

Matière Molle et Biophysique

TD. Milieux biphasiques déformables

1 Géométrie et pression osmotique d'une mousse 2D

1.1 Régime dilué et transition d'empilement de bulles 2D

On considère un ensemble de bulles monodisperses réparties uniformément sur un réseau plan triangulaire (Fig. 1). Les bulles sont supposées 2D, c'est à dire qu'elles sont invariantes dans la 3ème dimension ou alors, on peut les représenter par des cylindres de hauteur e dans cette dimension. On note R le rayon des bulles et d la distance entre centres de bulles voisines. On appelle transition d'empilement la transition pour laquelle les bulles vont commencer à entrer en contact. Cette limite sépare l'écoulement bulleux (régime dilué) de la mousse proprement dite (régime concentré).

1. Calculer la fraction liquide ϕ (pourcentage volumique de liquide) de cet arrangement dans le régime dilué en fonction de d et R .
2. La transition d'empilement correspond au moment où les bulles commencent à se toucher (fin du régime dilué). Donner le critère sur R et d correspondant.
3. En déduire la fraction liquide critique ϕ_c correspondant à la transition.

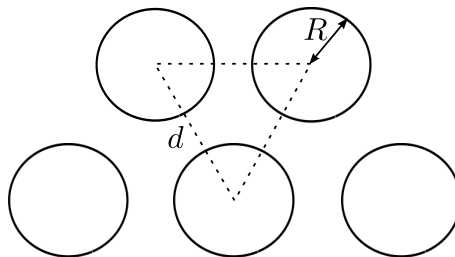


FIGURE 1 – Géométrie des bulles 2D sur réseau triangulaire dans le régime dilué.

1.2 Régime concentré d'une mousse 2D

On reprend l'arrangement précédent mais dans le régime concentré. On rappelle la hauteur e des bulles dans la 3ème dimension. Les bulles sont organisées suivant un réseau (Fig. 2). On note ϕ la fraction liquide ou fraction de la phase continue. Les bulles sont dans le régime concentré et sont en contact. La fraction liquide se situe donc entre $\phi = \phi_c$ (fraction liquide à la transition d'empilement) et $\phi \rightarrow 0$ (limite sèche).

1.2.1 Aspects géométriques

Chaque bulle est inscrite dans un hexagone d'arête a représentant la maille du réseau 2D. Pour les notations. On prend

- A_0 l'aire totale par bulle (gaz + liquide) correspondant à l'aire de l'hexagone d'arête a : $A_0 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$.
- A l'aire projetée de la partie gazeuse d'une bulle
- S_{BP} l'aire projetée d'un bord de Plateau
- P_{BP} le périmètre projeté d'un bord de Plateau

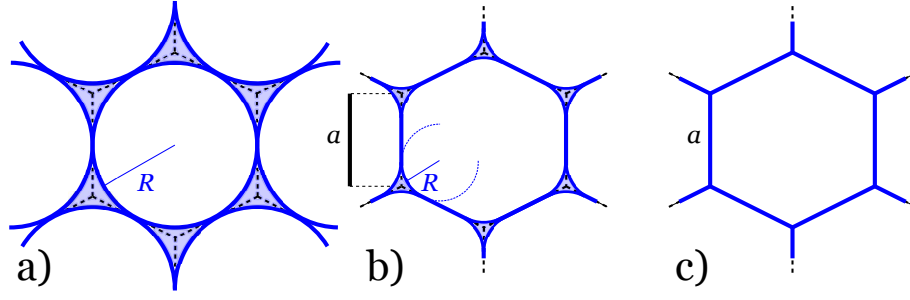


FIGURE 2 – Représentation d’une bulle au sein d’une mousse 2D régulière. De gauche à droite dans le régime concentré : a) à la transition d’empilement ($\phi = \phi_c$), b) pour un cas typique ($\phi_c > \phi > 0$), c) dans la limite sèche ($\phi \rightarrow 0$).

On suppose que les bords de Plateau concentrent tout le liquide du système (la partie dans les films de savon est négligée). A 2D, la projection d’un bord de Plateau est constituée de l’intersection de 3 arcs de cercle de rayon R se touchant tangentiellement. Ceci donne $S_{BP} = (\sqrt{3} - \pi/2)R^2$ et $P_{BP} = \pi R$.

