup>8</sup>, et que pour  $\beta(0) > 2$ , elle s'est nécessairement détachée. <sup>9</sup>

---

<sup>8</sup>Car alors la valeur  $\alpha = \pi/2$  est atteinte.

<sup>9</sup>Il ne peut plus alors y avoir de point d'inflexion, or celui-ci est supposé par le modèle du plan mouillé.

### 5.2.5 Calcul du "volume" d'une goutte

On appelle abusivement "volume de la goutte" la surface  $S$  comprise entre le contour  $C$  et la trace du plan  $P$ .

D'après la symétrie relevée, on a:

$$S = 2 \int_0^r (H - z) dx = 2 \int_0^r z dx$$

or

$$z(s) = \int_0^s \sin(\alpha) ds = -x_0^2 \int_0^s \frac{d^2\alpha}{ds^2} ds$$

donc

$$S = 2x_0 \int_0^r (\beta(0) - \beta(s)) dx = 2x_0 \int_0^r \frac{(\beta(0) - \beta(s))}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}} ds$$

or  $\beta(s_{max} - s) = -\beta(s)$  et  $\alpha(s_{max} - s) = \alpha(s)$  donc la deuxième partie de l'intégrale est nulle et :

$$S = 2rx_0\beta(0)$$

### 5.2.6 Calcul du rayon $r$ de la goutte

On cherche à calculer  $r$  en fonction des deux paramètres du problème, à savoir  $\beta(0)$  et  $x_0$ :

$$r = \int_0^r dx = \int_0^{s_{max}} \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}} ds$$

Donc

$$r = 2 \int_0^{\alpha_{max}} \frac{ds}{d\alpha} \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}} d\alpha = 2 \int_0^{\alpha_{max}} \frac{x_0}{\sqrt{(1 + \tan^2 \alpha)(\beta(0)^2 - 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2})}} d\alpha$$

or  $\alpha_{max} = \arccos(1 - \frac{\beta(0)^2}{2})$ , donc, finalement:

$$r = 2 \int_0^{\arccos(1 - \frac{\beta(0)^2}{2})} \frac{x_0}{\sqrt{(1 + \tan^2 \alpha)(\beta(0)^2 - 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2})}} d\alpha$$

### 5.2.7 Développement limité de $r$ à l'ordre deux en $\beta(0)$

On fait le changement de variable

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\beta(0)}{2} \sin \frac{\gamma}{2}$$

On obtient alors après modification de l'intégrale:

$$r = \int_0^\pi \frac{x_0(1 - \frac{\beta(0)^2}{2} \sin^2 \frac{\gamma}{2})}{\sqrt{1 - \frac{\beta(0)^2}{4} \sin^2 \frac{\gamma}{2}}} d\gamma$$

Or au deuxième ordre en  $\beta(0)$

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\beta(0)^2}{4} \sin^2 \frac{\gamma}{2}}} \approx 1 + \frac{\beta(0)^2}{8} \sin^2 \frac{\gamma}{2}$$

Ce qui donne un calcul très simple pour  $r$ :

$$r \approx x_0 \pi (1 - \frac{3}{16} \beta(0)^2)$$

### 5.2.8 Etude qualitative du volume de la goutte

D'après les deux paragraphes précédents on a

$$S = 2x_0^2 \pi \Phi(\beta(0))$$

où  $\Phi(x) = x - \frac{3}{16}x^3$  présente un maximum en  $x = 4/3$ .

Par conséquent, le volume  $S$  passe par un maximum  $S_c$  pour:

$$\beta(0) = \beta_c = 4/3$$

Comme  $4/3 < \sqrt{2}$ , la goutte ne présente pas alors d'étranglement.

### 5.2.9 Calcul de la pression au sein de la goutte

On note  $P'(s) = P(s) - \rho gh(s)$  la pression à l'abscisse  $s$ , au niveau du plan  $P$ .

