



HAL
open science

Contributions théorique et expérimentale à l'étude du drainage d'une mousse aqueuse

Marc Durand

► **To cite this version:**

Marc Durand. Contributions théorique et expérimentale à l'étude du drainage d'une mousse aqueuse. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT : . tel-00005253

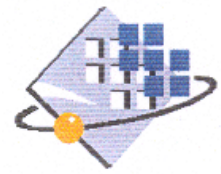
HAL Id: tel-00005253

<https://theses.hal.science/tel-00005253>

Submitted on 8 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° D'ORDRE : 6861

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Par

Marc DURAND

Sujet:

CONTRIBUTIONS THEORIQUE et EXPERIMENTALE
à l'étude du DRAINAGE d'une MOUSSE AQUEUSE

Soutenue le 08 Avril 2002 devant la commission d'examen composée de :

Mme M. Adler	Directeur de Recherche, Université Marne-la-Vallée	<i>Invitée</i>
M. F. Graner	Chargé de Recherche, Université Grenoble 2	<i>Rapporteur</i>
M. J.-F. Joanny	Professeur, Institut Curie	<i>Président</i>
Mme D. Langevin	Directeur de Recherche, Université Paris XI, Orsay	<i>Directeur</i>
M. N. Rivier	Professeur, Université Louis Pasteur, Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
M. J.-F. Sadoc	Professeur, Université Paris XI, Orsay	
M. D. Weaire	Professeur, Trinity College, Dublin	

Table des matières

1	Généralités	15
1.1	Quelques considérations générales	15
1.2	Description d'une mousse aqueuse	16
1.2.1	Description microscopique : tensioactifs	16
1.2.2	Description macroscopique : lois de Plateau	18
1.2.3	Vieillessement d'une mousse	20
1.3	Fraction liquide	26
1.3.1	Volume des films	28
1.3.2	Volume d'un bord de Plateau	28
1.3.3	Volume d'un noeud	30
1.4	Théories du drainage	32
1.4.1	Historique du drainage	32
1.4.2	Modèle de Trinity	33
1.4.3	Modèle de Harvard	38
2	Etude du drainage par conductivité	45
2.1	Introduction	45
2.2	Dispositif expérimental : description générale	46
2.3	Relation entre impédance et fraction liquide	49
2.3.1	Relation entre l'impédance et la conductivité	50
2.3.2	Relation entre conductivité et fraction liquide	53
2.4	Etalonnage du dispositif	58
2.4.1	Recherche de la fréquence de travail	58
2.4.2	Calibration : profil statique	60
2.5	Influence de la rhéologie de surface	62
2.5.1	Mesure de la vitesse du front	62
2.5.2	Relation entre vitesse du front et débit	64
2.6	Conclusion	67

3	Diffusion multiple de la lumière	69
3.1	Introduction	69
3.2	Théorie de la diffusion multiple de la lumière	71
3.3	Dispositif expérimental	74
3.3.1	Description générale	74
3.3.2	Etalonnage du dispositif	75
3.4	Vitesse du front	77
3.5	Mousses faites avec des bulles moyennes	78
3.5.1	Relation entre la vitesse du front et le débit	78
3.5.2	Relation entre l'épaisseur et la vitesse du front	80
3.6	Mousses faites avec des petites bulles	81
3.7	Discussion des résultats	82
4	Tension de surface dynamique	87
4.1	Introduction	87
4.2	Viscoélasticité de surface	88
4.2.1	Propriétés d'excès	88
4.2.2	Surface 2D idéale	89
4.3	Tensiomètre à goutte	90
4.3.1	Description générale	90
4.3.2	Principe de la mesure	91
4.4	Mesures de la tension dynamique	93
4.4.1	Création d'une bulle	93
4.4.2	Variations contrôlées du volume de la bulle	95
4.5	Analyse des résultats	95
4.6	Conclusion	98
5	Influence de la rhéologie	101
5.1	Introduction	101
5.2	Equations maîtresses	102
5.2.1	Expression de la vitesse	102
5.2.2	Conservation de la masse	104
5.2.3	Equation de conservation des tensioactifs en volume	104
5.2.4	Equation de conservation des tensioactifs en surface	105
5.2.5	Equilibre des forces	105
5.3	Equation du drainage	107
5.3.1	Cas d'une monocouche insoluble	108
5.3.2	Cas d'une monocouche soluble	111
5.4	Solutions de l'équation du drainage	114
5.4.1	Profil statique - équilibre	116
5.4.2	Profil stationnaire - régime permanent	116

5.4.3	Profil soliton	117
5.5	Analyse critique des hypothèses	118
5.6	Conclusion	120
6	Influence du désordre	121
6.1	Introduction	121
6.2	Similitudes entre drainage et conductivité	122
6.3	Cellule de Voronoi	123
6.4	Étapes du programme	124
6.4.1	Entrée des coordonnées des noeuds de la structure cris- tallographique	125
6.4.2	Division tétraédrique de l'espace	125
6.4.3	Coordonnées des cellules de Voronoi	125
6.4.4	Conditions aux limites	126
6.4.5	Calcul de la résistance équivalente d'une structure élé- mentaire	126
6.4.6	Conductivité de la mousse	126
6.5	Résultats	127
6.5.1	Cellule de Kelvin	127
6.5.2	Cellule de Weaire-Phelan	127
6.5.3	Cellule de Friauf-Laves	127
6.6	Approche continue du réseau discret	128
	Conclusion et perspectives	133
	Annexe A : loi de Darcy d'une mousse aqueuse	135
	Annexe B : Déplacement de la mousse	139

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de recherches effectuées au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay. Cela n'aurait pu être possible sans le concours de Monsieur J. Charvolin, directeur du laboratoire à mon arrivée, et de Monsieur M. Héritier, directeur du DEA de Physique des Solides. Que ces Messieurs en soient ici remerciés.

Cette page de remerciements est enfin l'occasion d'exprimer toute ma reconnaissance envers Madame Dominique Langevin pour m'avoir accueilli au sein de son équipe à un moment où l'idée même de pouvoir effectuer une thèse semblait incertaine, et pour m'avoir dirigé dans mes recherches. Sa constante bonne humeur, sa disponibilité, et la liberté qu'elle m'a toujours accordée ont contribué pour une large part à ce que cette thèse ait été davantage un plaisir qu'un travail. Grâce à la convivialité et la dynamique qu'elle a su entretenir dans l'équipe, ainsi que la profusion de ses connaissances, je garderai un excellent souvenir de mon passage au laboratoire.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-François Sadoc pour le regard bienveillant qu'il a porté tout au long de ma thèse, pour sa collaboration sur l'étude de l'effet du désordre sur le drainage et pour avoir accepté d'être membre du jury. Ses connaissances de la géométrie ont été un atout précieux pour l'accomplissement de cette thèse.

Je remercie Monsieur Nicolas Rivier également à plus d'un titre : pour m'avoir initié au monde de la recherche en général, et de la mousse en particulier, pour avoir toujours gardé un oeil avisé sur mon évolution, et pour avoir accepté la tâche d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie aussi sincèrement Monsieur François Graner d'avoir accepté

la charge de rapporteur, et de l'attention qu'il a portée à la lecture de ce manuscrit.

Merci également à Madame Michèle Adler, Monsieur Jean-François Joanny et Monsieur Denis Weaire pour avoir accepté de juger ce travail.

Aucun travail ne s'accomplit dans la solitude. Qu'il me soit donc permis de remercier ici les diverses personnes qui m'ont accompagnées durant ces trois années : tout d'abord je tiens à remercier tous les membres de l'équipe pour leur agréable compagnie (la liste étant longue, ils me pardonneront de ne pas les citer !), et particulièrement Arnaud Saint-Jalmes pour les nombreuses discussions constructives que nous avons eu ensemble et sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Merci également à Vance Bergeron pour ses discussions enthousiastes.

Je dois également beaucoup à l'équipe technique pour son aide essentielle dans la conception des montages expérimentaux, et en premier lieu à Monsieur Vincent Klein pour son efficacité légendaire ("c'est beau, c'est bien, c'est Klein") et les conversations - scientifiques ou non - que nous avons eu quotidiennement à la pause-café.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Alain Cagna et Gérard Esposito, de la société ITConcept, pour la réalisation du logiciel "Foamfront" et pour leur grande disponibilité.

Enfin, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir d'une façon ou d'une autre dans le laboratoire, notamment Marc Léonetti, Françoise Livolant, Didier Long, Stéphanie Mangenot, Brigitte Pansu, et Eric Raspaud.

Introduction

Traditionnellement la matière est classée en trois états suivant ses propriétés mécaniques et plastiques : solide, liquide, ou gaz, avec des situations intermédiaires comme les cristaux liquides. Il existe aussi des milieux composites formés à partir du mélange de deux milieux non miscibles et dont l'un est connecté : par exemple un aérosol correspond à la dispersion d'une phase liquide dans une phase gazeuse, et une émulsion correspond à la dispersion d'une phase liquide dans une autre phase liquide. La *mousse* correspond au mélange d'une phase liquide ou d'une phase solide avec une phase gazeuse lorsque la phase dense est connectée.

La structure de la mousse est présente partout dans la nature (l'écume sur les bords de mer, la moelle osseuse, un nid de guêpes,...) et dans la vie de tous les jours (le rembourrage des fauteuils avec de la mousse de polyuréthane, les shampoings, le pain, la bière, le champagne,...). De par leurs propriétés remarquables, les mousses présentent de nombreuses applications : comme produits d'extinction des incendies, dans la ségrégation de matériaux, dans la récupération de pétrole dans les puits en fin d'activité, pour l'isolation thermique et sonore, dans les industries cosmétique et alimentaire,... Les mousses métalliques ont un grand avenir devant elles, en raison de leur légèreté et de leur solidité, en particulier dans l'industrie automobile [1]. Des mousses de verre sont aussi fabriquées en France par une PME¹ issue de l'Université de Nantes (Kerroc[®])

La structure spectaculaire de la mousse a intéressé également de nombreux scientifiques, parmi lesquels Gibbs, Plateau, et Kelvin. Plateau fût le premier à étudier la structure locale d'un empilement de bulles polyédriques [47], et Kelvin utilisa les mousses pour tenter de trouver la cellule de volume minimum (pour une surface donnée) pouvant paver l'espace de façon périodique (le fameux "problème de Kelvin" [28]).

Ce manuscrit de thèse présente un ensemble de travaux à la fois théoriques et expérimentaux portant sur le drainage d'une mousse aqueuse. On appelle

¹Kerroc[®] est produit par la société Cernix à Thorigny-Fouillard, près de Rennes.

mousse aqueuse la dispersion d'une phase gazeuse dans une matrice liquide, le système étant stabilisé par une famille de molécules ayant la propriété d'abaisser la tension de surface et d'apporter une certaine rigidification aux interfaces : les molécules *tensioactives*. Les mousses aqueuses sont le siège de nombreux phénomènes qui ont été étudiés séparément depuis quelques années, et qui intéressent physiciens, physicochimistes et mathématiciens. Le *drainage* décrit la façon dont le liquide s'écoule par gravité à travers ce matériau cellulaire.

Lorsque la fraction d'eau que contient la mousse est assez faible, les bulles ont des formes polyédriques, et la structure de la mousse est alors composée de trois éléments : les films de savons, les arêtes ou *bords de Plateau* et les noeuds. Les *lois de Plateau* décrivent de façon locale la disposition de ces éléments : 3 films se rencontrent en une arête en formant entre eux des angles de 120° et les bords de Plateau se rencontrent par 4 en un noeud en formant entre eux un angle de $109,5^\circ$. Bien que l'écoulement à travers une mousse aqueuse semble similaire à l'écoulement à travers un milieu poreux où les films, les noeuds et les canaux jouent le rôle des pores, une différence importante va modifier le comportement de cet écoulement : les pores peuvent se dilater (ou se comprimer) au passage du liquide, si bien que le volume des pores et l'écoulement sont étroitement couplés. Les films ne contenant qu'une très faible partie d'eau, on peut voir la mousse du point de vue du drainage comme un réseau interconnecté de canaux (les bords de Plateau).

L'étude du drainage d'une mousse aqueuse est un problème relativement ancien : une première approche empirique du sujet est déjà rapportée dans le livre de Bikerman *et al.* [3], publié pour la première fois en 1953. La première étude théorique détaillée sur le sujet est due à Lemlich *et al.* [56][38] en 1965. En 1983 une nouvelle analyse a été réalisée par Kraynik[32] qui a négligé les forces capillaires et obtenu ainsi des solutions analytiques simples. A ce jour, il existe deux modèles théoriques décrivant le drainage d'une mousse aqueuse : le premier (1994), dû à Weaire et ses collaborateurs [61][62] (que nous appellerons le modèle de Trinity) est basé sur les deux approches précédentes et considère que les surfaces des canaux - stabilisées par les molécules tensioactives - sont rigides lors de l'écoulement. L'écoulement est alors de type Poiseuille dans les canaux, qui sont le principal lieu de la dissipation visqueuse. Goldfarb *et al.*[19] ont obtenu de façon indépendante la même équation régissant l'écoulement du liquide (mais sans chercher à approfondir les solutions de cette équation). De nombreuses publications ont confirmé [69] [66][25] [58] ce modèle.

Le second modèle, plus récent (1999) et dû à Koehler, Hilgenfeldt et Stone [29][30] (le modèle de Harvard), suppose au contraire que ces surfaces sont mobiles et que l'écoulement dans les canaux est de type bouchon, la

dissipation s'effectuant alors dans les noeuds dans lesquels se rencontrent les écoulements provenant de 4 canaux. Les mêmes auteurs ont confirmé expérimentalement leurs prédictions théoriques [29][30].

Les expériences sur le drainage portent essentiellement sur deux sujets : tout d'abord l'étude du *drainage libre*, qui consiste à étudier comment une mousse ayant une répartition uniforme du liquide à l'instant initial s'assèche au cours du temps. Le drainage libre est sans doute le plus courant en pratique mais le moins facile à analyser. L'autre genre de drainage étudié est le *drainage forcé*, plus facile à analyser. Le drainage forcé consiste à appliquer un débit constant de liquide en haut de la mousse et à observer l'écoulement de ce liquide à travers la mousse. Pour ce dernier cas, le modèle de Trinity et le modèle de Harvard prédisent l'existence d'un front de liquide se propageant dans la mousse à vitesse constante et sans se déformer, mais les lois d'échelles obtenues entre la vitesse du front et le débit ou la largeur du front et le débit sont en revanche différentes pour les deux modèles. Nous utiliserons ces lois afin de différencier expérimentalement les deux modèles. Le fait que les exposants des lois d'échelles soient très proches explique que les résultats expérimentaux étaient en accord avec le modèle de Trinity jusqu'en 1999. L'équipe de Harvard a publié cette année-là des expériences donnant des exposants différents, cependant la plupart des mousses étudiées étaient créées avec des tensioactifs commerciaux différents et dont la composition était inconnue. On ne pouvait donc pas savoir si les différences des résultats étaient dues à la nature des tensioactifs utilisés, et nous avons naturellement commencé par l'étude de systèmes donnant des surfaces de natures différentes.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons déterminé l'influence de trois paramètres sur le drainage d'une mousse aqueuse : tout d'abord nous avons étudié l'effet de la viscoélasticité de surface, expérimentalement en changeant la composition de la solution utilisée pour faire la mousse, et théoriquement en proposant un modèle du drainage qui tienne compte de ces paramètres. Puis, en découvrant que la taille des bulles jouait un rôle important, nous nous sommes intéressés à son influence sur le régime du drainage. Enfin, parallèlement aux deux études précédentes, nous avons voulu étudier l'effet du désordre sur le drainage, ou plus exactement l'effet que pouvaient produire les contraintes structurales imposées par les lois de Plateau sur le drainage.

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres. Dans le premier chapitre, quelques définitions importantes ainsi que quelques généralités sur la structure de la mousse et son évolution dans le temps sont rappelées : la mousse aqueuse est un système instable qui tend à minimiser son énergie en réduisant l'interface liquide - gaz, et nous présentons brièvement les différents mécanismes

de "vieillissement" de la mousse permettant d'évoluer vers l'état d'équilibre (lorsque la phase gazeuse et la phase liquide sont séparées). Puis les modèles théoriques de Trinity et de Harvard sur le drainage d'une mousse sont présentés.

Le second chapitre présente une technique expérimentale nous permettant de tester la validité des deux modèles. Le dispositif, inspiré de celui utilisé par Weaire *et al.* [66], a été réalisé au laboratoire et est basé sur la mesure de la conductivité sur la hauteur de l'échantillon de mousse. La conductivité effective de la mousse pouvant être directement reliée à la fraction de liquide qu'elle contient localement, on obtient une mesure de la fraction liquide le long de l'échantillon de mousse, et son évolution dans le temps. Les résultats obtenus avec cette expérience ont mis en évidence pour la première fois l'importance de la physicochimie sur le drainage : les deux modèles théoriques sont applicables suivant la nature de la solution utilisée pour créer la mousse. Ce phénomène est interprété en termes de variation des paramètres de *rhéologie de surface* : les solutions connues pour avoir des viscosités et des élasticités de surface élevées forment des mousses dont le drainage se rapproche du modèle supposant les surfaces rigides, et les solutions ayant des viscosités et des élasticités de surface faibles correspondent au modèle de drainage supposant les surfaces mobiles.

Ce dispositif ne permet pas d'analyser la largeur du front précisément, à cause de sa résolution spatiale limitée. C'est pourquoi nous avons cherché à mettre au point un autre dispositif expérimental.

Le troisième chapitre présente un second dispositif expérimental conçu au laboratoire, basé cette fois sur la diffusion multiple de la lumière. Nous voulions initialement nous inspirer de la méthode utilisée par Koehler *et al.* [29],[30], basée sur la mesure de la fluorescence (les auteurs ajoutent une molécule fluorescente à la solution utilisée pour faire la mousse). Il nous est finalement apparu plus simple d'utiliser les propriétés optiques naturelles de la mousse, à savoir son pouvoir diffusif. Ce dispositif présente de nombreux avantages, notamment il permet d'effectuer des mesures beaucoup plus précises et de "sonder" de façon plus certaine le volume de l'échantillon. La mesure de l'intensité transmise à travers l'échantillon de mousse permet d'obtenir la fraction de liquide contenue dans celle-ci. Cette technique nous a permis de confirmer l'importance de la physicochimie et de mettre en évidence l'influence d'un nouveau paramètre sur le régime de drainage : *la taille des bulles*. Nous avons montré l'existence d'une transition du régime de drainage du modèle des parois rigides vers le modèle des parois mobiles lorsque la taille des bulles diminuaient. Ce résultat est interprété par la compétition

entre les contributions de la dissipation en volume en surface : plus les bulles sont petites, et plus les effets de surface deviennent importants comparativement aux effets de volume. En d'autres termes, la surface des canaux est d'autant plus entraînée par l'écoulement en volume que la taille des bulles - et donc des canaux - est réduite.