Dans la suite on cherche à calculer le périmètre projeté d’une bulle $\mathcal{P}_{proj}$.

1. à la transition d’empilement $\phi = \phi_c$: Les bulles sont circulaires et en contact ponctuel. Dans ce cas $R = \sqrt{\frac{3}{4}}a$ et $A = \pi R^2$.
Retrouvez que $\phi_c = 1 - \pi/2\sqrt{3} \simeq 0.0931$ et exprimez $\mathcal{P}_{proj}$ en fonction de R , puis en fonction de A .
2. dans la limite sèche $\phi = 0$: La fraction liquide est négligeable de sorte que $R = 0$ et $A = A_0$. Exprimez $\mathcal{P}_{proj}$ en fonction de a , puis en fonction de A .
3. cas quelconque :
 - (a) Montrez que $\phi = \frac{4}{3}(1 - \pi/2\sqrt{3}) \left(\frac{R}{a}\right)^2 \simeq 0.124 \left(\frac{R}{a}\right)^2$
et $\mathcal{P}_{proj} = 6a \left(1 - \frac{2}{\sqrt{3}}(1 - \pi/2\sqrt{3})\frac{R}{a}\right) \simeq 6a \left(1 - 0.108\frac{R}{a}\right)$.
 - (b) Trouvez la relation qui lie A , a et ϕ .
 - (c) A partir des deux points précédents, exprimez $\mathcal{P}_{proj}$ en fonction de A et ϕ .

1.2.2 Aspects énergétiques et pression osmotique

Pour la suite on considère que le périmètre projeté par bulle est donné par

$$\mathcal{P}_{proj} = 3.72 \frac{1 - \sqrt{\phi_c}\sqrt{\phi}}{\sqrt{1 - \phi}} \sqrt{A} = f(\phi)\sqrt{A}$$

On considère un nombre N de bulles.

1. Exprimer l’énergie interfaciale totale $\mathcal{E}_{int}$ en fonction de $\mathcal{P}_{proj}$, N , e et γ , où γ est la tension de surface des interfaces liquide-gaz.
2. Exprimez le volume total de mousse (gaz+liquide) V en fonction de N , e , A et ϕ .
3. Le volume de mousse est connecté à un piston muni d’une membrane semi-perméable qui laisse passer le liquide mais pas les bulles de gaz. On définit la pression osmotique Π comme la pression qu’il faut exercer sur le piston faire varier le volume de dV (valeur algébrique). Le travail de cette force de pression fait varier l’énergie interfaciale du système de $d\mathcal{E}_{int}$. Ecrire le bilan énergétique de cette transformation infinitésimale pour en déduire l’expression de la pression osmotique.

4. Que peut-on dire de N et A lors de cette transformation ? Exprimez dV et $d\mathcal{E}_{int}$ en fonction de $d\phi$ et montrer que

$$\Pi(\phi) = -\frac{\gamma}{\sqrt{A}}(1-\phi)^2 \frac{df(\phi)}{d\phi}$$

5. Montrez que pour $0 < \phi < \phi_c$

$$\Pi(\phi) = 1.86 \frac{\gamma}{\sqrt{A}} \sqrt{\frac{1-\phi}{\phi}} \left(\sqrt{\phi_c} - \sqrt{\phi} \right)$$

Pour le calcul, on pourra faire le changement de variable $x = \sqrt{1-\phi}$ avec $0 < x < 1$.

6. Que vaut $\Pi(\phi = \phi_c)$? Tracez l'allure de $\Pi(\phi)/(\gamma/\sqrt{A})$ en fonction de ϕ pour ϕ compris entre 0 et 1 (utilisez un logiciel). Quel est l'exposant n de la loi de puissance $\Pi \sim \phi^n$ lorsque $\phi \rightarrow 0$? On comparera avec les données expérimentales obtenues pour les cas 3D d'une mousse monodisperse et d'une émulsion polydisperse (Fig. 3).