Comme  $P(s) = P_0 + \frac{\gamma}{x_0} \beta(s)$  et  $h(s) = H - z(s) = x_0(\beta(0) + \beta(s))$ , on a

$$P'(s) = P_0 + \frac{\gamma}{x_0} \beta(s) - \rho g x_0 (\beta(0) + \beta(s))$$

Or  $x_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  donc, finalement:

$$P'(s) = P_0 - \rho g x_0 \beta(0)$$

### 5.2.10 Explication qualitative sommaire de la croissance des gouttes

On se réfère à la Fig. 4.

Le plan parallèle à  $P$  et passant par le centre de la goutte est, d'après les résultats précédents, une surface équipression de la goutte à la pression  $P_0$

Les points A, B et C sont à la surface de l'eau. Comme la pression extérieure est toujours  $P_0$ , on constate donc que:

- $P_A < P_0$ , donc la surface a tendance à remonter.
- $P_B = P_0$ , ce qui signifie qu'en B il y a l'équilibre: le point B ne se déplace pas verticalement.
- $P_C > P_0$ . En C, la surface descend.

On comprend bien ainsi la croissance de la goutte, et en particulier la formation d'un "goulot", pour  $\beta(0) > \sqrt{2}$ .

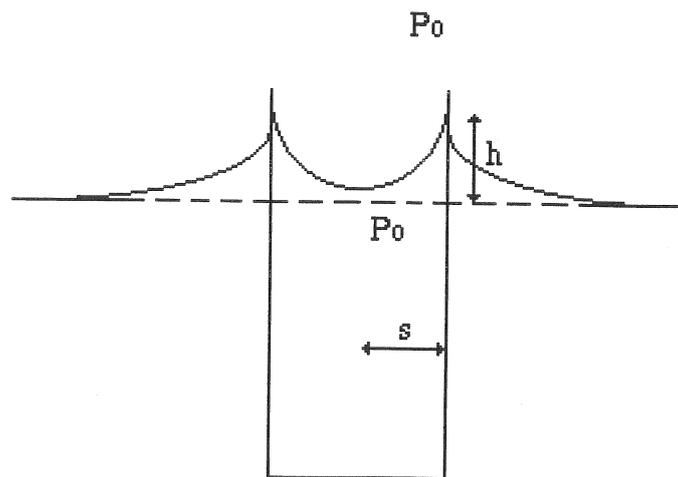


Figure 1

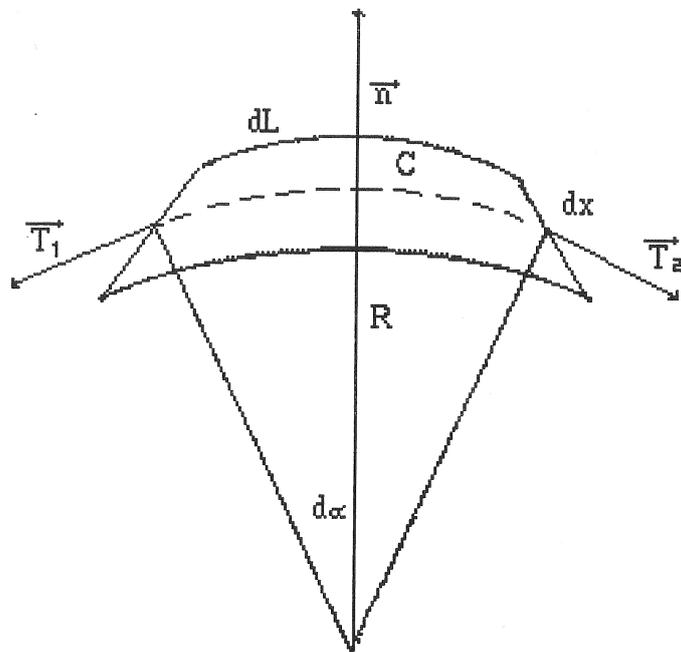


Figure 2

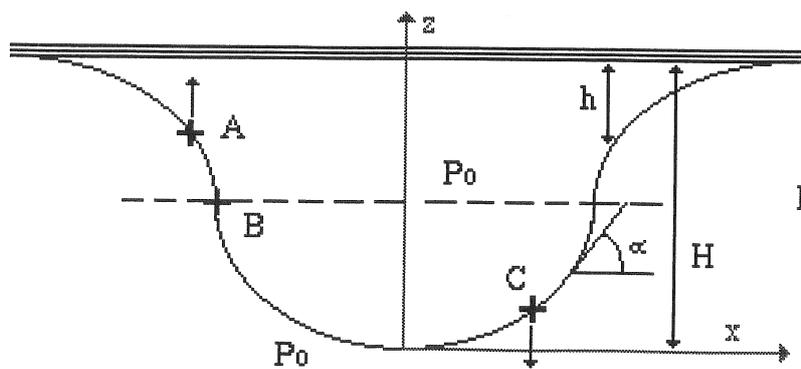


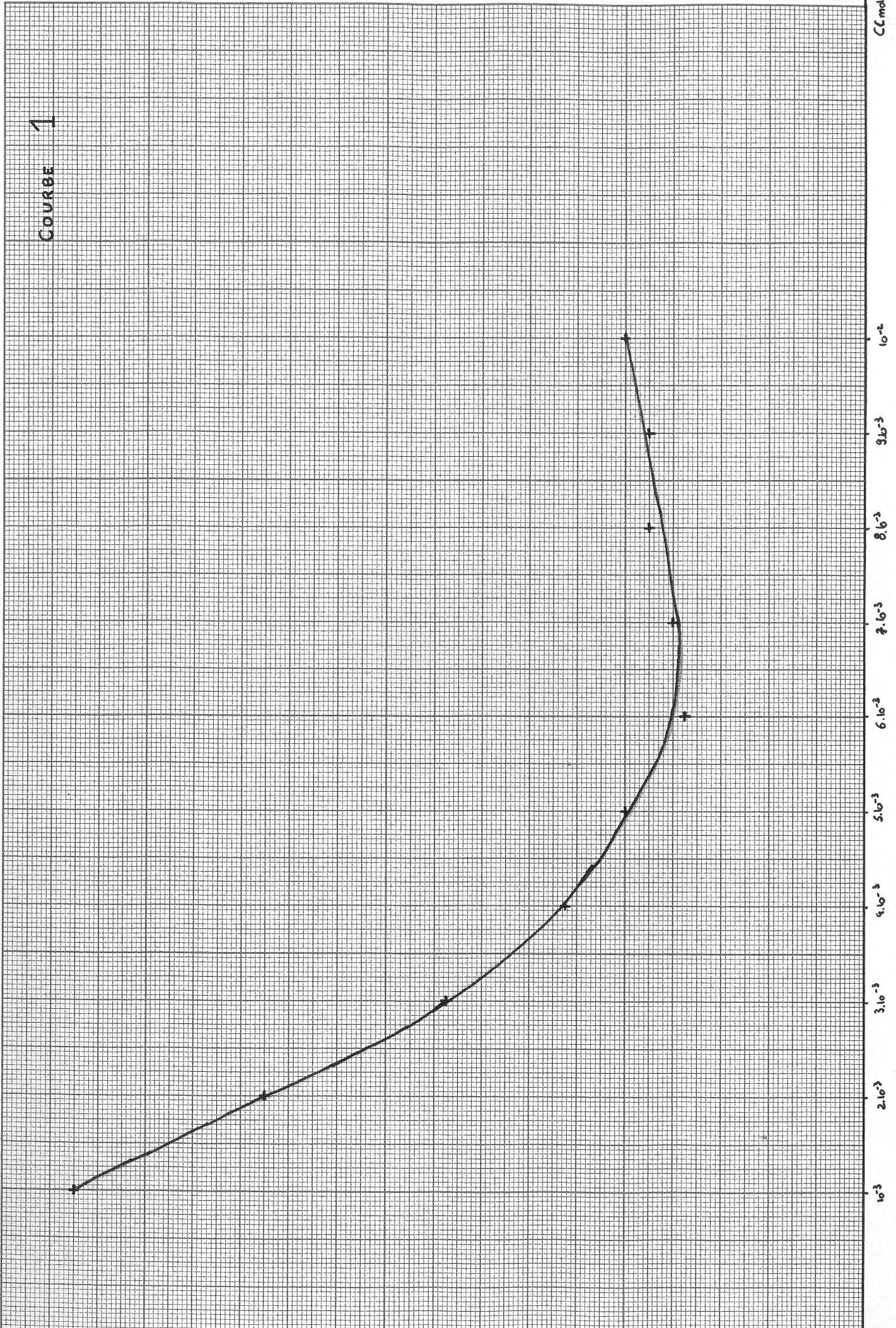
Figure 3

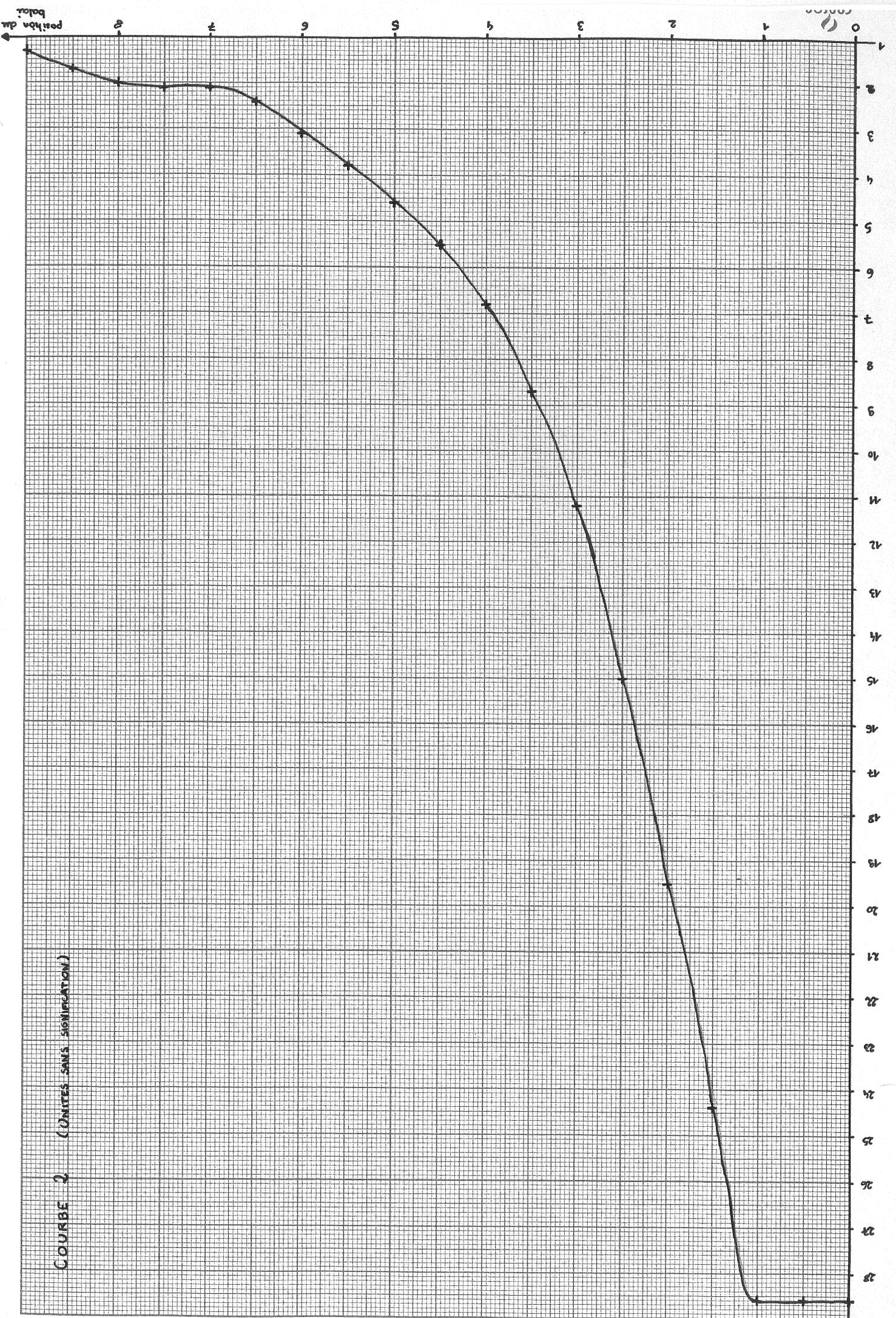
$\delta$  (mm.m<sup>-1</sup>)