Dans le quatrième chapitre, en vue de comprendre plus spécifiquement l'importance des différents paramètres de rhéologie de surface sur le drainage, des mesures de la tension de surface dynamique effectuées avec la technique de la goutte pendante sont présentées. Nous créons une goutte de volume comparable à celui d'un bord de Plateau et nous faisons varier ce volume avec un taux comparable à celui avec lequel le volume d'un canal varie dans une expérience typique de drainage. Nous mesurons la tension dynamique de surface pour des gouttes faites avec les solutions utilisées dans les expériences de drainage. Avec toutes les solutions utilisées, nous n'avons pas observé d'écart de la tension par rapport à sa valeur d'équilibre. Nous prouvons de cette manière que dans les expériences de drainage d'une mousse, la surface reste localement en équilibre thermodynamique avec le volume et que la tension de surface s'écarte peu de sa valeur d'équilibre.

Le cinquième chapitre propose un modèle théorique du drainage tenant compte explicitement des paramètres viscoélastiques de surface et des courants de convection et de diffusion des molécules tensioactives. Nous obtenons ainsi une équation du drainage qui est une superposition linéaire des équations du drainage établies par les deux modèles existants. Le paramètre permettant d'expliquer le passage d'un régime vers l'autre est inversement proportionnel à l'élasticité de surface ε et à la taille des bulles R , et proportionnel au coefficient de diffusion (de surface pour une monocouche insoluble, et de volume pour une monocouche soluble), ce qui est conforme aux résultats présentés au Chapitre 2 et au Chapitre 3, bien que l'ordre de grandeur de ce paramètre avec des valeurs réalistes de ε et de R soit en pratique toujours trop faible pour expliquer cette transition de régime, sans doute à cause des hypothèses trop restrictives à la base du calcul.

Enfin, le sixième et dernier chapitre présente une étude théorique de l'influence du *désordre* sur le drainage et la conductivité de la mousse. Cette étude venait de la volonté de vérifier l'hypothèse de l'orientation aléatoire des *bords de Plateau* dans une mousse, hypothèse qui est utilisée dans les différents modèles de drainage ainsi que dans le calcul de Lemlich établissant la relation entre la conductivité de la mousse et sa fraction liquide. Nous effectuons le calcul de la conductivité de plusieurs structures périodiques

vérifiant pratiquement la structure locale de la mousse à l'aide du logiciel Mathematica. Nous démontrons de cette manière que les contraintes structurales imposées par les lois de Plateau peuvent légitimement être ignorées dans le calcul du drainage ou de la conductivité de la mousse.

Chapitre 1

Rappels théoriques et généralités

Sommaire

1.1	Quelques considérations générales	15
1.2	Description d'une mousse aqueuse	16
1.2.1	Description microscopique : tensioactifs	16
1.2.2	Description macroscopique : lois de Plateau	18
1.2.3	Vieillessement d'une mousse	20
1.3	Fraction liquide	26
1.3.1	Volume des films	28
1.3.2	Volume d'un bord de Plateau	28
1.3.3	Volume d'un noeud	30
1.4	Théories du drainage	32
1.4.1	Historique du drainage	32
1.4.2	Modèle de Trinity	33
1.4.3	Modèle de Harvard	38

Dans ce chapitre nous introduisons quelques définitions nécessaires à la bonne compréhension de cette thèse. Puis nous développons les deux théories existantes sur le drainage d'une mousse aqueuse.

1.1 Quelques considérations générales

Traditionnellement les milieux sont classés en trois grandes catégories selon leur propriétés mécaniques et plastiques : solide, liquide, ou gaz, avec des situations intermédiaires comme les cristaux liquides. Il existe aussi des

milieux composites : le mélange d'une phase liquide ou d'une phase solide avec une phase gazeuse sont respectivement désignés comme étant des mousses liquide et solide lorsque la phase dense est connectée [67]. Ces matériaux sont très fréquents dans la nature : Un nid de guêpes, les alvéoles dans la tige d'une fleur, la structure interne de l'os, l'écume sur les bords de mer,

La structure de mousse intéresse aussi beaucoup les industriels. En effet elle possède des propriétés remarquables : isolant thermique, isolant sonore, absorbeur de chocs... elle intéresse particulièrement l'industrie pétrolière (récupération du pétrole dans les roches poreuses), l'industrie cosmétique (mousse à raser, mousse coiffante), l'industrie alimentaire (boissons gazeuses, mousse au chocolat, le pain) et l'industrie des minerais (flottaison). On la retrouve partout dans la vie courante : que ce soit dans les extincteurs à mousse ou dans les fauteuils (les mousses de polyuréthane sont utilisées dans les sièges). Pour ses propriétés d'absorbeur de chocs, la mousse de polystyrène est de plus en plus utilisée dans l'emballage de colis, et l'industrie automobile s'intéresse à la construction de pare-chocs en mousse métallique.

Notons également que dans certains cas la mousse peut être gênante. Il faut chercher alors à la réduire voire à la détruire avec des antimousses (c'est le cas de la lessive pour les machines à laver).

Enfin, la structure de la mousse est également un sujet qui passionne les mathématiciens : elle est un très bon modèle pour le problème de Kelvin, lequel consiste à trouver la cellule élémentaire de surface minimale pour un volume donné permettant de paver l'espace de façon périodique sans interstice ni recouvrement. Les lois de Plateau, qui décrivent de façon locale la configuration d'équilibre de la mousse (et que nous énoncerons au paragraphe 1.2.2), n'ont été démontrées de façon rigoureuse qu'en 1976.

1.2 Description d'une mousse aqueuse : du microscopique au macroscopique

1.2.1 Description microscopique : tensioactifs

Ce travail de thèse porte exclusivement sur les mousses liquides dont la phase continue est l'eau, appelées aussi **mousses aqueuses**. Les mousses aqueuses sont stabilisées par des **molécules tensioactives** ou **amphiphiles**. Ces molécules sont constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une (ou plusieurs) chaîne(s) aliphatique(s) hydrophobe(s). Lorsque l'on ajoute ces molécules dans de l'eau, elles vont à l'interface eau/air (ou eau/huile dans le cas d'une émulsion) du fait de la dualité hydrophile/hydrophobe et abaissent la tension de surface. Elles confèrent également à la surface une certaine

résistance mécanique. C'est pourquoi l'eau pure ne mousse pas alors qu'une solution d'eau et de savon mousse lorsqu'on l'agite. Un film de savon (ou une bulle dans l'air) est constitué d'un film d'eau recouvert de deux monocouches de tensioactifs (puisqu'il présente deux interfaces eau/air) (Figure 1.1).

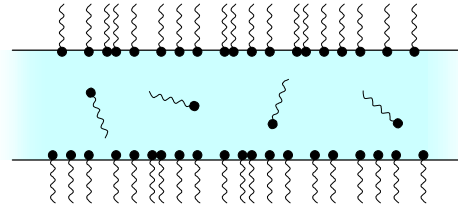
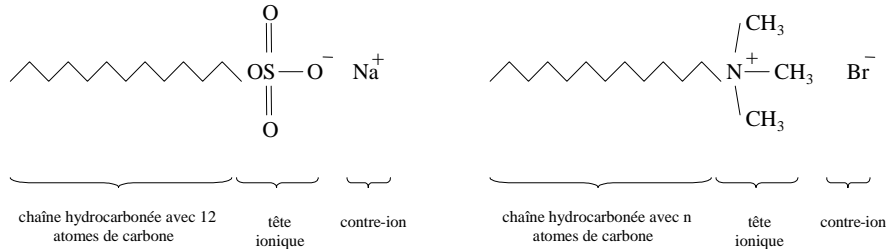


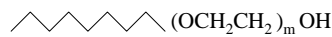
FIG. 1.1: *Un film de savon présente deux interfaces eau/air, couvertes de tensioactifs.*

Il existe différentes sortes de tensioactifs. Suivant que la tête porte une charge ou un moment dipolaire, on parle de tensioactif anionique, cationique, ou non ionique. Des exemples de chacun de ces tensioactifs sont représentés sur la figure 1.2.



Un tensioactif anionique: le sodium dedecyle et de sulfate (SDS)

Famille de tensioactifs cationiques: les bromures d'alkyltriméthyl ammonium ($C_n\text{TAB}$)



Famille de tensioactifs non ioniques: les alkylpolyglycoether (C_nE_m)

FIG. 1.2: *Formules chimiques semi-développées de trois tensioactifs solubles.*

De plus, la molécule tensioactive peut être **soluble** ou **insoluble**. Si la molécule n'est pas soluble dans l'eau, elle reste confinée à l'interface. Les

mousses constituées avec de tels tensioactifs sont très instables et se détruisent presque instantanément. A titre d'exemple de tensioactifs insolubles dans l'eau, il est possible de citer les acides gras dont la chaîne compte au moins quatorze atomes de carbone $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$, ou certains polymères tels que l'acétate de polyvinyle (PVA) ou le polydiméthylsiloxane (PDMS).

Lorsque la molécule tensioactive est soluble dans l'eau, elle diffuse par mouvement brownien et vient s'adsorber à l'interface pour minimiser l'énergie du système. La tension de surface diminue lorsque la concentration de surface en tensioactifs augmente. A faible concentration de volume en tensioactifs, la concentration de surface croît avec la concentration de volume. Lorsque la concentration en tensioactif est assez élevée, la surface devient saturée et les molécules présentes en solution vont s'organiser sous formes d'agrégats de façon à "protéger" les chaînes hydrophobes de l'eau. Ces agrégats évoluent en fonction de la concentration en tensioactifs et peuvent avoir des formes très différentes : sphères, cylindres, lamelles. La concentration à laquelle apparaissent les agrégats sphériques - dits micelles - est appelée **concentration micellaire critique** (C.M.C). A partir de cette concentration d'agrégation, la concentration en molécules libres en solution reste à peu près constante (chaque nouvelle molécule ajoutée dans la solution vient rejoindre un agrégat), ainsi que la tension de surface (cf. figure 1.3). A titre d'exemple, citons comme tensioactifs solubles le Sulfate de Dodecyle et de Sodium (SDS), les Bromures d'alkyl Trymethyl Ammonium (C_nTAB), et la famille des tensioactifs à têtes polyoxyéthylènes.

Une mousse liquide possède quelques particularités par rapport à une mousse solide : d'une part, c'est un système viscoélastique : elle répond de façon élastique à une petite déformation et coule comme un liquide lorsque la contrainte appliquée devient plus grande. D'autre part sa structure est thermodynamiquement instable : en effet, la mousse présente une grande interface eau-air, et le système va tendre à réduire cette interface afin de minimiser son énergie. Une mousse liquide est donc un système instable et nous regarderons au paragraphe 1.2.3 ses différents mécanismes de vieillissement.

1.2.2 Description macroscopique : lois de Plateau

Lorsque l'on plonge une forme en fil de fer dans de l'eau savonneuse, on crée des films qui s'appuient sur le fil de fer en réalisant une surface minimale, de courbure moyenne nulle (cf. figure 1.4). Joseph Plateau fut l'un des tous premiers physiciens à s'intéresser à la structure d'une mousse en réalisant ce genre d'expérience [47].

On peut voir sur la figure 1.5 la photographie d'une mousse de savon.

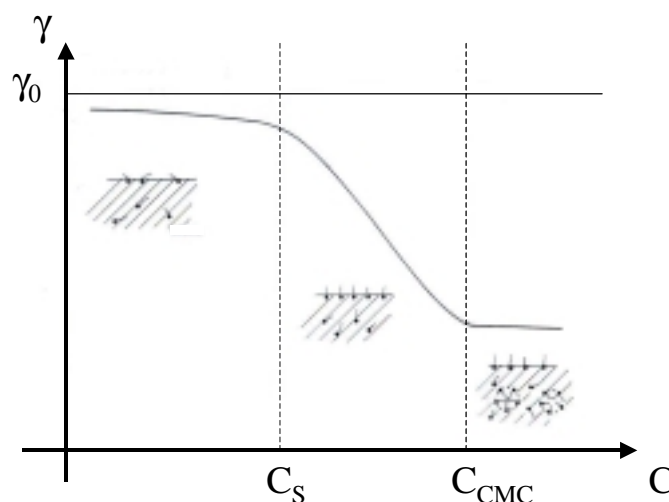


FIG. 1.3: Variation schématique de la tension de surface γ en fonction du logarithme de la concentration en volume C . Lorsque $C < C_S$, la concentration en surface augmente avec la concentration en volume. Lorsque $C_S < C < C_{CMC}$, l'interface est saturée en tensioactifs. La baisse de la tension superficielle est due uniquement à l'augmentation du potentiel chimique en volume $\mu = kT \ln C$. Lorsque $C_{CMC} < C$, tout tensioactif ajouté sert à former des micelles, et la tension de surface devient constante.

Dans sa partie supérieure, la mousse est asséchée; la quantité d'eau dans cette région est devenue faible et les bulles prennent des formes polyédriques (nous reviendrons sur ce sujet au paragraphe 1.3). La structure de la mousse est alors constituée de trois éléments :

- les **films** de savons
- les jonctions entre ces films, appelées **bords de Plateau**
- les jonctions entre ces bords de Plateau, appelées communément **noeuds**

Joseph Plateau a observé expérimentalement les faits suivants :

1. les films se rencontrent toujours par trois (un bord de Plateau est donc la jonction entre 3 films) en faisant entre eux des angles égaux de 120° .
2. les bords de Plateau se rencontrent toujours par quatre (un noeud est donc la jonction entre 4 bords de Plateau). Les angles que font ces bords de Plateau entre eux correspondent à ceux d'un trièdre régulier, à savoir $\arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \approx 109,5^\circ$.

Ces résultats sont connus sous le nom de **lois de Plateau** (cf. Figure (1.6)).



FIG. 1.4: *Exemple d'une surface minimale créée en plongeant une structure en fil de fer dans de l'eau savonneuse. Ici la structure est un tétraèdre. On peut voir sur la figure que les films se rencontrent trois par trois en une arête avec des angles égaux, et que les quatre arêtes se rencontrent en un vertex.*

Notons que ces résultats sont valables pour une mousse tridimensionnelle. Pour une mousse à deux dimensions, qui n'est plus constituée que par deux éléments - les arêtes et les noeuds - les lois de Plateau sont modifiées comme suit : trois arêtes se joignent en un noeud et forment entre elles des angles égaux de 120° .

Les lois de Plateau traduisent en fait l'équilibre thermodynamique **local** et l'équilibre mécanique **local** de la mousse. En effet, imaginons une situation où 4 films se rencontrent en une arête, comme cela est indiqué sur la figure 1.7. On peut montrer¹ que la configuration où cette jonction se scinde en deux avec création d'un film est celle qui minimise la surface du système. L'intersection de quatre films en une seule arête est donc une configuration instable et le système évoluera vers la configuration de moindre énergie. Les angles obtenus entre les films ainsi qu'entre les bords de Plateau traduisent quant à eux l'équilibre des forces dues à la tension de surface.

1.2.3 Vieillessement d'une mousse

Comme nous l'avons déjà souligné au paragraphe 1.2.1, la mousse liquide est un système thermodynamiquement instable. La mousse va donc "vieillir" : sa structure se modifie au cours du temps, et le nombre de bulles qu'elle contient diminue, tendant ainsi à diminuer l'interface eau/air. Ces mécanismes de vieillissement sont de deux sortes :

- Diffusion du gaz d'une petite bulle vers une plus grosse : ce phénomène est également appelé **mûrissement d'Ostwald**. Même pour une

¹Ce résultat n'est en réalité pas trivial, et n'a été démontré rigoureusement qu'en 1976 par la mathématicienne américaine Jean Taylor.

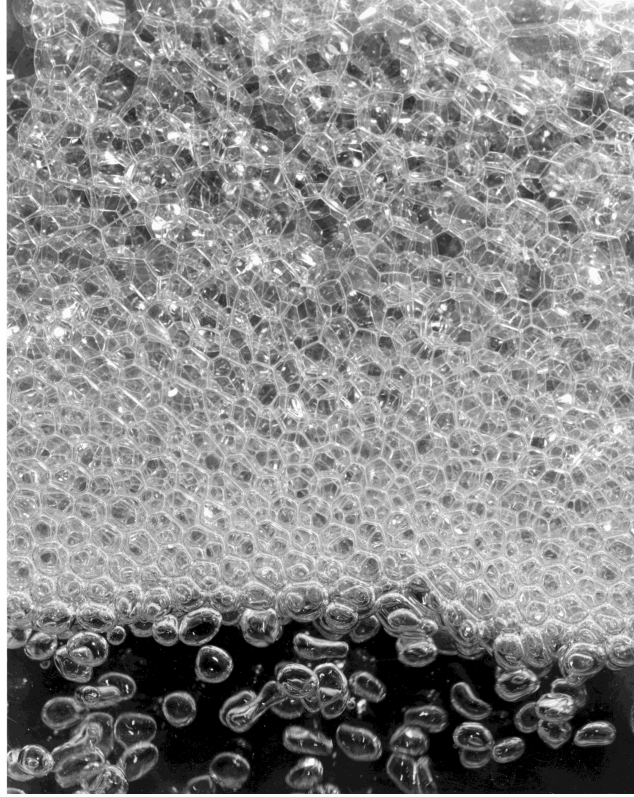


FIG. 1.5: Photographie de la création d'une mousse. En bas de la mousse, les bulles ont encore une forme sphérique, tandis qu'en haut les bulles deviennent polyédriques à cause de l'écoulement du liquide par gravité. Photographie de J. J. Cilliers (UMIST).

mousse relativement monodisperse à sa création, la taille des bulles ne pourra jamais être exactement la même. Il en ressort que la pression dans chacune des bulles va elle aussi légèrement différer, puisque la pression à l'intérieur d'une bulle est reliée à sa taille (à son rayon) par la loi de Laplace :

$$P - P_{ext} = 2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

où P et P_{ext} sont respectivement les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle, γ la tension de surface entre la solution de tensioactif et l'air, et R_1 et R_2 les rayons de courbure (le facteur 2 vient du fait qu'une bulle contient 2 interfaces). Plus la bulle est petite et plus la pression à l'intérieur est forte. Lorsque deux bulles de pression différentes sont accolées, comme cela est représenté sur la figure 1.8, le gaz

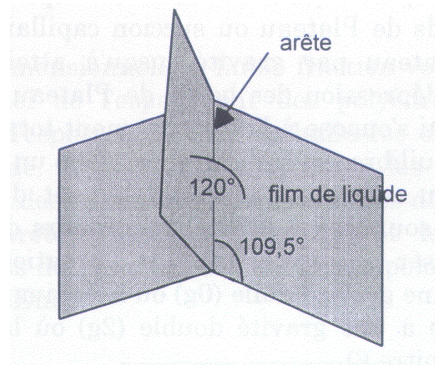


FIG. 1.6: Représentation des lois de Plateau.