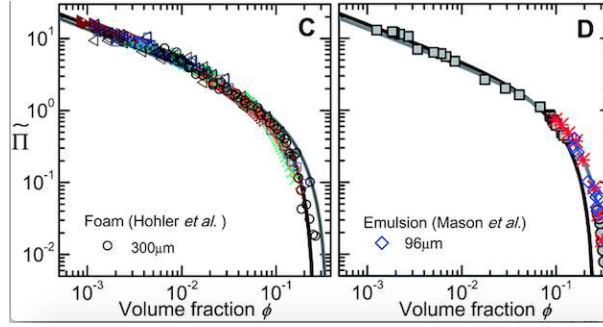


FIGURE 3 – Pression osmotique réduite ($\tilde{\Pi} = \Pi/(\gamma/R)$, avec R rayon des bulles) en fonction de la fraction liquide pour une mousse monodisperse (gauche) et une émulsion polydisperse (droite).

1.3 Pression osmotique pour une bulle 2D unique

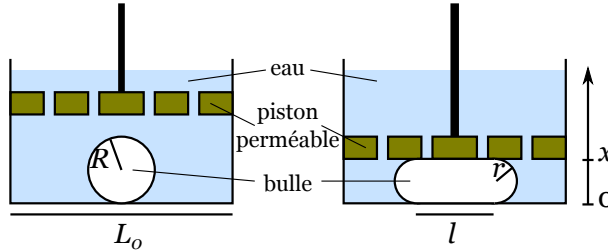


FIGURE 4 – Représentation schématique de la bulle dans le piston.

Une bulle de gaz immergée dans l'eau se trouve à l'intérieur d'un piston dont la membrane est semi-perméable et laisse passer l'eau seulement. **Le système est 2D**, à la fois la bulle et le piston sont invariants suivant la troisième dimension et on note e leur épaisseur suivant cette dimension.

La bulle est initialement cylindrique. Dans le plan de l'expérience, elle forme alors un disque de rayon R . On note x la position du piston. Pour $x < 2R$, la bulle est déformée par le piston. On note r le rayon des calottes sphériques et l la largeur du contact avec le piston. On supposera que le piston est assez large de sorte que $l < L_0$ quelque soit x . On note γ la tension de surface des interfaces liquide-gaz.

1. La bulle est incompressible. Donnez alors une relation entre R , l et x lorsque $x < 2R$. On remarquera que $x = 2r$.
2. Pour $x < 2R$ toujours, exprimez le périmètre $\mathcal{P}$ de la bulle dans le plan de l'expérience en fonction de x et R .
3. Donnez la définition de la pression osmotique Π . A quoi correspond elle dans ce système? Quelle est son unité?
4. Le volume V du piston est donné par $V = eL_0x$. Montrez que $\Pi(x) = \frac{-\gamma}{L_0} \frac{d\mathcal{P}}{dx}$.
5. Calculez $\Pi(x)$. Que vaut $\Pi(x = R)$ en prenant $\gamma = 0.030$ SI, $L_0 = 1$ cm et $R = 200\mu\text{m}$?
6. Tracez $\Pi(x)$ pour x compris entre 0 et $10R$ en faisant apparaître les éléments pertinents.

1.4 Correction : Pression osmotique pour une bulle 2D unique

1. La bulle est incompressible donc son volume est constant, soit $\pi R^2 e = (\pi r^2 + 2rl)e = (\pi x^2/4 + xl)e$ pour $x < 2R$. On a donc $l = \frac{\pi R^2}{x} - \frac{\pi x}{4}$.
2. $\mathcal{P} = 2\pi r + 2l = \pi x + \frac{2\pi R^2}{x} - \frac{\pi x}{2} = \frac{2\pi R^2}{x} + \frac{\pi x}{2}$.
3. Pression osmotique Π . Unité d'une pression (Pa dans le SI). Pression à appliquer sur le cylindre lors de la transformation avec membrane poreuse. Le travail de cette force de pression sert à déformer la bulle et à augmenter son énergie interfaciale. Soit $dE^{int} = -\Pi dV$. En réalité on néglige ici le fait que la pression augmente dans la bulle (du fait de Laplace) et que le travail de la force de pression sert aussi à augmenter l'énergie libre du gaz à l'intérieur de la bulle.
4. $V = eL_0x$ et $E^{int} = \gamma e\mathcal{P}$. On en déduit directement que $\Pi(x) = \frac{-\gamma}{L_0} \frac{d\mathcal{P}}{dx}$.
5. $\Pi(x) = \frac{\pi}{2} \frac{\gamma}{L_0} (4\frac{R^2}{x^2} - 1)$. On trouve $\Pi(x = R) = 9\pi/2 \simeq 15$ Pa.
6. On trace en grandeur sans dimension. On pose $\tilde{x} = x/R$ et $\tilde{\Pi} = \Pi/(\frac{\pi}{2} \frac{\gamma}{L_0})$. Pour $\tilde{x} > 2$, on s'attend à $\tilde{\Pi} = 0$. Pour $\tilde{x} < 2$, on s'attend à $\tilde{\Pi} = 4/\tilde{x}^2 - 1$.