COURBE 1

CANSON

(C.mol.l<sup>-1</sup>)





COURBE 2 (DAMES SANS SINGULATION)

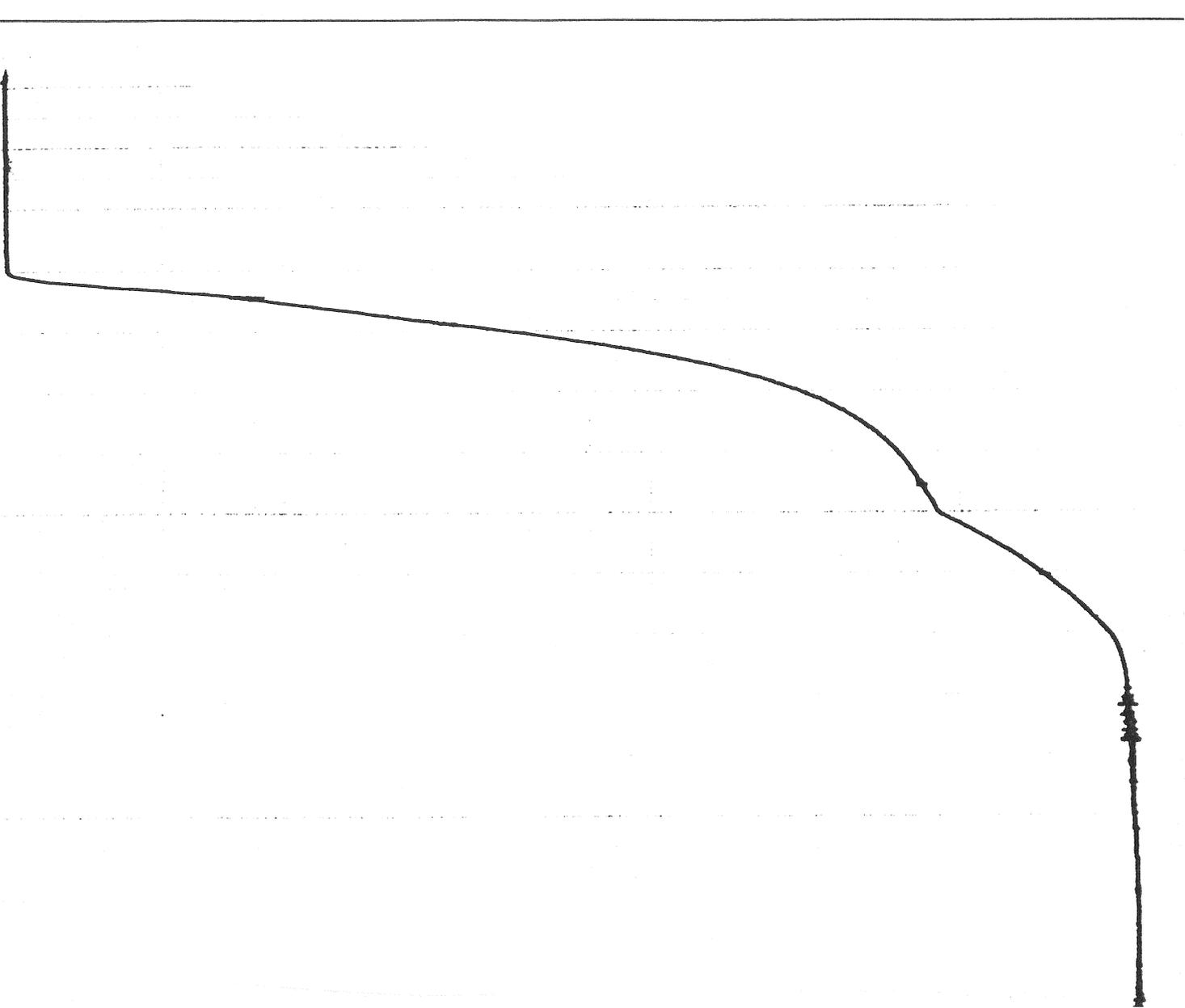
COURSE 3

V = 20  $\mu$ f