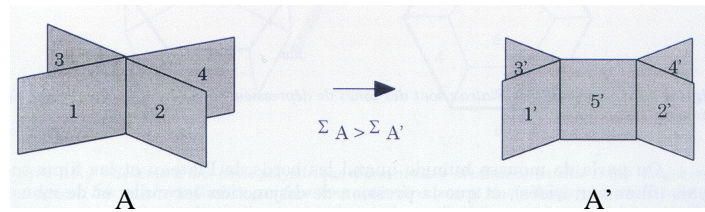


FIG. 1.7: L'intersection de 4 films en une arête est une configuration instable. La configuration A' est celle qui minimise la surface totale des films.

contenu dans la bulle de plus petite taille - où la pression est plus forte - va diffuser vers celle de plus grande taille à travers leur paroi commune. Ainsi, dans une mousse les petites bulles vont disparaître au profit des grosses bulles. La diffusion du gaz va dépendre de la différence de pression entre les deux bulles, de la perméabilité de l'interface eau/air, de la solubilité du gaz dans la solution savonneuse, et enfin de la diffusion du gaz dissous à travers le film séparant les deux bulles. On peut jouer sur ces différents paramètres pour ralentir la diffusion. Tout d'abord, en créant une mousse la plus monodisperse possible de manière à ce que la pression dans chaque bulle soit la plus proche possible. Ensuite, en rajoutant un gaz dont la solubilité dans l'eau est très faible. Enfin, le phénomène sera d'autant plus ralenti que l'épaisseur du film séparant les deux bulles sera grande, ce qui revient à augmenter la fraction de liquide contenue dans la mousse.

Une simulation numérique de l'évolution du volume moyen des bulles $\langle V \rangle$ avec le temps, due à Fuchizaki *et al.* [17], est reportée sur la figure 1.9. Des travaux expérimentaux, notamment ceux de Durian *et al.*[11], ont donnés des

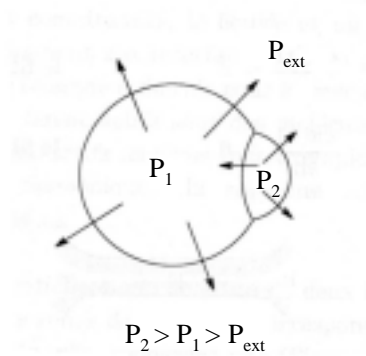


FIG. 1.8: *Mûrissement d'Ostwald : le gaz contenu dans la petite bulle diffuse vers la bulle plus grosse, où la pression est moins élevée.*

courbes similaires. Après un temps de transition - qui est d'autant plus long que la mousse initialement formée est monodisperse - on observe un comportement de loi d'échelle : $\langle V \rangle \sim t^{3/2}$. La mousse a alors un comportement self-similaire. En d'autres termes, sa structure évolue en restant statistiquement identique : on ne peut différencier la photo d'une mousse "jeune" de celle d'une mousse "vieille" si l'échelle n'est pas précisée.

Plus spécifiquement, il est possible de prévoir pour une mousse bidimensionnelle l'évolution de l'aire d'une cellule en fonction du nombre de côtés qui la constitue, à partir de considérations topologiques simples. Cette loi porte le nom de loi de von Neumann[44] et s'écrit :

$$\frac{dA_n}{dt} = \kappa(n - 6) \quad (1.2)$$

où A_n est l'aire d'une cellule formée de n côtés, κ est une constante proportionnelle à la perméabilité du film (qui tient compte de la diffusion du gaz à travers le film). On peut également retrouver une élégante démonstration de cette loi dans les articles de Rivier *et al.*[50][70][51].

De nombreuses études théoriques[57][49] et expérimentales[23][26][43][18][11] ont été réalisées pour tenter d'obtenir une loi équivalente pour une mousse tridimensionnelle, à savoir la variation du volume d'une bulle en fonction du nombre de faces qui la constitue. Récemment, un nouveau modèle qui semble être en très bon accord avec les résultats expérimentaux a été proposé [24] : la variation du volume V_F d'une bulle ayant F faces est donné par la relation suivante, dans la limite où F est grand :

$$V_F^{-\frac{1}{3}} \frac{dV_F}{dt} = \kappa \left(aF^{\frac{1}{2}} - b \right) \quad (1.3)$$

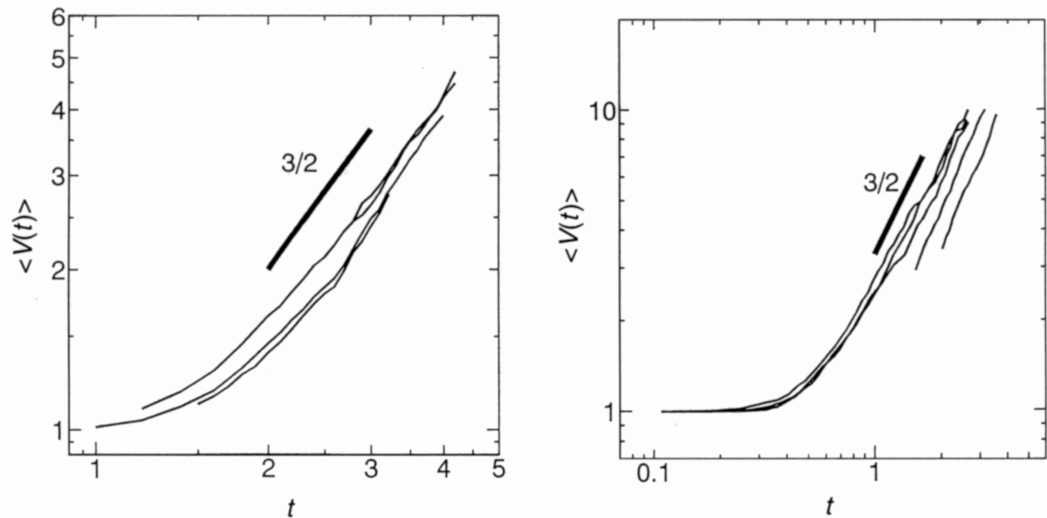


FIG. 1.9: *Simulations numériques du mûrissement d'une mousse. Après un temps de transition, la variation du volume moyen des bulles avec le temps atteint un comportement asymptotique identique à la loi d'échelle attendue. Les deux figures correspondent à deux modèles de simulations différents. Tiré de [17].*

où a et b sont des constantes numériques déterminées.

On peut se rendre compte à partir des équations 1.2 et 1.3 que pour une mousse à 2D comme pour une mousse à 3D, le diamètre moyen d'une bulle va varier comme la puissance $1/2$ du temps, ce qui est en accord avec le comportement en loi d'échelle décrit ci-dessus.

Curieusement, la littérature ne s'étend pas vraiment sur le temps de transition correspondant aux temps courts sur la figure 1.9. L'idée généralement admise est que ce temps correspond à la période de relâchement des contraintes dans la mousse, ce qui va provoquer dans un premier temps une augmentation de la polydispersité de la mousse [70], [11].

- Rupture d'un film : lorsqu'un film séparant deux bulles casse, il va y avoir **coalescence** des deux bulles avec un réarrangement de la mousse de manière à ce que les lois de Plateau soient toujours vérifiées. En dépit d'une recherche très active, ce phénomène reste encore mal compris. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la rupture d'un film isolé [35]. Citons l'instabilité de l'épaisseur du film due au drainage, l'amplification des fluctuations thermiques d'épaisseur du film [64] (cf. figure 1.10), ou encore l'amplification des fluctuations des concentra-

tions de surface [22] [34] (cf. figure 1.11). Mais tous ces modèles ne peuvent s'appliquer que dans des conditions bien particulières (par exemple, le modèle de rupture par amplification des fluctuations thermiques d'épaisseur nécessite que l'interaction entre les deux surfaces du film soit attractive à courte portée, ce qui signifie que la répulsion stérique soit nulle, et donc que les surfaces soient très peu peuplées), si bien qu'il ne semble pas y avoir un seul phénomène à l'origine de la coalescence, mais un ensemble de causes diverses. Des résultats expérimentaux ont toutefois mis en évidence l'importance de l'aire du film [2] et du module élastique de compression [4]. La coalescence dans une mousse est encore plus difficile à comprendre car aux origines diverses de la rupture des films semble venir s'ajouter des effets collectifs de rupture (phénomène d'avalanche), au moins pour les mousses peu stables. Pour conclure ce paragraphe, rappelons que la coalescence peut être engendrée par l'ajout d'impuretés hydrophobes dans la solution; c'est le principe des agents antimoussants utilisés pour éliminer les mousses indésirables, comme par exemple dans les lessives pour machines à laver.

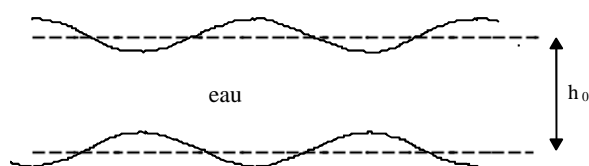


FIG. 1.10: Représentation schématique des fluctuations d'épaisseur d'un film.

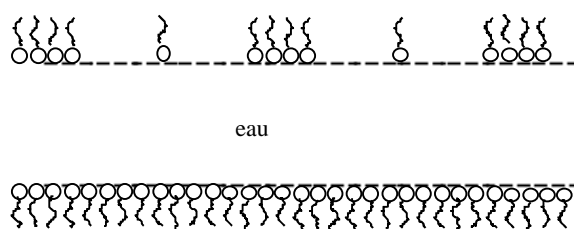


FIG. 1.11: Représentation schématique des fluctuations de concentration de tensioactifs à la surface d'un film.

1.3 Fraction liquide

La figure 1.12 représente deux simulations de mousses aqueuses à deux dimensions. On peut voir que les structures de ces deux mousses sont très différentes : dans la première simulation, les bulles ont une forme sphérique (on parle alors de mousse "humide"), tandis que dans la seconde les bulles ont des formes polyédriques (on dit alors que la mousse est "sèche"). La différence de structure entre ces deux mousses ne provient que de la quantité d'eau contenue entre les bulles. On caractérise cette grandeur par la **fraction liquide** ϕ_l , définie comme étant le volume d'eau contenue dans la mousse divisé par le volume occupé par la mousse :

$$\phi_l = \frac{V_{\text{liquide}}}{V_{\text{mousse}}} \quad (1.4)$$

Lorsque la fraction liquide devient inférieure au taux d'empilement aléatoire

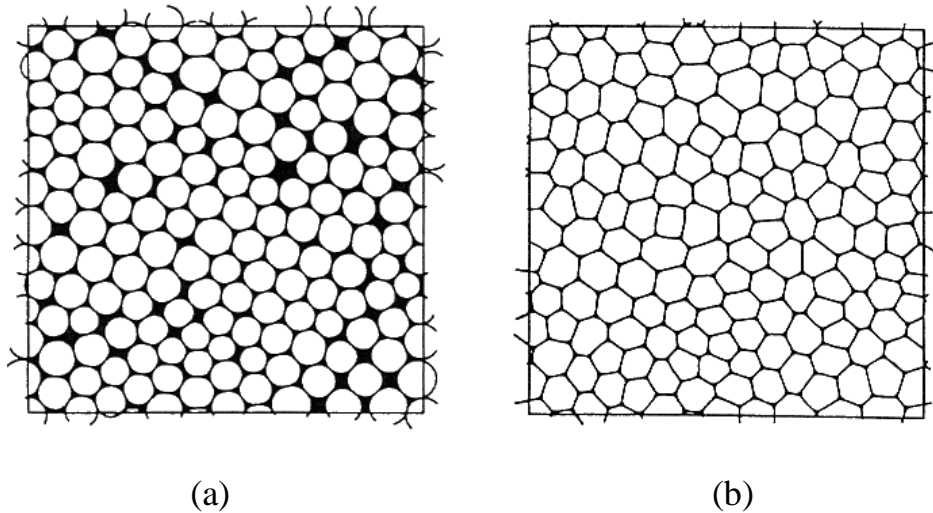


FIG. 1.12: *Simulations numériques d'une mousse avec différentes valeurs de la fraction liquide : (a) $\phi_l = 0,12$; (b) $\phi_l = 0,01$. Tiré de [68].*

d'un ensemble de sphères ($\approx 36\%$ à 3D, $\approx 14\%$ à 2D), les bulles se déforment et commencent à se facetter. Ce phénomène provient de la répulsion entre les deux surfaces lorsqu'elles s'approchent. Lorsque les faces en regard des deux bulles sont éloignées, le travail à fournir pour les rapprocher est entièrement dissipé par les contraintes visqueuses. La pression dans le liquide compris entre les deux surfaces est alors égale à la pression hydrostatique P_0 . Quand les deux surfaces sont approchées sous l'action d'une force extérieure

(comme par exemple la gravité qui entraîne un écoulement du liquide) et que son épaisseur devient de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les tensioactifs positionnés sur les deux surfaces interagissent. L'interaction entre les deux surfaces est due à des forces répulsives (répulsion stérique à très courte portée, et répulsion électrostatique à plus longue portée pour les tensioactifs ioniques) et à des forces attractives (forces de van der Waals entre les dipôles). Il en résulte que les surfaces vont s'aplatir et créer des films, et les bulles vont se facetter. La pression à l'intérieur du film est modifiée du fait de l'interaction entre les deux surfaces. On définit la **pression de disjonction** $\pi_d(h)$ comme étant la pression d'excès résultant de cette interaction (h étant la distance entre les deux surfaces). La pression à l'intérieur du film s'écrit alors :

$$P = P_0 + \pi_d(h) \quad (1.5)$$

La figure (1.13) représente la variation de la pression de disjonction avec l'épaisseur h du film. Comme on peut le voir, le film présente généralement deux épaisseurs stables lorsque les 3 types de forces sont présentes (stérique, électrique et van der Waals). On parle de film noir commun lorsque le film est stabilisé par la répulsion électrostatique (épaisseur de quelques dizaines de nm), et de film noir de Newton lorsque que le film est stabilisé par la répulsion stérique (épaisseur d'environ 5 nm).

Nous avons vu au paragraphe 1.2.2 que la structure d'une mousse polyédrique est constituée de trois éléments : les films, les noeuds et les bords de Plateau. En vue d'étudier le drainage dans une telle mousse, il est important de savoir comment se répartit le liquide dans ces trois éléments. On peut faire une estimation de cette répartition du liquide en considérant que chaque bulle polyédrique est une cellule de Kelvin². Le modèle qui suit est inspiré d'un commentaire de Stone *et al.*[30] auquel nous avons rajouté la contribution des films. La cellule de Kelvin est représentée sur la figure 1.14. Cette cellule a la propriété de vérifier assez bien les lois de Plateau : les films se rencontrent par 4 et les bords de Plateau par 3. Les angles ne sont cependant pas tout à fait corrects (en fait, il est impossible de paver périodiquement l'espace avec une même cellule ayant des surfaces plates tout en vérifiant complètement les lois de Plateau, car les angles imposés sont incompatibles avec les règles de cristallographie. Il est possible de rendre ces lois compatibles en courbant

²Kelvin avait recherché quelle était la cellule de surface minimale (pour un volume donné) qui permettait de remplir l'espace périodiquement sans interstice ni chevauchement. Si le résultat est bien connu à 2D (l'hexagone), la solution n'a toujours pas été obtenue à 3D. Kelvin avait proposé la cellule présentée à la figure 1.14, mais on sait depuis qu'il existe des cellules ayant une surface plus petite. La cellule dite de Weaire-Phelan est pour le moment la meilleure solution au problème de Kelvin.

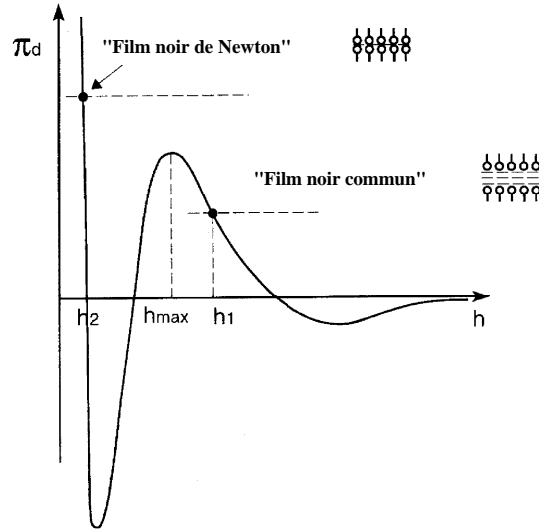


FIG. 1.13: Variation de la pression de disjonction avec l'épaisseur du film dans le cas où les trois interactions (van der Waals, électrostatique, répulsion stérique) sont présentes.

les surfaces de la cellule, comme cela est représenté sur l'image de gauche de la figure 1.14). Toutes les arêtes de ce polyèdre ont la même longueur l . La cellule de Kelvin est inscrite dans une sphère dont le rayon est $R = \sqrt{2}l$.

1.3.1 Volume des films

La cellule de Kelvin est constituée de 8 hexagones et de 6 carrés. Puisque chaque surface est commune à 2 bulles, le volume des films par cellule est :

$$\mathcal{V}_{films} = \frac{1}{2} \left(8 \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2 + 6l^2 \right) h \simeq 13,39.h.l^2 \quad (1.6)$$

où h est l'épaisseur des films.