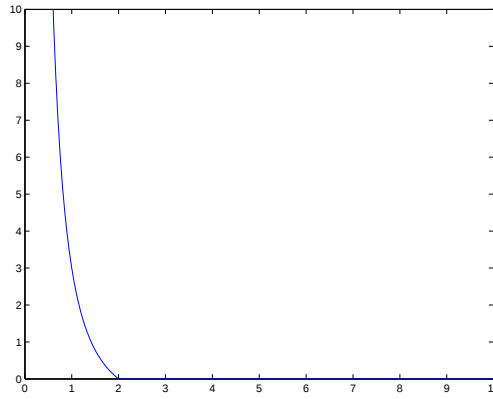


FIGURE 5 – $\tilde{\Pi}$ fonction de $\tilde{x}$.

2 Propriétés à l'échelle de la bulle

2.1 3ème loi de Plateau

On considère des bulles de savon, c'est à dire des bulles d'air dans l'air séparées par une double interface liquide-gaz. On souhaite d'abord retrouver la 3ème loi de Plateau sur un système de deux bulles de savon 2D en contact (Figure 6) et montrer que le contact entre deux bulles abaisse l'énergie totale du système. On note e l'épaisseur des bulles dans la 3ème dimension.

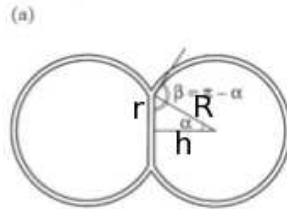


FIGURE 6 – Géométrie des bulles 2D en contact. On note R le rayon des parties sphériques, $2r$ la longueur du contact et h la distance centre-centre.

1. On note A_0 l'aire d'une bulle. Les deux bulles sont supposées identiques. Exprimez A_0 en fonction de R et α (On exprimera d'abord r et h en fonction de ces mêmes grandeurs).
2. On note $\mathcal{E}_2^{int}(R, \alpha)$ l'énergie interfaciale par bulle (donc la moitié de l'énergie totale du système) en fonction de la configuration (R, α) . Montrez que $\mathcal{E}_2^{int}(R, \alpha) = \gamma e R (4\pi - 4\alpha + 2\sin(\alpha))$, où γ est la tension de surface des interfaces liquide/gaz.
3. Etant donné que les bulles ont une aire A_0 constante, éliminez R et exprimez $\mathcal{E}_2^{int}(\alpha)$ avec α comme seule variable. Etudiez cette fonction et en déduire que la configuration qui minimise l'énergie correspond à $\alpha = 60^\circ$. Que vaut alors l'énergie par bulle ?
4. On note $\mathcal{E}_n^{int} = \beta_n \gamma e \sqrt{A_0}$ l'énergie par bulle dans un amas 2D régulier de n bulles. Calculez $\mathcal{E}_n^{int}$ pour $n = 1$ (1 seule bulle), 2 et pour un nombre infini de bulles arrangées dans un réseau hexagonal parfait. En déduire que plus le nombre de bulles en contact est grand et plus l'énergie du système est abaissée.

2.2 Mûrissement

On veut montrer qu'une mousse est thermodynamiquement instable et que l'état de plus basse énergie correspond à la séparation totale des deux phases.

1) On se base sur un système simplifié de 2 bulles. Montrez que l'énergie de surface de deux bulles sphériques identiques est plus grande que celle d'une seule bulle sphérique ayant pour volume la somme des volumes des deux bulles individuelles ($V = V_{grande} = 2 * V_{petite}$).