T ambiante

calibre 250 mV

vitesse 10 mm/min



position des balais

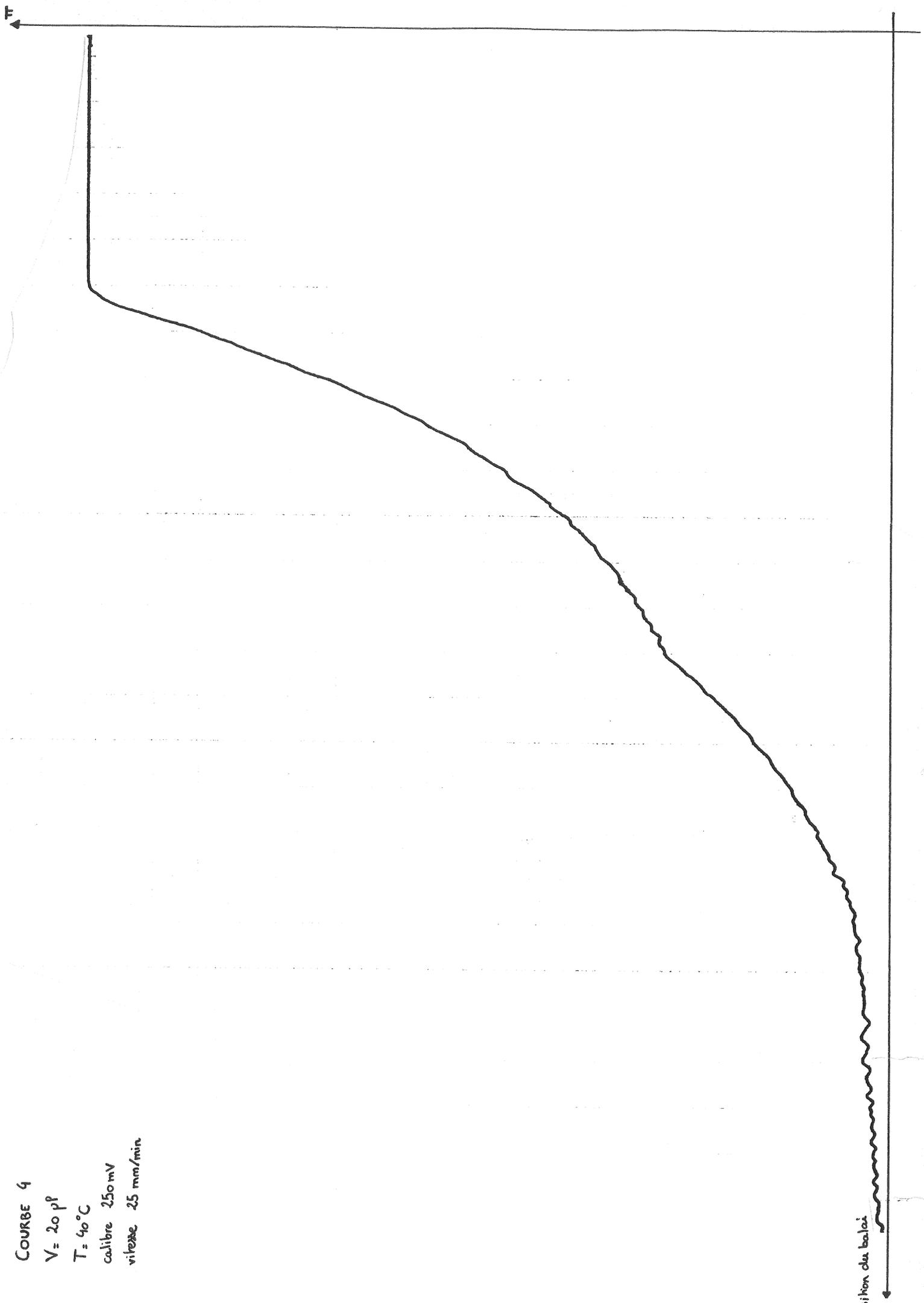
COURSE 4

V = 20 pF

T = 40°C

calibre 250mV