1.3.2 Volume d'un bord de Plateau

Un bord de Plateau est représenté schématiquement sur la figure 5.2. Si la pression est identique dans les trois bulles qui entourent le bord de Plateau, sa section sera délimitée par trois arcs de cercle de même rayon de courbure r , imposé par la loi de Laplace. L'aire d'un tel bord de Plateau s'obtient

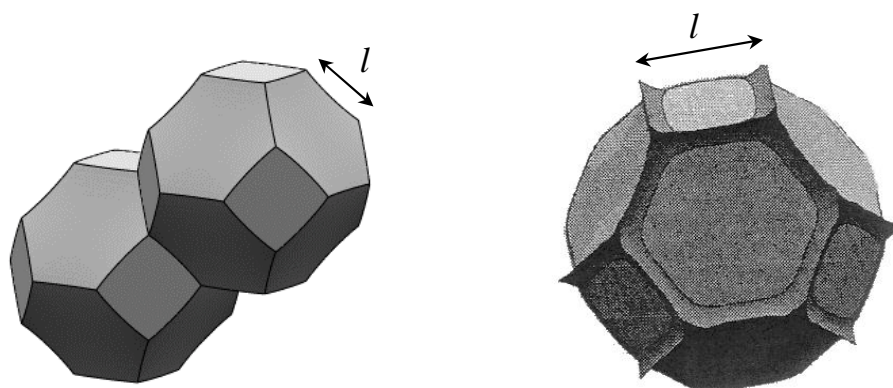


FIG. 1.14: *Cellule de Kelvin : si l est la longueur d'une arête, la cellule est inscrite dans une sphère de rayon $R = \sqrt{2}l$.*

aisément :

$$\mathcal{A}_{bP} = \mathcal{C}_{bP}r^2 \quad (1.7)$$

avec $\mathcal{C}_{bP} = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \approx 0,16$. Une cellule de Kelvin étant constituée de 36 bords de Plateau, chacun commun à 3 bulles voisines, le volume des bords de Plateau par cellule vaut :

$$\mathcal{V}_{bP} = 12\mathcal{C}_{bP}r^2l \simeq 1,93r^2l \quad (1.8)$$

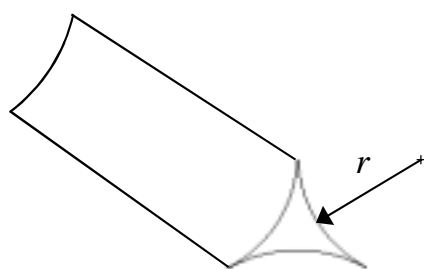


FIG. 1.15: *Géométrie d'un bord de Plateau.*

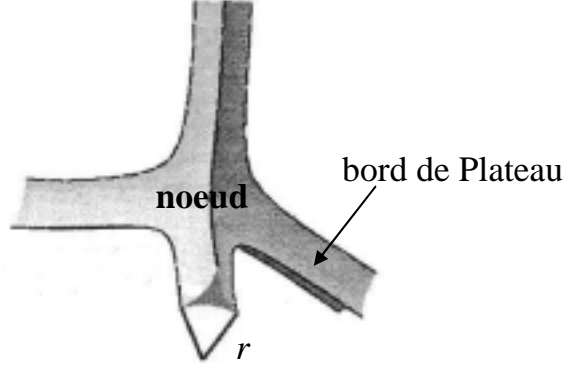


FIG. 1.16: Géométrie de la jonction entre 4 bords de Plateau. Son volume varie comme le cube du rayon de courbure r .

1.3.3 Volume d'un noeud

La jonction entre quatre bords de Plateau a une géométrie complexe. Une modélisation réalisée avec Surface Evolver est représentée à la Figure 1.16. On peut cependant affirmer que son volume va varier comme le cube du rayon de courbure r , puisque c'est la seule longueur caractéristique du système : $\mathcal{V}_{noeud} = \delta_n r^3$. On peut ensuite estimer le préfacteur δ_n en supposant que la forme d'un noeud ressemble à l'interstice compris entre des sphères rangées dans un arrangement hexagonal compact (ce qui correspond à la structure d'une mousse humide périodique constituée de bulles sphériques). Le taux d'empilement d'une telle structure vaut $\sqrt{2}\pi/6 \approx 0,74$, et comme chaque sphère partage 14 de ces interstices entre 4 bulles voisines, on en déduit par un simple calcul que $\delta_n \approx 0,31$. nous verrons un peu plus loin que ce chiffre est raisonnable comparé aux simulations numériques. En définitive, puisque chaque cellule de Kelvin possède 24 noeuds, chacun partagé entre 4 bulles voisines, le volume des neuds par cellule est :

$$\mathcal{V}_{noeuds} = 6\delta_n r^3 \simeq 1,86r^3 \quad (1.9)$$

Le volume d'une cellule de Kelvin étant $\mathcal{V}_{bulle} = 8\sqrt{2}l^3 \simeq 11,31l^3$, on obtient finalement l'expression de la fraction liquide :

$$\begin{aligned} \phi_l &= \frac{\mathcal{V}_{films} + \mathcal{V}_{bP} + \mathcal{V}_{noeuds}}{\mathcal{V}_{bulle}} \simeq 1,67\frac{h}{R} + 0,34\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 0,45\left(\frac{r}{R}\right)^3 \\ &\simeq 1,18\frac{h}{l} + 0,17\left(\frac{r}{l}\right)^2 + 0,16\left(\frac{r}{l}\right)^3 \end{aligned} \quad (1.10)$$

La figure (1.13) qui représente la pression de disjonction à l'intérieur d'un film montre qu'à l'équilibre les épaisseurs typiques d'un film isolé ne dépassent pas 100 nm ($h \lesssim 100$ nm). Il en résulte que même pour une mousse très sèche ($\phi_l \simeq 0,1\%$), et pour une taille de bulle réaliste ($R \gtrsim 500 \mu\text{m}$) la fraction de liquide contenue dans les films est toujours négligeable devant celle contenue dans les noeuds et les bords de Plateau (évidemment h et r ne sont pas des variables indépendantes, mais même en prenant les valeurs les plus favorables des différents paramètres, on peut voir que la contribution des films est toujours petite par comparaison avec celle des noeuds et des bords de Plateau).

Ces prédictions sont d'ailleurs confirmées par une simulation numérique réalisée par S. Koehler *et al.* [30] avec le logiciel Surface Evolver sur une mousse faite de cellules de Kelvin, en ne considérant que la contribution des noeuds et des bords de Plateau. Le résultat de leur simulation est présenté sur la figure 1.17. Les données numériques sont très bien ajustées par le polynôme $\phi_l = 0,171 \left(\frac{r}{l}\right)^2 + 0,20 \left(\frac{r}{l}\right)^3$, qui est très proche du modèle présenté (Eq. 1.10) en ne tenant pas compte de la contribution des films. Notons toutefois que V. Carrier a mesuré dans certaines mousses des épaisseurs de films supérieures à 2000 nm[6]. Dans ce cas particulier, on ne peut plus négliger la contribution des films.

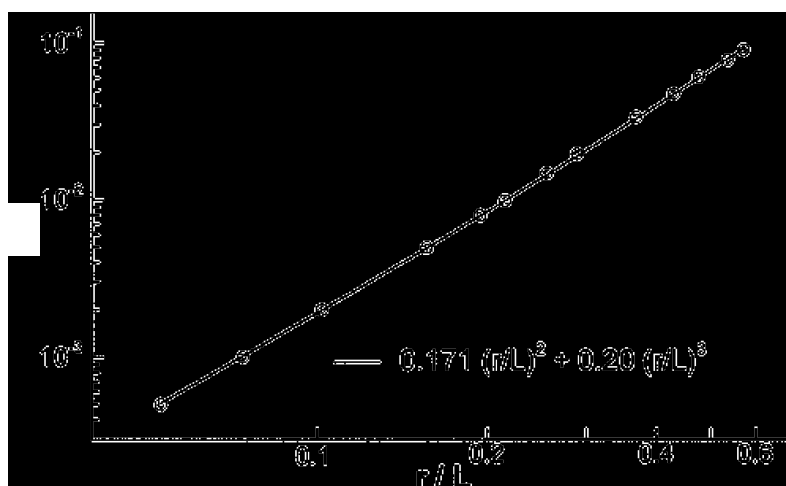


FIG. 1.17: Simulation numérique de la fraction volumique en fonction du rayon de courbure du bord de Plateau pour une mousse faite avec des cellules de Kelvin. Seule la contribution des noeuds et des bords de Plateau est prise en considération. Tiré de [30].

1.4 Théories du drainage d'une mousse aqueuse

Sous l'action de la gravité, le liquide contenu dans la mousse va s'écouler. C'est ce que nous appelons le **drainage** de la mousse. L'étude de ce phénomène est très importante pour comprendre la stabilité de la mousse, car une mousse asséchée est beaucoup plus instable qu'une mousse contenant une fraction liquide importante (cf paragraphe 1.2.3). Bien que l'écoulement à travers une mousse aqueuse semble similaire à l'écoulement à travers un milieu poreux où les films, les noeuds et les canaux jouent le rôle des pores, deux grandes différences vont modifier le comportement de cet écoulement : les conditions aux limites à la surface des pores d'une part, et l'élasticité des pores qui entraîne une variation de leur section d'autre part. Les expériences sur le drainage portent essentiellement sur deux sujets : tout d'abord l'étude du **drainage libre**, qui consiste à étudier comment une mousse ayant une fraction liquide uniforme à l'instant initial s'assèche au cours du temps. Le drainage libre est sans doute le plus courant en pratique mais le moins facile à analyser. L'autre genre de drainage étudié est le **drainage forcé**, plus facile à analyser. Le drainage forcé consiste à appliquer un débit constant de liquide en haut de la mousse et à observer l'écoulement de ce liquide à travers la mousse. On appelle **équation du drainage** l'équation qui régit l'évolution spatiale et temporelle de la fraction liquide. Le but de ce paragraphe est de rappeler les différentes théories existantes sur le drainage d'une mousse aqueuse. En pratique, les expériences sont réalisées sur des mousses contenues dans de longues colonnes dont la dimension verticale est grande devant les deux autres dimensions, ce qui justifie que les modèles développés ci-dessous soient unidimensionnels.

Nous avons vu au paragraphe précédent que la fraction liquide contenue dans les films est toujours négligeable par rapport à celle contenue dans les noeuds et les bords de Plateau. Ainsi, si les films ont une grande importance pour comprendre la structure de la mousse, leur contribution au drainage est en revanche négligeable, de sorte que l'on peut considérer que l'écoulement de l'eau à travers la mousse se fait à travers un ensemble de canaux interconnectés par des noeuds.

1.4.1 Historique du drainage

L'étude du drainage d'une mousse aqueuse est un problème relativement ancien : dans le livre de Bikerman *et al.* [3], publié pour la première fois en 1953, le sujet est déjà abordé d'un point de vue empirique. La première étude théorique détaillée sur le sujet et basée sur l'idée que l'écoulement à

travers la mousse se faisait par le réseau des bords de Plateau interconnectés est due à Lemlich *et al.* [56][38] en 1965. En 1983 une nouvelle analyse a été réalisée par Kraynik[32] qui a négligé les forces capillaires et obtenu ainsi des solutions analytiques simples. C'est sur ces deux dernières approches qu'est basé le modèle de Weaire et de ses collaborateurs au Trinity College (Dublin), développé ci-dessous.

1.4.2 Modèle de Trinity

Equation du drainage

L'équation du drainage présentée dans ce paragraphe a été obtenue de façon indépendante et par des approches différentes par Verbist, Weaire et Kraynik [68][62] et par Goldfarb *et al.*[19]. Nous présentons ici l'approche de Weaire et ses collaborateurs. Ce modèle utilise les hypothèses suivantes :

1. La fraction liquide est uniquement contenue dans les bords de Plateau. Les contributions des films et des noeuds sont négligées.
2. La vitesse est nulle sur les surfaces du bord de Plateau. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans le chapitre 5 où nous présentons un modèle tenant compte de la dissipation à la surface.
3. L'hypothèse de lubrification est valable : du fait de la faible épaisseur du bord de Plateau devant sa longueur, l'écoulement dans un bord de Plateau est dirigé principalement le long de son axe z' : $\mathbf{v} = v\mathbf{e}_{z'}$, tandis que les variations de la vitesse avec les coordonnées normales à l'axe z' sont beaucoup plus grandes que la variation de la vitesse le long de cet axe. Il en découle que les termes non linéaires de l'équation de Navier-Stokes disparaissent.
4. Les termes inertiels sont négligeables (nombre de Reynolds faible), ce qui implique un écoulement stationnaire dans les bords de Plateau.
5. Le fluide est newtonien et incompressible.

(Des hypothèses 2. 3. 4. et 5. il découle que l'écoulement dans un bord de Plateau est un écoulement de Poiseuille.)

L'équation de Navier-Stokes s'écrit, dans les hypothèses citées :

$$\rho\mathbf{g} - \nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (1.11)$$

où ρ et μ sont respectivement la densité et la viscosité de volume du fluide, p la pression à l'intérieur du bord de Plateau et \mathbf{v} le champ de vitesse du fluide. La pression à l'intérieur du fluide est donnée par l'équation de Laplace :

$$p = p_0 - \frac{\gamma}{r} \quad (1.12)$$

où p_0 est la pression à l'intérieur des bulles (la mousse est supposée homogène ; la pression est la même dans toutes les bulles), γ est la tension de surface, et r le rayon de courbure du bord de Plateau. Le long de l'axe z' d'un bord de Plateau particulier faisant un angle θ avec l'axe vertical z , l'équation 1.11 se simplifie :

$$\mu \Delta v = -\frac{\partial}{\partial z'} \left[\frac{\gamma}{r(z', t)} + \rho g \cos \theta z' \right] \quad (1.13)$$

De façon purement dimensionnelle, on peut dire que :

$$\Delta v = C_{géo} \frac{\bar{v}}{\mathcal{A}_{bP}} \quad (1.14)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne du fluide à travers la section du bord de Plateau, \mathcal{A}_{bP} l'aire du bord de Plateau, et $C_{géo}$ une constante qui dépend de la géométrie du canal ($C_{géo} = 8\pi$ pour un canal cylindrique, $C_{géo} = 20\sqrt{3}$ pour un canal dont la section est un triangle équilatéral). On ne peut obtenir de façon analytique la valeur de cette constante géométrique pour un bord de Plateau. Numériquement, il a été montré [45] que $C_{géo} = 49,5$. A partir des équations 1.7, 1.13, et 1.14, on obtient l'expression de la vitesse moyenne :

$$\bar{v} = \frac{\mathcal{A}_{bP}}{C_{géo}\mu} \left[\rho g \cos \theta - \frac{\gamma \sqrt{C_{bP}}}{2} \mathcal{A}_{bP}^{-\frac{3}{2}} \frac{\partial \mathcal{A}_{bP}}{\partial z'} \right] \quad (1.15)$$

L'équation 1.15 est l'équivalent de la loi de Darcy pour un milieu poreux, mais en tenant compte des effets capillaires et de la variation de la taille des pores.

D'autre part, le fluide étant incompressible, l'équation de conservation de la masse s'écrit (en intégrant sur la section du bord de Plateau) :

$$\frac{\partial \mathcal{A}_{bP}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z'} (\mathcal{A}_{bP} \bar{v}) = 0 \quad (1.16)$$

En combinant cette équation avec l'équation 1.15, on obtient l'équation d'évolution de la section d'un bord de Plateau. En remplaçant la coordonnée z' par la coordonnée $z = z' \cos \theta$ dirigée dans le sens de la force de gravité, l'équation d'évolution s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{A}_{bP}}{\partial t} + \frac{\cos^2 \theta}{C_{géo}\mu} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho g \mathcal{A}_{bP}^2 - \frac{\gamma \sqrt{C_{bP}}}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{bP}} \frac{\partial \mathcal{A}_{bP}}{\partial z} \right] = 0 \quad (1.17)$$

On obtient en définitive l'équation de l'évolution de la fraction liquide en moyennant sur l'orientation des bords de Plateau et en utilisant la relation

entre la fraction liquide et la section d'un bord de Plateau. En supposant que la répartition des bords de Plateau dans la mousse est homogène et que ceux-ci sont orientés de façon aléatoire³, on obtient simplement $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$. En gardant le modèle de la mousse de Kelvin, et puisque l'on considère que le liquide est uniquement contenu dans les bords de Plateau, la relation entre la fraction liquide et la section d'un bord de Plateau à une position et un instant donnés vaut (cf. paragraphe 1.3) :

$$\phi_l = \frac{\mathcal{V}_{bP}}{\mathcal{V}_{bulle}} = \frac{12\mathcal{A}_{bP}l}{8\sqrt{2}l^3} = \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{\mathcal{A}_{bP}}{R^2} \quad (1.18)$$

(Un résultat similaire est obtenu avec le raisonnement suivant : la fraction liquide est proportionnelle au rapport de la section d'un bord de Plateau à celle d'une bulle, soit : $\phi_l = C \frac{r^2}{R^2}$. La constante C est simplement la valeur critique de la fraction liquide. A cette limite, la mousse ressemble à un empilement désordonné de sphères ($r = R$), ce qui donne $C \simeq 0.36$. Le modèle utilisé ne changera que le préfacteur, mais ne changera pas la forme de l'équation du drainage). Finalement, l'équation du drainage s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{1}{3\mathcal{C}_{géo\mu}} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho g \frac{2^{3/2}l^2}{3} \phi_l^2 - \frac{\gamma\sqrt{\mathcal{C}_{bP}}}{2} \sqrt{\frac{2^{3/2}l^2}{3}} \sqrt{\phi_l} \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \right] = 0 \quad (1.19)$$

Il est judicieux d'introduire des unités réduites afin d'adimensionner l'équation 1.19. On définit une longueur caractéristique z_0 , un temps caractéristique t_0 et une fraction liquide caractéristique ϕ_0 tels que : $z = z_0\zeta$, $t = t_0\tau$, $\phi_l = \phi_0\varepsilon$, où ζ, τ, ε sont des variables sans dimension, et $z_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, $t_0 = \frac{3\mathcal{C}_{géo\mu}}{\mathcal{C}_{bP}} \sqrt{\frac{1}{\rho g \gamma}}$, $\phi_0 = \frac{3}{2^{3/2}} \frac{\mathcal{C}_{bP}}{l^2} z_0^2$.