2) On suppose désormais 2 bulles en contact, une grande et une petite. En supposant que le gaz peut passer à travers le film de savon séparant les deux bulles, montrez que le gaz a tendance à passer d'une bulle à l'autre. Donner le sens du flux : grande vers petite ou petite vers grande ?

3) En pratique, ce phénomène est plus ou moins rapide et la mousse va mettre un certain temps avant de "mûrir" (on appelle ce phénomène le mûrissement d'Ostwald). Expliquer pourquoi la mousse de certaines bières est faite en prenant comme gaz de l'azote au lieu du CO_2 produit naturellement par les levures.

3 Arrangement d'une mousse confinée en microcanal

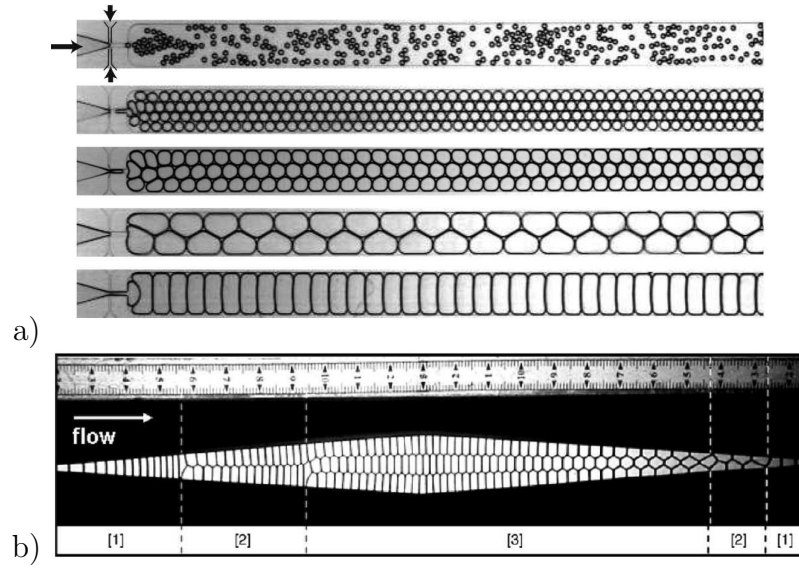


FIGURE 7 – Arrangement des bulles en microcanal. a) Canal à largeur fixe et différentes tailles de bulle. b) Canal à largeur variable et taille de bulle unique

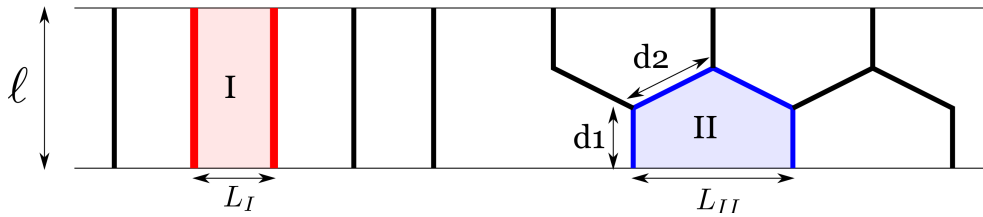


FIGURE 8 – géométrie des configurations I et II dans le microcanal de largeur ℓ .

Des dispositifs microfluidiques permettent l'obtention de bulles de taille très contrôlée. Les dispositifs présentés sur la Figure 7 sont fabriqués de sorte qu'une dimension est très petite devant les autres. Ceci a pour conséquence qu'une seule couche de bulles est présente dans la dimension réduite (celle sortant du plan sur les exemples).

En fonction de la largeur du canal et de la taille des bulles, on observe que les bulles s'arrangent suivant différentes configurations. On souhaite retrouver ce comportement en prenant l'exemple des deux configurations de la Figure 8. On note A l'aire projetée des bulles (parties colorées sur la Figure 8) et ℓ la largeur du canal. En supposant que l'arrangement observé correspond à l'arrangement de plus basse énergie, on cherche la valeur du rapport A/ℓ^2 pour laquelle la configuration II devient énergétiquement favorable devant la configuration I.

1. pour la configuration I, calculer L_I en fonction de ℓ et A
2. pour la configuration II, calculer d_1 , d_2 et L_{II} en fonction de ℓ et A
3. pour chaque configuration, calculer la taille des contacts bulle/bulle et bulle/paroi par bulle en fonction de ℓ et A .
4. en utilisant un argument énergétique, déduire un critère sur A/ℓ^2 expliquant la formation des configurations I ou II.