vitesse 25 mm/min



sion du balai

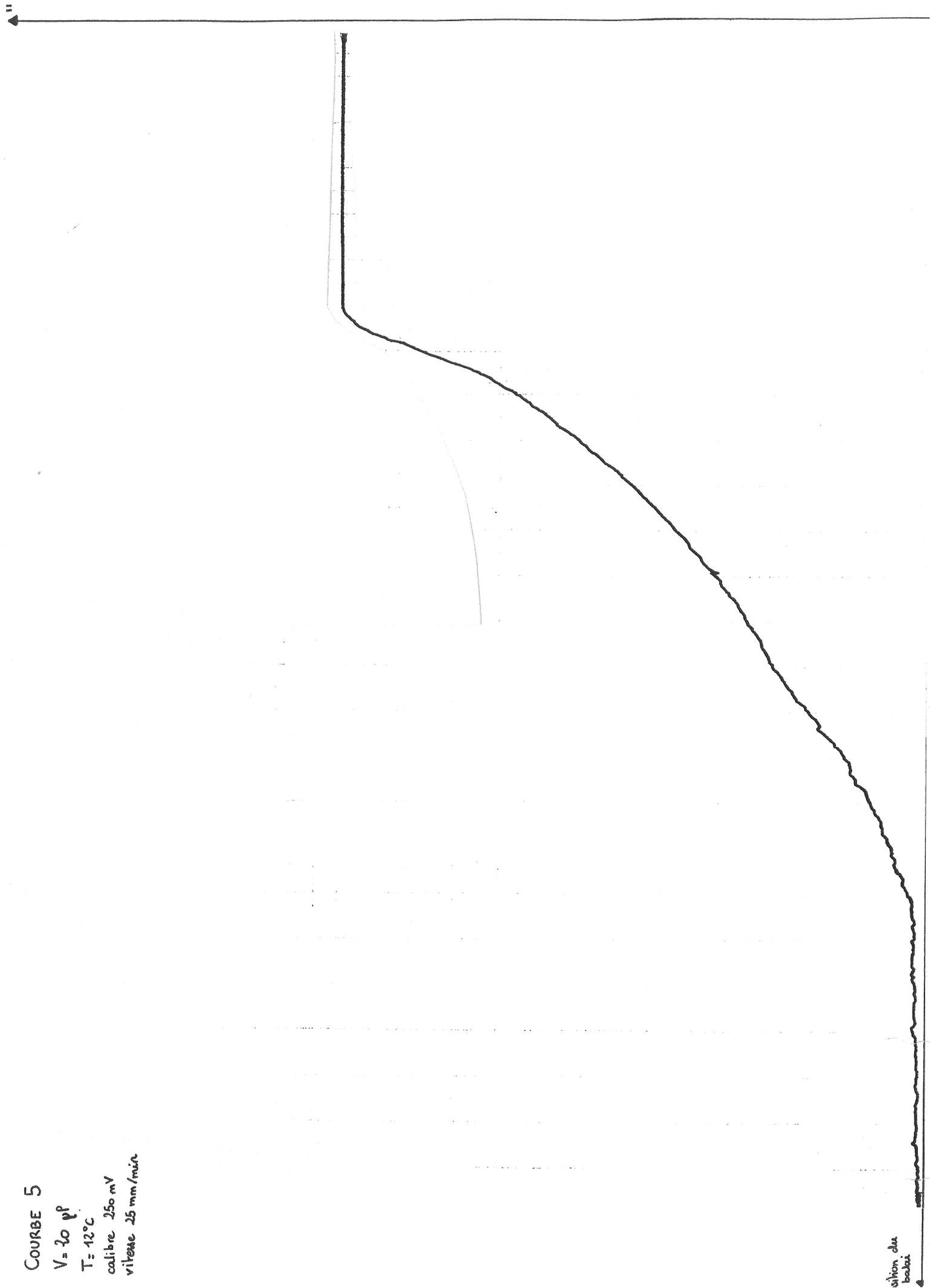
COURBE 5

V = 20  $\mu$ F

T = 12°C

calibre 250 mV

vitesse 25 mm/min