L'équation 1.19 ainsi adimensionnée s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\varepsilon^2 - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \right) = 0 \quad (1.20)$$

Cette équation différentielle non linéaire n'a pas de solution générale connue. Il est toutefois possible d'obtenir une solution exacte ou approchée dans les quelques cas particuliers qui suivent.

Profil à l'équilibre

L'équation 1.20 traduit la conservation de la masse. Le terme entre parenthèses correspond donc au débit local à travers la colonne de mousse.

³Nous reviendrons sur cette hypothèse au Chapitre 6. Nous pouvons déjà dire que d'après nos calculs cette hypothèse est largement vérifiée.

A l'équilibre, ce débit est nul, et une intégration très simple nous donne la répartition de la fraction liquide à l'équilibre :

$$\varepsilon = \frac{1}{(\zeta - \zeta_0)^2} \quad (1.21)$$

Ce résultat nous a été bien utile pour étalonner les appareils (cf. Chapitres 2 et 4).

Drainage forcé : régime stationnaire et profil soliton

Si un débit constant de liquide est imposé en haut de la colonne de mousse, un régime stationnaire va s'installer au bout d'un certain temps. La fraction liquide est alors la même en tout point de la mousse et à chaque instant. Si on appelle q le débit volumique adimensionné (correspondant au terme entre parenthèses dans l'équation 1.20), la fraction liquide adimensionnée correspondante vaut $\varepsilon = q^{1/2}$.

Avant d'atteindre ce régime stationnaire, il a été expérimentalement observé que le liquide semble descendre à travers la mousse en formant un front descendant à vitesse constante : en d'autres termes la transition entre la mousse déjà humidifiée par l'apport de liquide en haut de la colonne et la mousse sèche en-dessous est nette et progresse vers le bas de la colonne à vitesse constante. Ceci suggère de chercher une solution à l'équation 1.20 sous la forme $\varepsilon = f(\zeta - v\tau)$, où v est la vitesse de progression réduite du liquide dans la colonne de mousse. En posant $\varepsilon = f^2(\zeta - v\tau)$, cela ne réduit pas l'ensemble des solutions (puisque $\varepsilon \geq 0$) et cela simplifie la recherche de la solution. La fraction liquide contenue dans la partie sèche de la mousse étant généralement beaucoup plus faible que celle correspondant à la partie humide de la mousse, on simplifie les conditions aux limites en considérant que la fraction liquide est nulle dans la mousse sèche. Avec cette approximation, on obtient alors facilement que la solution qui convient est :

$$\varepsilon(\zeta, \tau) = \begin{cases} v \tanh^2 [\sqrt{v}(\zeta - v\tau)] & \zeta \leq v\tau \\ 0 & \zeta \geq v\tau \end{cases} \quad (1.22)$$

La figure 1.18 représente le profil de ce front de fraction liquide. Celui-ci se déplace à la vitesse constante v et sans déformation de son profil. C'est pourquoi on parle de profil soliton. Loin après le passage du front, la mousse est uniformément mouillée et la fraction liquide correspondante est $\varepsilon = v$. Puisque le débit, la vitesse du front et la fraction liquide sont liés par la relation $q = \varepsilon v$, on retrouve que la fraction liquide dans la mousse humide est reliée au débit par $\varepsilon = q^{1/2}$. On peut aussi écrire la relation entre la vitesse du front et le débit : $v = q^{1/2}$.

A partir de l'équation 1.22, on peut également définir une largeur de front w_f (celle-ci peut être arbitrairement définie comme étant la distance entre le point où le profil est à 80% de sa valeur maximale et le point où le profil est à 20% de sa valeur maximale). Le modèle de Trinity prédit alors une variation de la largeur du front avec la vitesse du front qui est : $w_f \sim 1/\sqrt{v}$. D'autre part, en revenant aux variables dimensionnées dans l'équation 1.22, on peut s'apercevoir que la largeur du front est indépendante de la longueur moyenne d'un bord de Plateau l (elle est donc indépendante de la taille des bulles).

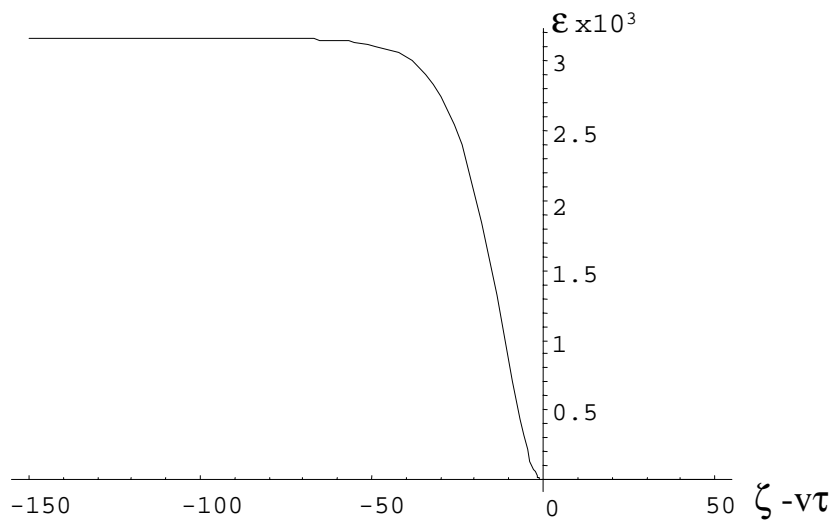


FIG. 1.18: Profil soliton (en variables adimensionnées) dans le modèle de Trinity.

Drainage libre

Supposons qu'à l'instant initial la mousse est uniformément mouillée, autrement dit que la fraction liquide est constante dans toute la colonne de mousse. Le liquide va alors s'écouler par action de la gravité; c'est ce que l'on appelle le drainage libre. Bien que ce phénomène soit conceptuellement simple, sa description théorique est beaucoup plus difficile que celle du drainage forcé. Cela est principalement dû à la complexité des conditions aux limites correspondantes : un flux nul en haut de la colonne et une fraction liquide constante en bas de la colonne en contact avec le réservoir de solution. Avec ces conditions, la solution exacte à l'équation 1.20 correspondant au drainage libre n'est pas connue. On peut cependant décomposer le profil

de la fraction liquide en deux régions, comme cela est représenté schématiquement sur la figure 1.19 : la région avant, qui reste à une fraction liquide (réduite) constante ε_{const} , et la région arrière qui s'élargit avec le temps et qui progresse vers le bas de la colonne. Sans vouloir s'étendre sur l'analyse du drainage libre, on peut donner quelques caractéristiques du drainage libre dans le modèle de Trinity : si on appelle respectivement v_{arr} et v_{av} la vitesse prise à la mi-hauteur de la région arrière et la vitesse prise au point de jonction entre la région arrière et la région avant, on a les relations suivantes : $v_{arr} \sim \varepsilon_{const}$ et $v_{av} = 2v_{arr}$. De plus, en haut de la colonne, la fraction liquide diminue avec le temps selon la loi : $\varepsilon \sim t^{-2/3}$.

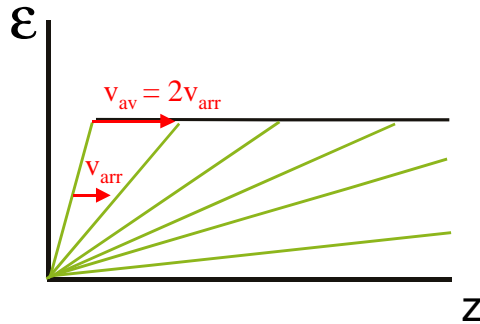


FIG. 1.19: Représentation schématique du profil de la fraction liquide en drainage libre dans le modèle de Weaire et al.

1.4.3 Modèle de Harvard

Une approche différente a été présentée en 1999 par Koehler, Hilgenfeldt et Stone à Harvard (U.S.A.) [29], [30]. Cette approche présente l'avantage de tenir compte des noeuds, et dans ce sens de généraliser le modèle de Trinity. Mais l'obtention de l'équation du drainage est basée sur une analyse dimensionnelle et par conséquent celle-ci contient des préfacteurs impossibles à évaluer. De plus l'équation n'est soluble en pratique que si on ne tient compte exclusivement que des bords de Plateau (on obtient alors à nouveau l'équation de Trinity) ou exclusivement que des noeuds.

Equation du drainage

L'approche consiste à considérer la mousse comme un milieu poreux et de chercher une équation semblable à l'équation de Darcy pour un milieu

poreux[21] :

$$\mathbf{v}_M = \frac{k(\phi_l)}{\mu} \mathbf{G} \quad (1.23)$$

où \mathbf{v}_M est la vitesse moyenne dans le milieu, μ la viscosité de volume, $\mathbf{G} = -\nabla_M p + \rho \mathbf{g}$ le gradient moyen de pression (constitué du gradient moyen de la pression capillaire et de la force gravitationnelle $\rho \mathbf{g}$), et $k(\phi_l)$ la perméabilité du milieu. Dans une mousse, l'espace interstitiel entre les bulles (les canaux et les noeuds) jouent le rôle des pores à travers lesquels le liquide passe. Ainsi, contrairement à un milieu poreux conventionnel, la mousse a une perméabilité qui est couplée dynamiquement à la fraction liquide, ce qui explique la dépendance de la perméabilité avec la fraction liquide.

La justification de la loi 1.23 et l'expression de la perméabilité $k(\phi_l)$ sont obtenues en évaluant la dissipation dans la structure élémentaire composée d'un bord de Plateau et de deux quarts de noeud, comme indiqué sur la figure 1.20. En considérant comme dans le modèle de Trinity que les termes inertiels sont négligeables, le travail par unité de volume de la mousse dû à la pression et à la gravité est équilibré par la dissipation due aux forces visqueuses. La démonstration étant longue et laborieuse, celle-ci est reportée à l'annexe A. Si on estime que la relation 1.23 est valable, on peut alors obtenir l'équation du drainage par le raisonnement suivant :



FIG. 1.20: Structure élémentaire dans laquelle est évaluée la dissipation, composée d'un bord de Plateau terminé par deux quarts de noeud.

La mousse étant en pratique contenue dans une colonne verticale, on peut écrire l'équation macroscopique de la conservation de la masse à travers la mousse sous la forme :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \nabla_M \cdot (\phi_l \mathbf{v}_M) = 0 \quad (1.24)$$

(où $\nabla_M \equiv \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z$). Avec une simulation déjà présentée au paragraphe 1.3, les auteurs déterminent l'expression de la fraction liquide contenue dans les noeuds et les bords de Plateau :

$$\phi_l = \delta \left(\frac{r}{l} \right)^2 + \delta' \left(\frac{r}{l} \right)^3 \quad (1.25)$$

avec $\delta \simeq 0,171$ et $\delta' \simeq 0,20$. Pour les mousses étudiées, le liquide est principalement contenu dans les bords de Plateau, de sorte que $r \simeq \delta^{-1/2} l \phi_l^{1/2}$. Avec les équations 1.12, 1.23 et 1.24, on obtient l'équation générale du drainage :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\rho}{\mu} \mathbf{g} \cdot \nabla_M [k(\phi_l) \phi_l] - \frac{\gamma \delta^{1/2}}{\mu l} \nabla_M \cdot [k(\phi_l) \nabla_M \phi_l^{1/2}] = 0 \quad (1.26)$$

L'expression de la perméabilité $k(\phi_l)$ peut être facilement obtenue dans les deux cas limites suivants :

- Interface liquide-air rigide (vitesse nulle à la surface des canaux) : l'écoulement dans un bord de Plateau est alors de type Poiseuille. La force correspondant à la dissipation visqueuse est de la forme $\mu \bar{v} / r^2$, où \bar{v} , la vitesse moyenne dans un bord de Plateau, est du même ordre de grandeur que la vitesse macroscopique. Compte tenu du fait que le volume des noeuds est beaucoup plus petit que celui des bords de Plateau, la dissipation se fait essentiellement dans ces derniers, et dans la limite des faibles nombres de Reynolds la force de dissipation est équilibrée par la force de gravité et le gradient de pression. D'où $\mu v_M / k(\phi_l) \sim \mu \bar{v} / r^2$. En définitive, $k(\phi_l) \sim r^2 \sim l^2 \phi_l$. En substituant cette expression de la permittivité dans l'équation 1.26, on obtient à nouveau l'équation du drainage 1.19 du modèle de Trinity (aux préfacteurs numériques près)

- Interface liquide-air mobile : si la surface du bord de Plateau glisse sans contrainte, l'écoulement est de type "bouchon" dans le canal (i.e. profil de vitesse constant dans la section du canal) et la dissipation se fait alors essentiellement dans les noeuds, qui sont les lieux de rencontre et de mélange de 4 écoulements. La force correspondant à la dissipation visqueuse dans un noeud est encore de la forme $\mu \bar{v} / r^2$, et la dissipation moyenne dans la mousse est de la forme $\frac{\mu \bar{v}}{r^2} \frac{r}{l}$ (r/l exprime le rapport du volume d'un noeud sur celui d'un bord de Plateau). Avec le même raisonnement que ci-dessus, on obtient l'expression de la permittivité dans la limite où la dissipation se fait essentiellement dans les noeuds : $k(\phi_l) \sim r l \sim l^2 \phi_l^{1/2}$, et en substituant cette expression de la permittivité dans l'équation 1.26, on obtient l'équation du drainage, aux préfacteurs numériques près. En effectuant le calcul correctement, comme cela est montré dans l'annexe A, l'équation du drainage

s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{K}{\mu} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho g l^2 \phi_l^{3/2} - \frac{\delta^{1/2} l \gamma}{2} \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \right] = 0 \quad (1.27)$$

où K est un préfacteur qui tient compte de la géométrie des noeuds et des canaux et qui contient également l'intégrale de dissipation adimensionnée. Ce préfacteur ne peut être calculé numériquement. Stone *et al.*[30] ont déduit de leurs expériences une valeur pour ce préfacteur : $K = 2, 3 \cdot 10^{-3}$.

Comme dans le paragraphe précédent, on peut adimensionner cette équation. On définit à nouveau des variables réduites : $\zeta = z/z_0, \tau = t/t_0, \varepsilon = \phi_l/\phi_0$ avec $z_0 = \frac{\delta^{1/2} \gamma}{\rho g l}, t_0 = \frac{\mu \delta^{1/2} \gamma}{K(\rho g)^2 l^3}$ et $\phi_0 = 1$. L'équation 1.27 devient :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\varepsilon^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \right) = 0 \quad (1.28)$$

Une solution exacte ou approchée peut-être obtenue dans les cas particuliers décrits ci-dessous.

Profil à l'équilibre

En suivant le même raisonnement qu'au paragraphe 1.4.2, le profil de la fraction liquide à l'équilibre est la solution à l'équation différentielle :

$$\varepsilon^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} = 0 \quad (1.29)$$

La solution s'obtient sans difficulté :

$$\varepsilon = \frac{1}{(\zeta - \zeta_0)^2} \quad (1.30)$$

La répartition du liquide à l'équilibre a la même dépendance avec la coordonnée verticale que dans le précédent modèle. Si on retourne aux variables dimensionnées, on peut s'apercevoir que ces deux profils d'équilibre sont exactement les mêmes. Ceci signifie simplement que le profil d'équilibre est indépendant de la façon dont le liquide draine à travers la mousse (qu'il y ait glissement ou non à la surface des canaux).

Drainage forcé : régime stationnaire et profil soliton

Comme précédemment, l'équation 1.28 permet de prédire la valeur de la fraction liquide contenue dans la mousse lorsque celle-ci est uniformément

mouillée par l'apport de liquide en haut de la colonne dont le débit volumique réduit est q . Puisque le débit correspond au terme entre parenthèses dans l'équation 1.28, on obtient immédiatement en régime stationnaire : $\varepsilon = q^{2/3}$.

L'équation 1.28 admet également un profil soliton comme solution ; la recherche d'une solution sous la forme $\varepsilon = f^2(\zeta - v\tau)$ avec les mêmes conditions aux limites que celles invoquées au paragraphe 1.4.2 nous donne le profil suivant :

$$\varepsilon(\zeta, \tau) = \frac{v^2}{(1 + \exp v(\zeta - v\tau))^2} \quad (1.31)$$

Ce profil est représenté sur la figure 1.21. Comme on peut le voir, ce profil ressemble beaucoup à celui proposé par le modèle de Trinity. On peut définir comme au paragraphe 1.4.2 une largeur de front w_f . Cette largeur varie comme l'inverse de la vitesse du front : $w_f \sim 1/v$, ce qui est différent de la loi attendue par le précédent modèle. De plus, en revenant aux variables dimensionnées, on peut s'apercevoir que la largeur du front augmente linéairement avec la longueur moyenne des bords de Plateau l (et donc avec la taille des bulles). Ceci nous donne une façon supplémentaire de distinguer les deux modèles. On étudiera la largeur du front dans le Chapitre 3.

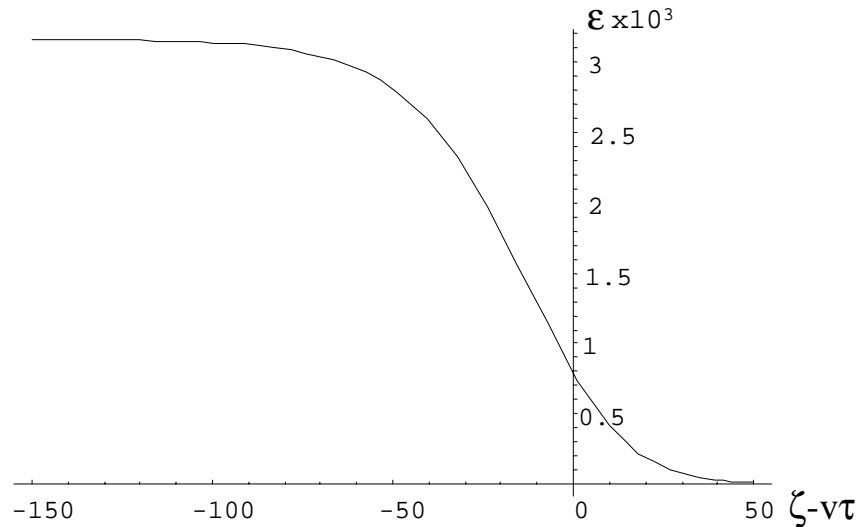


FIG. 1.21: Profil soliton (en variables adimensionnées) dans le modèle de Harvard.