4 Théorème d'Euler pour une mousse sèche 2D

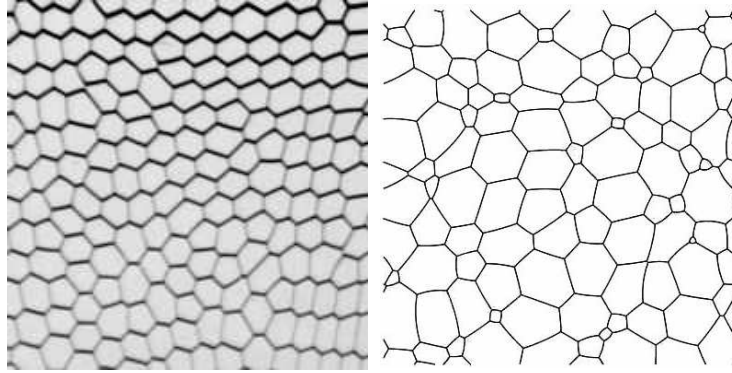


FIGURE 9 – Deux mousses sèches 2D, une monodisperse (une seule taille de bulle), l'autre polydisperse (plusieurs tailles de bulle), visualisées dans le plan (Oxy).

On appelle mousse sèche une mousse pour laquelle la quantité de liquide est négligeable devant la quantité de gaz. Une mousse 2D est obtenue par exemple en sandwichant une monocouche de bulles entre deux plaques de verre. On note h l'espacement entre les deux plaques et z la direction concernée.

On constate, Figure 9, que pour les mousses 2D les côtés des bulles (films en 3D) se rejoignent par trois au niveau des sommets en formant un angle de 120° . Il s'agit d'une des lois énoncées par Plateau.

- Observation : pour chaque image de la Figure 9, sélectionnez un groupe de 15-20 bulles contigües (exclure celles sur les bords) et comptez pour chaque bulle du groupe son nombre de voisins (incluant les voisins hors groupe). Donnez pour les deux images la valeur moyenne et l'écart type trouvés. Le reste de l'exercice consiste à montrer que la moyenne prend une valeur précise lorsque l'on prend un nombre très grand de bulles.

- Théorème d'Euler : Isoler sur les deux images de la Figure 9 des groupes qui comprendraient respectivement 1, 2, 3, 4, 5 et 6 bulles continues. Pour chacune de ces mousses, dénombrez le nombre de bulles (N_{bulles}), de côtés (N_{cotes}) et de sommet ($N_{sommets}$). On exclura les côtés et sommets sur le contour. Tracer sur le même graphique le point $N_{cotes} - N_{sommets} = f(N_{bulles})$ pour chacune de ces mousses. En déduire une relation affine entre les quatités N_{bulles} , N_{cotes} et $N_{sommets}$. Cette relation est généralisable quelque soit le nombre de bulles dans la mousse 2D ($N_{bulles} > 1$) et porte le nom de théorème d'Euler (1707-1783). C'est de la topologie générale et est valable quelque soit le motif cellulaire (mousse 2D, nid d'abeille, amas cellulaire).

- Dénombrement

- en regardant ce qui se passe au niveau d'un sommet, montrez que l'on a la relation supplémentaire : $N_{cotes} = \frac{3}{2}N_{sommets}$.

- soit n_i le nombre de côtés de la bulle i . On note $\langle n \rangle$ le nombre moyen de côtés des bulles de la mousse ($\langle n \rangle \simeq$ nombre moyen de voisins si $N_{bulles} \gg 1$, id est le nombre de côtés sur le bord de la mousse est négligeable devant N_{cotes}). Donnez une relation simple entre N_{bulles} , N_{cotes} et $\langle n \rangle$.

- Cas d'une grande mousse : $N_{bulles} \gg 1$

- Simplifiez le théorème d'Euler dans le cas où $N_{bulles} \gg 1$. En déduire alors une valeur pour $\langle n \rangle$. Il y a des cas où tous les n_i sont égaux à 6 (ex : nid d'abeille), mais en général c'est seulement vrai en moyenne.