siège du  
bois

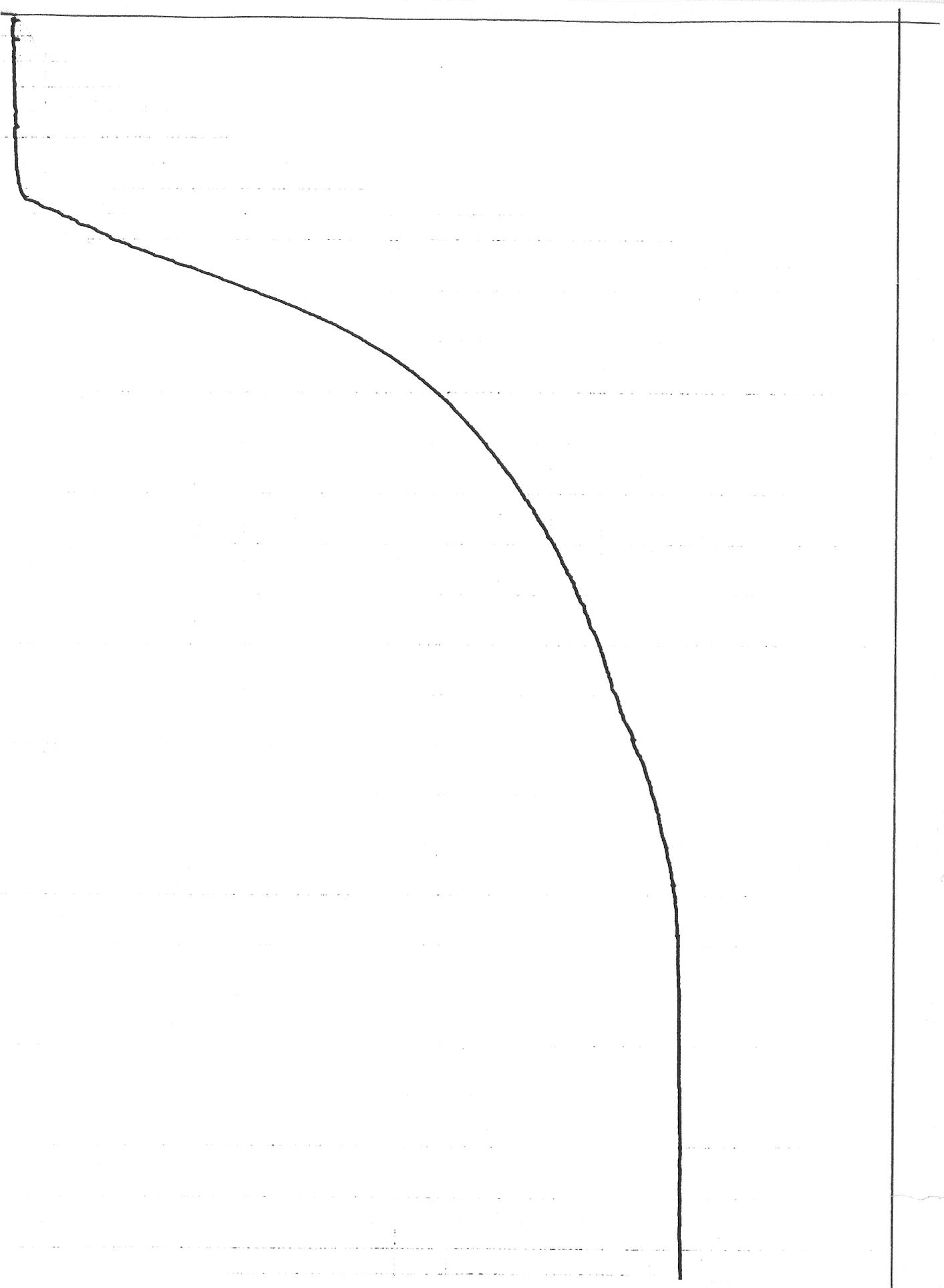
COURBE 6

V = 20  $\mu$ F

T = 20°C

calibre 500 mV

vitesse 25 mm/min



position du balai