Drainage libre

Comme pour le précédent modèle, il n'est pas possible de donner une solution analytique complète à l'équation 1.28 correspondant au drainage libre. Cependant le profil peut toujours être décomposé en deux régions distinctes, comme cela est représenté schématiquement sur la figure 1.22. Avec les mêmes notations que précédemment, il est possible de montrer [30] que $v_{arr} \sim \varepsilon_{const}^{1/2}$, $v_{av} = \sqrt{2}v_{arr}$, et que la fraction liquide en haut de la colonne diminue avec le temps selon la loi : $\varepsilon \sim t^{-1}$.

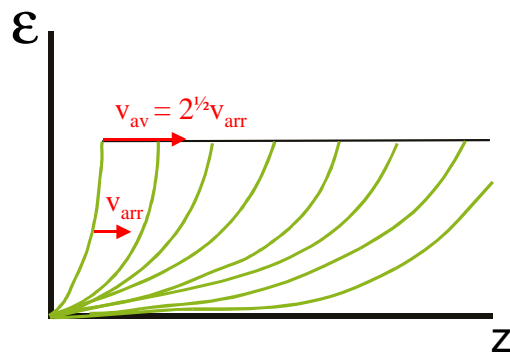


FIG. 1.22: Représentation schématique du profil de la fraction liquide en drainage libre dans le modèle de Harvard.

Chapitre 2

Etude du drainage par mesure de la conductivité

Sommaire

2.1	Introduction	45
2.2	Dispositif expérimental : description générale	46
2.3	Relation entre impédance et fraction liquide	49
2.3.1	Relation entre l'impédance et la conductivité	50
2.3.2	Relation entre conductivité et fraction liquide	53
2.4	Etalonnage du dispositif	58
2.4.1	Recherche de la fréquence de travail	58
2.4.2	Calibration : profil statique	60
2.5	Influence de la rhéologie de surface	62
2.5.1	Mesure de la vitesse du front	62
2.5.2	Relation entre vitesse du front et débit	64
2.6	Conclusion	67

2.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il existait deux modèles en compétition pour décrire le drainage d'une mousse aqueuse. Dans le premier modèle, dû au groupe de Trinity, on suppose que le profil de vitesse du liquide dans un bord de Plateau est de type Poiseuille (profil parabolique) et par conséquent que la dissipation visqueuse se fait essentiellement dans les bords de Plateau. Dans le second modèle, dû au groupe de Harvard, le profil de vitesse dans un canal est en revanche de type bouchon (profil constant), les surfaces du bord de Plateau "glissant" à la même vitesse que le liquide

à l'intérieur du canal. La dissipation dans ce cas se fait dans les noeuds. En drainage forcé, ces deux modèles prédisent que la vitesse du front v_f du profil soliton varie avec le débit imposé Q selon une loi de puissance : $v_f \sim Q^{1/2}$ pour le modèle de Trinity et $v_f \sim Q^{1/3}$ pour le modèle de Harvard. Or, ces deux modèles ont été validés chacun par des expériences réalisées par leurs auteurs, mais avec des techniques expérimentales différentes. De plus les solutions utilisées pour fabriquer les mousses étaient préparées à partir de détergents commerciaux dont la composition est un mélange mal connu de tensioactifs et de polymères entre autres choses. Afin d'éclaircir l'origine de cette divergence des résultats expérimentaux et de comprendre quels sont les paramètres susceptibles d'expliquer le passage d'un régime de drainage à l'autre, nous avons décidé d'entreprendre une étude systématique du drainage avec des mousses formées à partir de solutions bien définies de tensioactifs connus. Nous nous sommes restreints à l'étude du drainage forcé qui présente l'avantage de correspondre à des solutions simples des équations du drainage proposées par les deux modèles.

2.2 Dispositif expérimental : description générale

Le principe de l'expérience consiste à déterminer la position et l'évolution du front de liquide qui s'écoule à travers la mousse (c'est-à-dire la frontière qui sépare la mousse humide de la mousse sèche, comme nous l'avons déjà expliqué au Chapitre 1). Ceci est réalisé en mesurant la conductivité d'une mousse contenue dans une colonne à différentes hauteurs. La conductivité étant dépendante de la fraction liquide à une même hauteur, on peut en déduire la répartition de la fraction liquide le long de la colonne et son évolution avec le temps.

Le dispositif expérimental conçu est basé sur un modèle existant [25][66], cependant la géométrie est légèrement différente, ce qui va nous conduire à une nouvelle relation entre la conductivité mesurée entre deux électrodes et la fraction liquide contenue entre celles-ci. Un schéma du montage est représenté sur les figures (2.1) et (2.2). Le dispositif est constitué des éléments suivants :

La cellule :

Le corps de la cellule est formée d'une colonne en plexiglas de 70cm de hauteur et de section carrée (4cm x 4cm). Le fond de la colonne est fermé pour éviter l'enfoncement de la mousse dans la solution par gravité, ce qui fausserait la mesure de la vitesse réelle du front (pour se convaincre que la vitesse de l'enfoncement de la mousse serait loin d'être négligeable

si le système de réservoir était ouvert, le lecteur pourra se référer au petit calcul de l'annexe B). Le bas de la colonne est rempli par la solution de tensioactifs étudiée. Le fond de la colonne est percé d'un trou dans lequel on a placé un disque de verre fritté de porosité suffisamment faible pour qu'il soit imperméable à la solution étudiée. La mousse est créée en injectant du gaz à travers ce fritté qui est en contact avec la solution. Le gaz utilisé est de l'azote dont la solubilité dans l'eau est suffisamment faible pour ralentir de façon notable le mûrissement de la mousse (voir Chapitre 1) par rapport à du gaz carbonique¹. Pour ralentir davantage le mûrissement, on fait passer l'azote à travers un récipient fermé contenant du perfluorohexane. Le gaz est ainsi chargé de traces de perfluorohexane, qui est très peu soluble dans l'eau. Une mousse constituée par ce procédé peut rester plusieurs heures sans qu'il y ait d'effet notable du mûrissement sur les mesures de la conductivité (mais le phénomène de coalescence perdure toujours, et par conséquent la mousse peut tout de même légèrement évoluer pendant ce temps). Le rayon moyen des bulles constituant la mousse est $R = 800 \mu\text{m}$.

Sur deux des faces (en vis à vis) sont incrustées 26 paires d'électrodes (en inox, pour éviter tout problème d'oxydation). Les dimensions d'une électrode sont les suivantes : épaisseur : 4 mm, largeur : 4 mm, longueur : 4 cm. La distance entre deux électrodes voisines est de 2 cm. La géométrie du système électrique est donc différente de celle utilisée dans les références [25] et [66].

Il n'y a pas d'électrode sur les dix premiers centimètres en haut et en bas de la colonne : nous avons préféré faire les mesures loin des bords de la colonne afin d'être dans les conditions les plus proches de celles requises par les modèles théoriques de drainage, à savoir : une colonne infiniment longue remplie par une mousse sèche de fraction liquide constante. Or, lorsque le liquide est injecté au centre dans le haut de la colonne, une zone transitoire s'établit, à l'intérieur de laquelle la solution injectée localement au centre de la colonne "diffuse" à travers la mousse pour former un front. On peut faire une estimation grossière de la longueur de cette zone de transition en se basant sur les résultats expérimentaux de la référence [31] : l'expérience consiste à observer l'étalement d'un volume fini de solution injecté au centre d'une mousse contenue dans une cellule de Hele-Shaw. Les auteurs observent expérimentalement que l'étalement se fait sur une longueur verticale ne dépassant pas 5 cm pour les volumes injectés les plus grands, ceci pour une mousse constituée de bulles dont la taille moyenne est 0.085 cm. Les mousses que nous avons étudiées avec notre dispositif expérimental sont constituées

¹c'est d'ailleurs là un des secrets de fabrication de Guinness : en plus du dioxyde de carbone dû à la fermentation du houblon, la bière Guinness est légèrement chargée en azote, ce qui explique la stabilité de sa mousse par rapport aux bières classiques.

de bulles de taille submillimétrique. En laissant un espace de 10cm entre le haut de la colonne et la première électrode, nous sommes assurés de faire les mesures au-delà de cette région d'établissement du front (bien que notre système soit à 3D et non à 2D). D'autre part, dans le bas de la colonne, l'hypothèse de fraction liquide constante n'est plus vérifiée : la mousse sèche étant en contact avec le réservoir de solution, on observe un profil statique de la fraction liquide dû à la montée capillaire de la solution : la fraction liquide à une hauteur donnée du haut du réservoir varie comme l'inverse du carré de cette hauteur (cf. Chapitre 1). Plus on s'éloigne du réservoir et plus le profil de la fraction liquide tend vers un profil constant. C'est pour ces raisons que les électrodes sont placées suffisamment loin des deux extrémités de la colonne.

Les électrodes sont reliées à un système de multiplexage, lui-même relié à un impédancemètre. Un ordinateur permet de piloter de façon automatique le multiplexeur et l'impédancemètre, à l'aide du logiciel Labview.

Le multiplexeur :

Le multiplexeur est essentiellement constitué d'un ensemble de relais (interrupteurs), chacun d'eux étant relié à une électrode. L'ordre donné par l'ordinateur est de mettre en marche deux de ces relais correspondant à deux électrodes en vis à vis, tandis que les autres relais restent ouverts (et non reliés à la masse) pour éviter tout courant de fuite à travers la mousse vers les autres électrodes.

L'impédancemètre :

L'impédancemètre fournit une tension alternative de 1 Volt avec une fréquence choisie à 1 kHz (nous expliquons au paragraphe 2.4.1 le choix de cette fréquence). L'impédancemètre mesure ensuite la conductance et la capacité équivalente en montage RC parallèle entre ses bornes. L'impédancemètre est contrôlé par l'ordinateur qui enregistre les valeurs de la conductance et de la capacité mesurées.

Une fois la mesure enregistrée, l'ordinateur commande au multiplexeur de réouvrir les relais puis de fermer ceux correspondant à la paire d'électrodes supérieure. La durée totale nécessaire pour la mesure de la conductance et de la capacité aux bornes de chacune des 26 paires d'électrodes est très inférieure à une seconde. Ce temps est donc tout à fait négligeable par comparaison avec le temps mis par le front pour descendre à travers la colonne (environ 5 minutes).

La pompe :

Afin de réaliser une expérience de drainage forcé, il faut injecter un débit constant de liquide à l'entrée de la colonne. Ce débit est apporté par une pompe. Différentes pompes ont été essayées au cours de ce travail de thèse. La difficulté rencontrée dans le choix de la pompe vient du fait qu'il faut trouver une pompe capable de fournir un débit très régulier et cela sur une large gamme de débits. En définitive, c'est une pompe "pousse-seringue" réalisée au laboratoire que nous avons choisie. Deux seringues sont poussées à vitesse constante par un piston, lui-même commandé par un moteur dont on peut choisir la vitesse de rotation. Cette pompe nous permet de réaliser des débits allant de 1 ml/min à 100 ml/min.

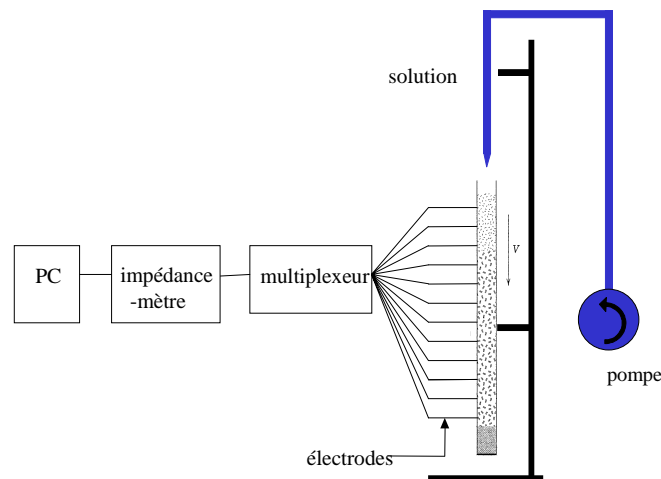


FIG. 2.1: Schéma du montage expérimental.

2.3 Relation entre l'impédance et la fraction liquide

La grandeur que nous cherchons à mesurer est la fraction liquide à une hauteur et à instant donnés dans la colonne. Pour cela, il faut connaître la relation entre l'impédance mesurée aux bornes d'une paire d'électrodes et la fraction liquide contenue dans la tranche de mousse située entre ces deux électrodes. C'est l'objectif de ce paragraphe. Nous allons d'une part chercher la relation entre l'impédance et la conductivité, et d'autre part la relation entre la conductivité et la fraction liquide.

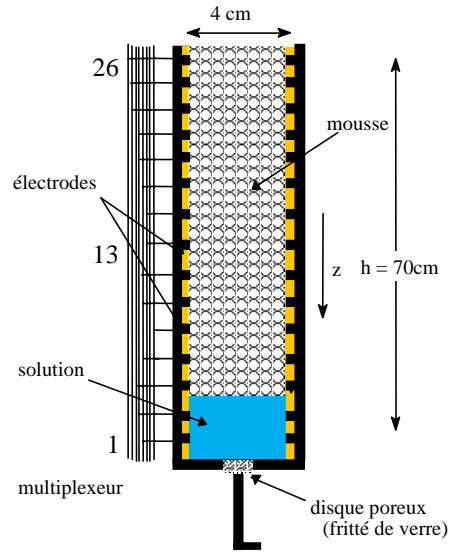


FIG. 2.2: Schéma de la colonne servant à étudier le drainage de la mousse.

2.3.1 Relation entre l'impédance et la conductivité

La géométrie du problème est différente de celle utilisée dans les références [25] et [66]. En effet, dans ces travaux, les dimensions des électrodes et la distance entre celles-ci sont telles que la géométrie se rapproche d'un condensateur plan : les deux électrodes sont modélisées par deux plans infinis chargés, séparés par un milieu (la mousse) possédant une conductivité et une permittivité effective.

Dans notre dispositif expérimental, la distance L entre les deux électrodes en vis à vis est de 4 cm. Cette distance est beaucoup plus grande que l'épaisseur a d'une électrode (4 mm) et le modèle du condensateur plan n'est plus applicable. Nous avons choisi intentionnellement cette géométrie pour les deux raisons suivantes : tout d'abord, nous avons réduit l'épaisseur des électrodes pour avoir une mesure plus locale de la fraction liquide (la fraction liquide que nous mesurons correspond grossièrement à la valeur moyenne de la fraction liquide contenue dans la tranche de mousse dont l'épaisseur est celle des électrodes). Ensuite, nous avons agrandi la distance séparant deux électrodes voisines sur une même face afin de réduire l'influence des électrodes voisines sur les mesures de l'impédance (si les électrodes voisines sont trop proches, celles-ci peuvent modifier les lignes de champ).

Le prix à payer pour apporter ces améliorations est qu'il nous faut retrouver l'impédance mesurée dans cette géométrie. La figure (2.3) représente

une coupe longitudinale de la colonne au niveau d'une paire d'électrodes.

Afin de simplifier les calculs, nous allons modéliser les deux électrodes par deux conducteurs cylindriques de longueur infinie, de diamètre a , et portant chacune une charge par unité de longueur $+\lambda$ et $-\lambda$. Cette simplification est justifiée par le fait que la largeur et l'épaisseur des électrodes sont petites comparées à leur longueur d'une part, et comparées à la distance L qui les sépare d'autre part².

La gamme de fréquences que peut délivrer l'impédancemètre va de 20 Hz à 1 MHz (et en pratique nous travaillerons à 1 kHz). Les longueurs d'onde correspondantes du champ électromagnétique sont donc beaucoup plus grandes que la distance entre les deux électrodes, et l'approximation quasi-stationnaire est tout à fait applicable.

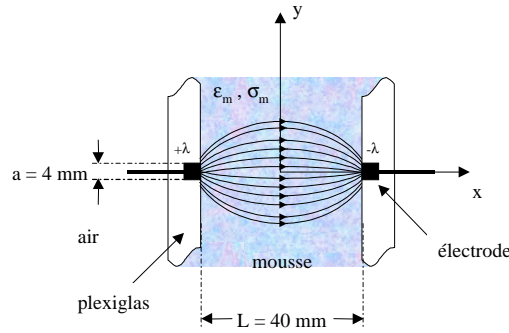


FIG. 2.3: Coupe longitudinale de la colonne au niveau d'une paire d'électrodes. Les lignes de champ entre les deux électrodes sont représentées.

Un calcul assez rudimentaire d'électrostatique [12] nous donne l'expression du potentiel électrostatique macroscopique à l'intérieur de la mousse (à une constante d'intégration près) :

$$V = \frac{\lambda(t)}{4\pi\epsilon_m} \ln \left[\frac{y^2 + \left[x - \frac{1}{2} (L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2}{y^2 + \left[x + \frac{1}{2} (L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \right] \quad (2.1)$$

²Nous pourrions encore simplifier les calculs en modélisant les deux électrodes par deux lignes portant une charge linéique, mais le champ électrique possède alors deux singularités (le champ diverge au voisinage des fils) et il devient impossible de calculer la ddp entre les deux électrodes.

ainsi que le champ électrique macroscopique :

$$\mathbf{E} = \frac{\lambda(t)}{2\pi\varepsilon_m} \left[\frac{\left[x + \frac{1}{2}(L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \right] \mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y}{y^2 + \left[x + \frac{1}{2}(L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} - \frac{x - \frac{1}{2}(L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} + y\mathbf{e}_y}{y^2 + \left[x - \frac{1}{2}(L^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \right] \quad (2.2)$$

où ε_m est la permittivité de la mousse, L la distance entre les électrodes, \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y respectivement les vecteurs unitaires selon les axes Ox et Oy , et $\lambda(t)$ la charge linéique qui varie sinusoïdalement à la vitesse angulaire ω . En adoptant la notation complexe, on peut écrire : $\lambda(t) = \lambda_0 e^{i\omega t}$. Les lignes de champ sont représentées sur la figure (2.3). De l'expression du potentiel électrostatique, on déduit aisément la différence de potentiel U entre les deux électrodes :

$$U = \frac{\lambda}{\pi\varepsilon_m} \cosh^{-1} \frac{L}{a} \quad (2.3)$$

Et puisque $L \gg a$, on peut simplifier l'expression ci-dessus par un développement au premier ordre :

$$U = \frac{\lambda}{\pi\varepsilon_m} \ln \frac{2L}{a} \quad (2.4)$$

En introduisant la conductivité complexe de la mousse :

$$\tilde{\sigma}_m = \sigma_m + i\omega\varepsilon_m \quad (2.5)$$

la relation entre la densité de courant \mathbf{j} et le champ électrique s'écrit :

$$\mathbf{j} = \tilde{\sigma}\mathbf{E} \quad (2.6)$$

L'intensité I du courant qui traverse la mousse peut s'obtenir en intégrant la densité de courant sur le plan $x = 0$:

$$I = L' \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\sigma}\mathbf{E}(x=0) \cdot \mathbf{e}_x dy \quad (2.7)$$

où L' est la longueur des électrodes (en pratique, $L' = L = 4$ cm). On obtient sans difficulté :

$$I = \frac{\tilde{\sigma}_m L' \lambda}{\varepsilon_m} \quad (2.8)$$

(on pouvait aussi obtenir ce résultat en appliquant le théorème de Gauss sur la surface d'une électrode). On en déduit finalement l'impédance complexe de la mousse :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{\ln \frac{2L}{a}}{\pi L' \tilde{\sigma}_m} \quad (2.9)$$

En utilisant l'expression (2.5) de la conductivité complexe de la mousse, on peut écrire :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.10)$$

avec :

$$R = \frac{\ln \frac{2L}{a}}{\pi L' \sigma_m} \quad (2.11)$$

et :

$$C = \frac{\pi L' \varepsilon_m}{\ln \frac{2L}{a}} \quad (2.12)$$

La mousse peut donc être représentée par l'association d'une résistance et d'une capacité en parallèle (mais avec des expressions différentes de celles obtenues dans la géométrie plane et utilisées dans les références [25] et [66] : $R = \frac{L}{aL'\sigma_m}$ et $C = \frac{aL'\varepsilon_m}{L}$). La partie réelle de la conductance complexe est proportionnelle à la conductivité de la mousse.

2.3.2 Relation entre conductivité et fraction liquide

Il nous reste à obtenir la relation entre la conductivité de la mousse et la fraction liquide. Cette relation a été obtenue par Lemlich [37] et nous rappelons ici brièvement l'essence de ce calcul. Notons que la géométrie utilisée pour obtenir ce résultat est celle d'une mousse placée entre deux électrodes planes infinies (comme dans les montages des références [25] et [66]). Cependant, la relation obtenue entre la conductivité et la fraction liquide étant une relation locale, elle reste valable et applicable quelle que soit la géométrie des électrodes et de la colonne.

Dans le modèle simple de Lemlich, on estime que le liquide est contenu essentiellement dans les bords de Plateau. On néglige donc la contribution des noeuds et des films à la conductivité, ce qui simplifie considérablement le problème. En conséquence de quoi la relation de Lemlich n'est valable que pour des fractions liquides faibles.

La deuxième hypothèse que fait Lemlich, est de considérer que les bords de Plateau sont distribués et orientés de façon aléatoire dans la mousse, et de ne pas tenir compte des lois de Plateau. Nous rediscuterons largement de cette hypothèse dans le Chapitre 6, lorsque nous étudierons l'influence du désordre sur la conductivité et le drainage. Nous pouvons toutefois dire que cette hypothèse semble tout à fait correcte d'après nos résultats.

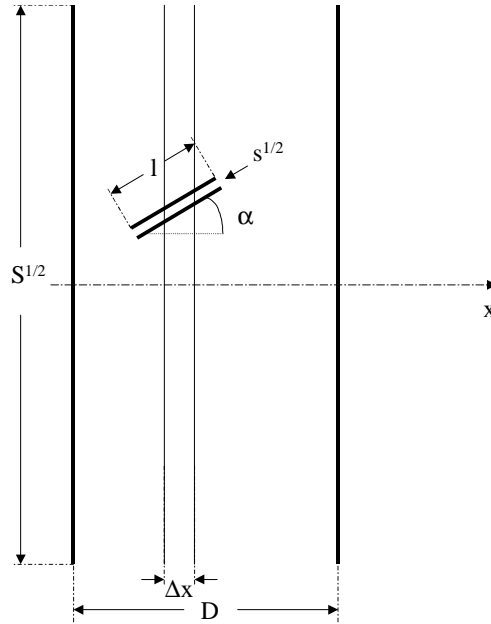


FIG. 2.4: Représentation du calcul de Lemlich. Deux électrodes planes infinies de section S sont séparées d'une distance D . Un bord de Plateau particulier, de longueur l , de section s et faisant un angle α avec l'axe des électrodes est représenté. La figure n'est pas à l'échelle puisqu'en réalité $D \gg l$, $S^{1/2} \gg D$, et $l \gg s^{1/2}$.

Imaginons que la mousse soit placée entre deux plaques infinies formant un condensateur plan. Les équipotentielles correspondant au champ macroscopique sont donc des plans parallèles aux plaques. Appelons D la distance entre les deux électrodes et x l'axe perpendiculaire à ces plans (cf. Figure 2.4). Puisqu'on suppose que les bords de Plateau sont orientés de façon aléatoire, la probabilité élémentaire qu'un bord de Plateau soit incliné d'un angle α par rapport à l'axe x est $\sin \alpha d\alpha$. De plus, puisque les bords de Plateau sont distribués de façon aléatoire dans la mousse, la probabilité qu'un bord de Plateau donné, de longueur l et faisant un angle α avec l'axe x , coupe une

équipotentielle donnée est simplement égale au rapport de la longueur effective du bord de Plateau selon l'axe x sur la distance entre les deux électrodes, soit $\frac{l \cos \alpha}{D}$.

La probabilité combinée pour qu'un bord de Plateau soit incliné d'un angle α et coupe une équipotentielle donnée est donc le produit des deux probabilités calculées ci-dessus, soit $\frac{l}{D} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha$.

Imaginons maintenant une deuxième équipotentielle suffisamment proche de la première pour que tous les bords de Plateau qui traversent la première équipotentielle traversent également cette deuxième équipotentielle avant qu'il y ait pu avoir de connection entre eux. Ceci implique que la distance Δx séparant les deux équipotentielles soit très petite devant la longueur moyenne l d'un bord de Plateau : $\Delta x \ll l$. Tous ces "morceaux" de bords de Plateau sont donc autant de résistances en parallèles entre les deux équipotentielles, et la conductance de la mousse entre ces deux plans est la somme des conductances de ces morceaux de bords de Plateau. La conductance d'un morceau de bord de Plateau incliné d'un angle α étant égale à : $\sigma_{sol} s \frac{\cos \alpha}{\Delta x}$, où s est la section d'un bord de Plateau et σ_{sol} la conductivité de la solution, on obtient finalement la conductance de la tranche de mousse comprise entre les deux équipotentielles :

$$k_m = N \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{l \sigma_{sol} s}{D \Delta x} \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha \quad (2.13)$$

soit :

$$k_m = \frac{1}{3} \frac{N l \sigma_{sol} s}{D \Delta x} \quad (2.14)$$

où N est le nombre de bords de Plateau qui coupent les deux équipotentielles. Si on regarde maintenant la mousse comme un milieu continu ayant une conductivité σ_m , la conductance entre les deux équipotentielles s'écrit simplement :

$$k_m = \frac{\sigma_m S}{\Delta x} \quad (2.15)$$

où S est la surface d'une électrode. En comparant les équations (2.14) et (2.15), on obtient le rapport entre la conductivité de la mousse et la conductivité de la solution :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} = \frac{1}{3} \frac{N l s}{S D}$$

La fraction volumique ϕ_l étant définie comme le rapport entre le volume occupé par les bords de Plateau dans la mousse sur le volume de la mousse,

on obtient la relation simple de Lemlich :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} = \frac{1}{3}\phi_l \quad (2.16)$$

Comme nous l'avons déjà écrit plus haut, Lemlich néglige dans cette approche la fraction liquide contenue dans les films et les noeuds. S'il est vrai que le volume occupé par les films reste souvent négligeable (voir l'estimation des volumes d'un bord de Plateau, d'un noeud et d'un film au Chapitre 1), le volume occupé par les noeuds devient significatif lorsque la fraction liquide de la mousse dépasse 3%. Plus on mouille une mousse, plus les jonctions gonflent et prennent de l'importance. Puisque les jonctions ont une section moyenne plus grande que celle des bords de Plateau, on peut prédire de façon qualitative que leur contribution va accroître la conductivité de la mousse.

Cet effet a été étudié numériquement par Phelan *et al.*[46] qui ont calculé les contributions d'un noeud à la conductivité et au volume en définissant deux longueurs effectives pour les bords de Plateau. D'un point de vue volumique, un bord de Plateau et un noeud sont représentés par un simple bord de Plateau de section uniforme et de longueur volumique équivalente. La conductivité électrique est traitée de la même façon et donne une longueur électrique équivalente. Phelan *et al.* introduisent ensuite ces longueurs effectives dans le calcul de Lemlich. Comme celles-ci dépendent explicitement de ϕ_l , la relation entre la conductivité et la fraction liquide se complique notablement. Au final, Phelan *et al.* obtiennent la relation suivante entre la fraction liquide et la conductivité relative de la mousse :

$$\begin{aligned} \phi_l = & L_v c_g \left(\frac{\sqrt{\left(\frac{1.27}{L} \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}}\right)^2 + \frac{4}{3} L_v c_g \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} - \frac{1.27}{L} \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}}}}{\frac{2}{3} L_v c_g} \right)^2 \\ & \times \left[1 + \frac{1.5}{L} \left(\frac{\sqrt{\left(\frac{1.27}{L} \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}}\right)^2 + \frac{4}{3} L_v c_g \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} - \frac{1.27}{L} \frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}}}}{\frac{2}{3} L_v c_g} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Comme on peut le voir sur la figure 2.5, cette relation est vérifiée expérimentalement jusqu'à des fractions liquides de 9%. Au-delà, il devient sans doute inapproprié de parler en termes de noeuds et de bords de Plateau; les bulles polyédriques se rapprochant de plus en plus de la forme sphérique, la correction de Phelan *et al.* ne suffit plus pour décrire la réalité. Il est intéressant de noter qu'à ce jour il n'existe pas de modèle décrivant de façon

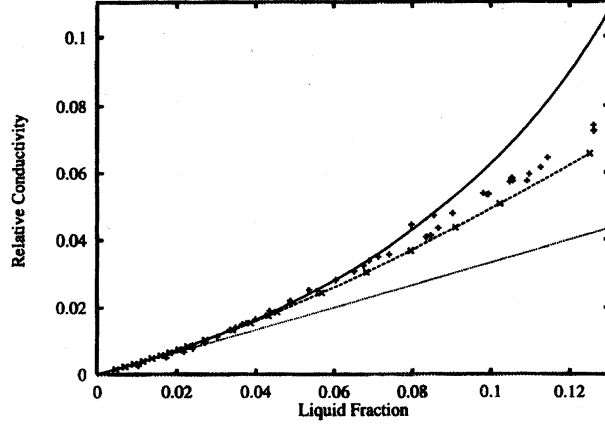


FIG. 2.5: Mesures expérimentales (+) de la conductivité relative de la mousse $\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}}$. La droite correspond au modèle de Lemlich. La ligne continue correspond à la correction apportée par la prise en compte analytique des jonctions entre 4 bords de Plateau, et la ligne intermédiaire correspond à la correction numérique totale des jonctions entre 4 bords de Plateau. Tiré de [46].

satisfaisante la dépendance de la conductivité d'une mousse avec la fraction liquide sur une gamme plus importante.

Nous nous restreindrons dans la suite à la relation de Lemlich, car ce que nous recherchons avec ce dispositif expérimental est avant tout la position du front et non sa forme. Il n'est donc pas nécessaire de connaître parfaitement la relation entre l'impédance et la fraction liquide, du moment que cette relation est monotone.

En conclusion, en utilisant la relation de Lemlich, la conductance réelle $G = \frac{1}{R}$ mesurée entre deux électrodes en vis-à-vis est reliée à la fraction liquide par la relation :

$$G = \frac{\pi L' \sigma_{sol}}{3 \ln \frac{2L}{a}} \phi_l \quad (2.18)$$

Notons enfin que la permittivité de la mousse ε_m dépend bien évidemment aussi de la fraction liquide. Nous n'indiquerons pas ici cette dépendance puisque nous nous intéressons seulement à la mesure de la fraction liquide par mesure de la conductivité de la mousse. Il est cependant possible d'étudier l'évolution de la fraction liquide en mesurant la capacité de la mousse [25][45], mais ces mesures sont beaucoup plus délicates que les mesures de conductivité et sujettes à beaucoup d'artefacts.

2.4 Etalonnage du dispositif

2.4.1 Recherche de la fréquence de travail

L'impédancemètre étant capable de nous fournir la partie réelle et la partie complexe de la conductance complexe en circuit RC parallèle équivalent, il nous suffirait en théorie de prendre la partie réelle de la conductance pour obtenir une mesure directe de la fraction liquide. Cette partie réelle étant indépendante de la fréquence de la tension alternative appliquée, cette fréquence devrait pouvoir être choisie arbitrairement pour faire les mesures.

Cependant, on doit tenir compte des effets suivants qui vont nous restreindre dans le choix de la fréquence appliquée :

- A haute fréquence, la partie imaginaire de la conductance complexe devient largement supérieure à partie réelle, et la mesure donnée par l'impédancemètre sur la partie réelle devient peu fiable. De plus, les capacités parasites dues au reste du circuit (soudures, fiches,...) ne sont plus négligeables à ces fréquences et peuvent fausser la mesure.
- A basse fréquence intervient le problème de la polarisation aux électrodes. Ce phénomène très mal contrôlable a pour conséquence d'augmenter l'impédance mesurée entre les électrodes.

En résumé, il faut rester dans une gamme de fréquences pour laquelle la représentation de la mousse par un circuit RC parallèle reste valable. La figure 2.6 représente les variations du module $|Z|$ et de la phase ϕ de l'impédance complexe ($Z = |Z| e^{i\phi}$) avec la fréquence. Ces mesures de calibrage ont été faites avec une solution de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) à 10 mM et ont été reproduites pour différentes valeurs de fraction liquide contenue dans la mousse. On peut voir que les variations obtenues correspondent bien à un modèle RC parallèle, pour lequel $|Z| = \frac{R}{\sqrt{1+(RC\omega)^2}}$ et $\phi = \text{atanh}(RC\omega)$ où ω est la fréquence angulaire, hormis à très basse fréquence où l'on observe une légère remontée de la phase ainsi qu'aux alentours de la fréquence de coupure où l'on observe la présence d'une bosse, dont l'origine est inconnue, mais qui a été également observée par D. Monin[42]. Plus la fraction liquide contenue dans la mousse est importante et plus la fréquence de coupure est décalée vers les hautes fréquences, ce qui est cohérent avec l'idée que la conductivité de la mousse augmente avec la fraction liquide.

Ces résultats sont corroborés par les diagrammes de Bode : une résistance de charge $R_c = 1 \text{ M}\Omega$ est placée en série avec la colonne de mousse. Le schéma du circuit est représenté sur la figure (2.7). Le gain du circuit est défini par $\mathcal{G} = 20 \ln \left| \frac{V_b}{V_a} \right|$ où V_a et V_b sont les tensions complexes mesurées

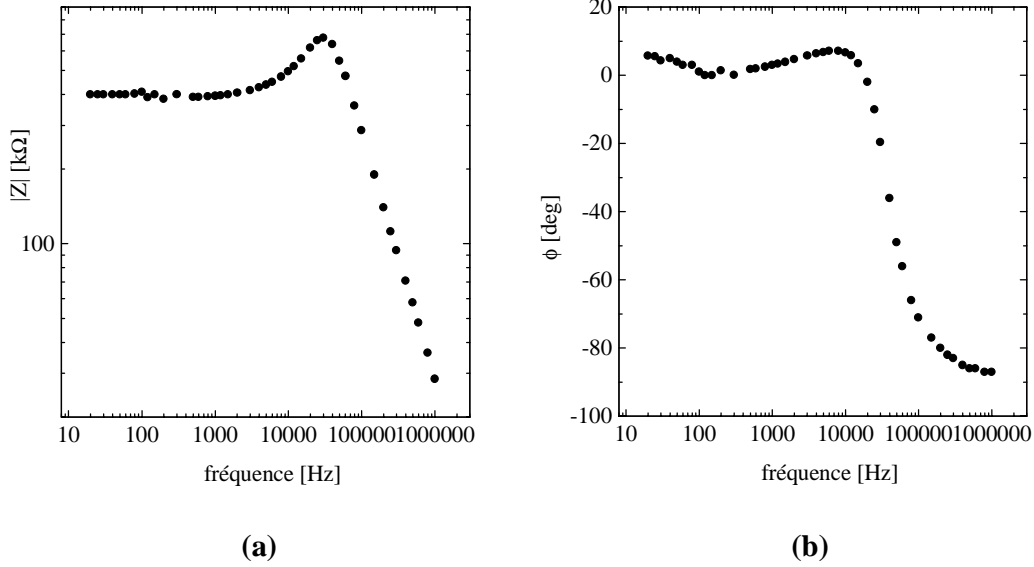


FIG. 2.6: Variations du module (a) et de la phase (b) de l'impédance complexe de la mousse en fonction de la fréquence.

respectivement aux bornes du générateur (l'impédancemètre) et de la mousse. On définit également le déphasage ψ des deux tensions : $\frac{V_b}{V_a} = \left| \frac{V_b}{V_a} \right| e^{i\psi}$. Si la mousse peut être représentée par l'association en parallèle d'une résistance R et d'une capacité C , les expressions du gain et de la phase doivent avoir pour expressions :

$$\mathcal{G} = -20 \ln \left[1 + \frac{R_c}{R} \right] - 10 \ln \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right] \quad (2.19)$$

et

$$\psi = - \arctan \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (2.20)$$

où ω_0 est la fréquence de coupure : $\omega_0 = \frac{1}{R_{eq}C}$ avec $R_{eq} = \frac{RR_c}{R+R_c}$.

Les variations du gain et du déphasage avec la fréquence sont reportées sur la figure 2.8. Ces mesures ont été faites avec une mousse de Tetracycl Trimethyl Ammonium Bromide (C_{14} TAB ou TTAB). Les diagrammes ainsi obtenus sont tout à fait caractéristiques d'un circuit passe-bas jusqu'à une fréquence d'environ $3 \cdot 10^4$ Hz, confirmant que la mousse peut-être assimilée à l'association en parallèle d'une résistance et d'un condensateur sur cette

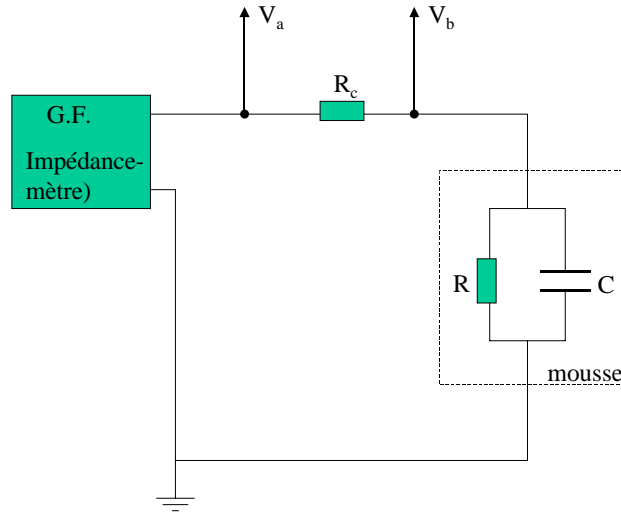


FIG. 2.7: Schéma du montage permettant d'obtenir les diagrammes de Bode de la mousse.

gamme de fréquence. Au-delà, le gain et le déphasage présente des variations inattendues.

De tout ces résultats, on choisit de travailler à la fréquence de 1 kHz, qui est située entre la "bosse" observée sur la figure 2.6 et la remontée de la phase observées à basse fréquence sur cette même figure.

2.4.2 Calibration : profil statique

Ce dernier paragraphe a pour objet de vérifier expérimentalement la relation de proportionnalité entre la conductance et la fraction liquide. Pour ce faire, nous sommes confrontés à un problème : l'écoulement à travers la mousse n'étant *a priori* pas connu (modèle de Harvard ou modèle de Trinity), nous ne pouvons pas connaître la fraction liquide contenue dans la mousse en fonction du débit imposé en haut de la colonne (en cas de drainage forcé) ou en fonction du débit récolté en bas (en cas de drainage libre). La seule manière d'obtenir cette relation est de se baser sur le profil statique de la fraction liquide le long de la colonne, puisque ce profil est indépendant du modèle de drainage. Rappelons que le profil statique de la fraction liquide est donné par (cf Chapitre 1) :

$$\phi_l(z) = \frac{\delta (\gamma/\rho g l)^2}{(z_0 - z)^2} \quad (2.21)$$

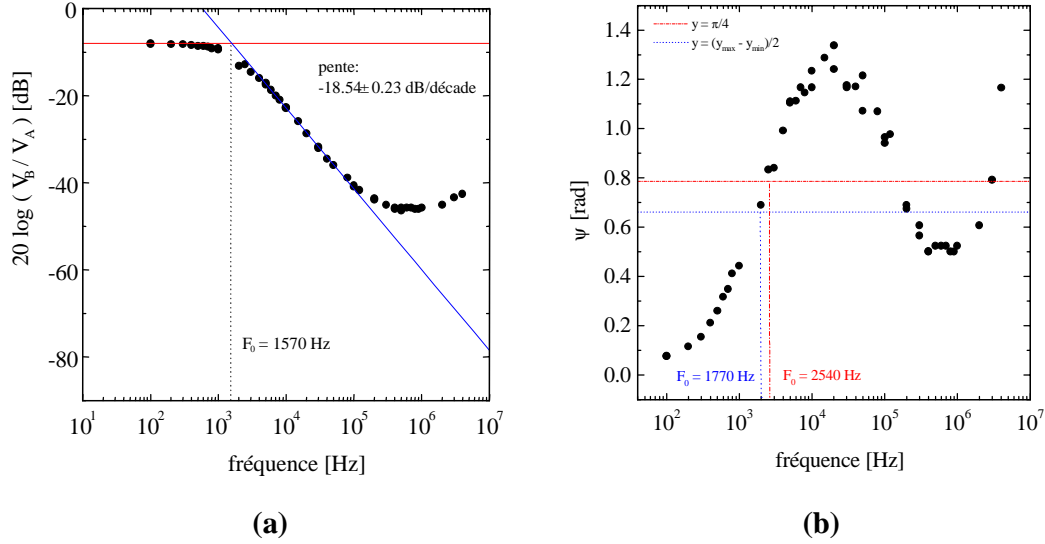


FIG. 2.8: Diagrammes de Bode correspondant au montage 2.7.

avec $\delta = 3C_{bP}/2^{3/2} \simeq 0,171$. γ est la tension de surface, l est la longueur moyenne d'un bord de Plateau, z la coordonnée verticale le long de la colonne dirigée vers le bas, et z_0 une constante d'intégration que l'on peut évaluer de la manière suivante : en bas de la colonne, la mousse est en contact avec le réservoir de solution. Les bulles sont alors sphériques et la fraction liquide correspond au taux d'empilement aléatoire d'un ensemble de sphères : $\phi_l \simeq 0,36$.

La figure 2.9 donne la conductance G relevée par les 26 paires d'électrodes le long de la colonne occupée par une mousse de C_{14} TAB. La position de la paire d'électrode la plus haute est choisie comme origine de l'ordonnée. Les points expérimentaux sont assez bien ajustés par la courbe $G = G_0 / (z_0 - z)^2$ avec $G_0 = 39,95 \pm 4,37 \mu\text{S}$ et $z_0 = 53,01 \pm 0,20 \text{ cm}$. Ce résultat nous permet de penser que les équations 2.18 et 2.21 sont valables, en d'autres termes que **la relation de Lemlich ainsi que le profil statique de la fraction liquide sont vérifiés.**

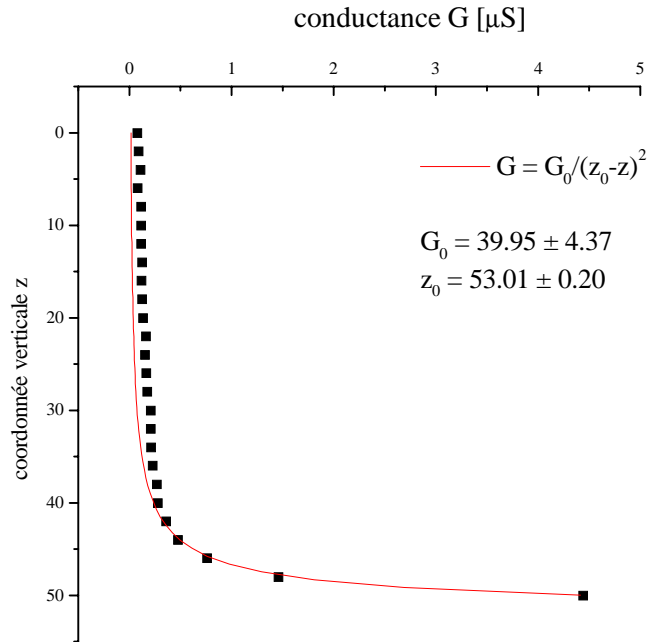


FIG. 2.9: Variation de la conductance d'une mousse à l'équilibre en fonction de la coordonnée verticale. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $G = G_0 / (z_0 - z)^2$ avec $G_0 = 39,95 \pm 4,37 \mu\text{S}$ et $z_0 = 53,01 \pm 0,20 \text{ cm}$.

2.5 Influence de la rhéologie de surface sur le drainage

2.5.1 Mesure de la vitesse du front

En mesurant la conductance le long de la colonne à des instants successifs, comme cela est schématisé sur la figure 2.10, nous obtenons la forme du front ainsi que son évolution.

La figure 2.11 représente une mesure typique du profil du front à 6 instants successifs. On peut déjà constater sur cette figure que le front se propage sans se déformer, ce que prévoyaient les deux modèles. Il est donc cohérent de définir une vitesse de front (si le front s'étalait ou se comprimait au cours de sa propagation, chaque point de ce front avancerait avec une vitesse différente, de sorte qu'il faudrait définir la vitesse de front de façon plus précise). Le point de repérage sur le front utilisé pour déterminer la vitesse est choisi

arbitrairement comme étant le point de conductance constante et égale à la moitié de la conductance maximale mesurée. La coordonnée de ce point est déterminée en faisant une régression linéaire à partir de la position des deux paires d'électrodes voisines aux bornes desquelles les valeurs de la conductance mesurées encadrent la valeur correspondant à ce point. On en déduit ensuite simplement la vitesse de ce point. La figure 2.12 représente l'évolution typique de la position du front avec le temps. On peut constater que la vitesse du front reste constante tout au long de la propagation, ce qui était également prévu par les deux modèles.

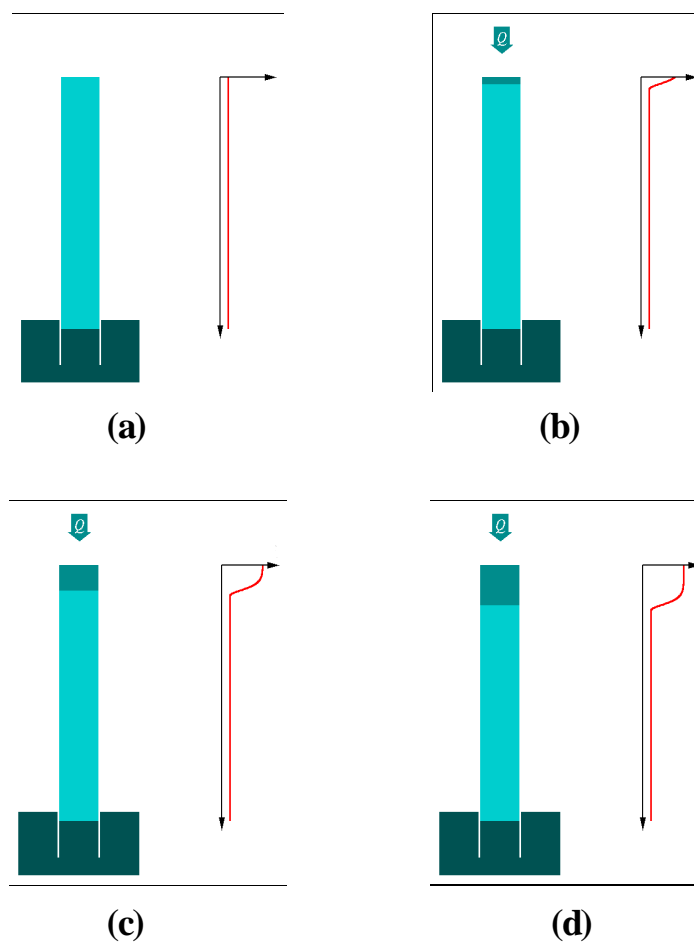


FIG. 2.10: Schéma du protocole expérimental pour la mesure de la position du front en drainage forcé.

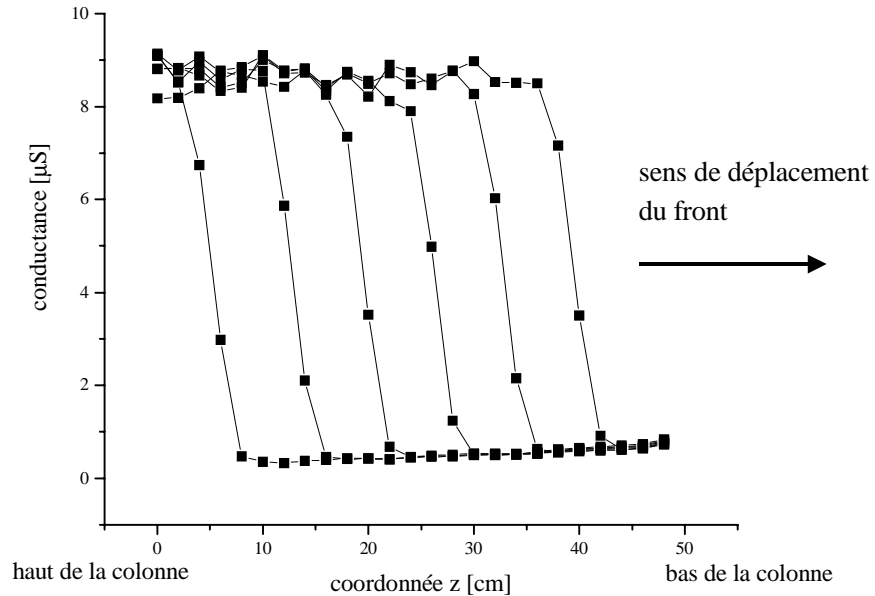


FIG. 2.11: Mesure du front à 6 instants successifs, qui permet d'obtenir sa vitesse de déplacement. Le front progresse à travers la mousse sans se déformer. On peut observer que la conductance résiduelle augmente vers le bas de la colonne. Cette conductance résiduelle correspond au profil statique et est trop faible pour exercer une influence sur la progression du front.

2.5.2 Relation entre vitesse du front et débit

On mesure la vitesse du front pour une gamme de débits allant de 10^{-3} ml/sec à 1,5 ml/sec. Pour des débits supérieurs, on observe bien souvent des mouvements de convection des bulles à l'intérieur de la mousse, et nous sortons alors des conditions requises par les deux modèles. Cette étude a d'abord été faite sur une mousse faite avec un détergent commercial, le DawnSoap, avec la même concentration que celle utilisée par Koehler *et al.* [29], dans le principal but de savoir si nous étions capables de retrouver leurs résultats avec une technique expérimentale différente. Nous avons ensuite porté l'étude du drainage forcé sur une mousse formée d'un tensioactif ionique, le Sulfate de Dodecyle et de Sodium (SDS) avec une concentration variable de dodécaneol (C_{12}OH).

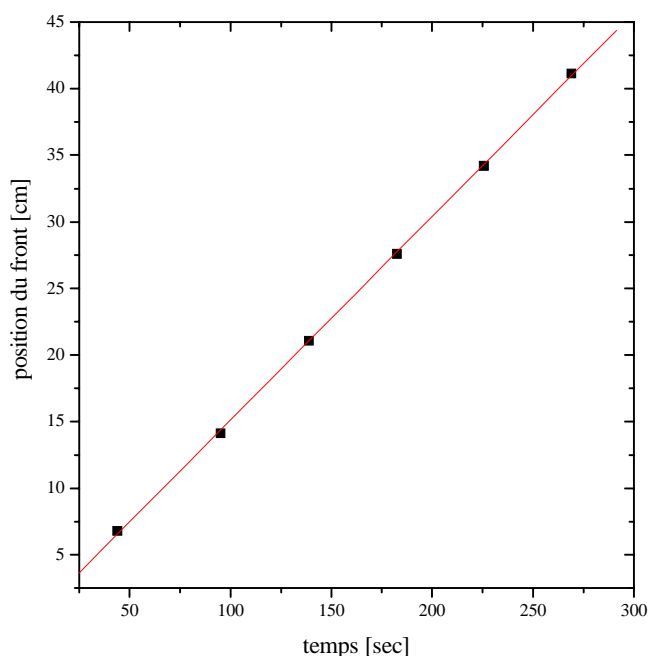


FIG. 2.12: Mesure de la position du front déterminée par une valeur fixée de la conductance à 6 instants successifs. La vitesse du front reste constante tout au long de la progression du front.

Etude d'une mousse formée avec un détergent commercial

La solution servant à créer la mousse est composée d'eau millipore 18M Ω .cm et de DawnSoap à une concentration en masse de 0,25 %, qui est très certainement au-dessus de la concentration micellaire critique des principaux tensioactifs que contient ce détergent. Sur la figure 2.13 est reportée la variation observée de la vitesse du front v_f en fonction du débit Q . Ces points sont ajustés par la courbe $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 15,13 \pm 0,08$ et $\alpha = 0,39 \pm 0,04$. La valeur de α que nous obtenons est donc légèrement supérieure à celle mesurée par Koehler *et al.* ($\alpha \simeq 0,36$) [29], mais ce résultat est néanmoins plus proche du modèle de dissipation par les noeuds qu'ils proposent ($\alpha = 1/3$) que du modèle de dissipation par les bords de Plateau ($\alpha = 1/2$).

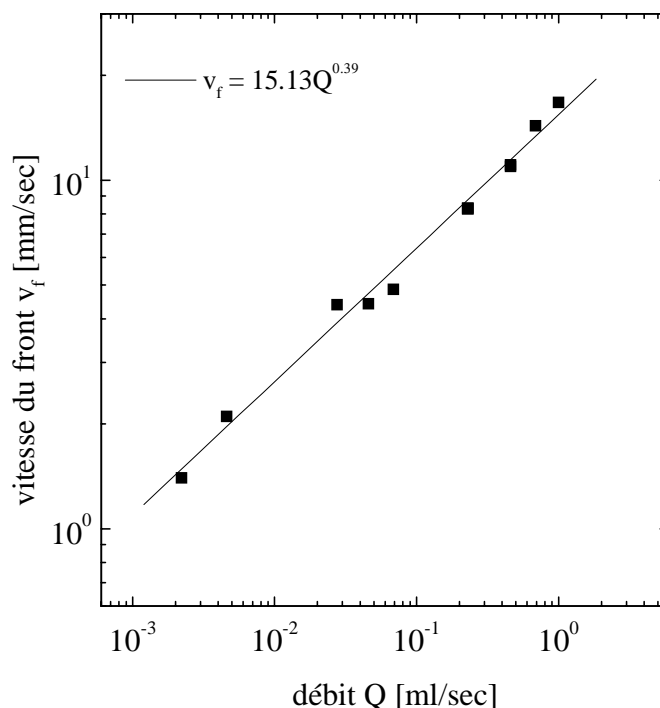


FIG. 2.13: Relation entre la vitesse du front observée et le débit imposé pour une mousse faite avec un détergent commercial (DawnSoap). Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 15,13 \pm 0,08$ et $\alpha = 0,39 \pm 0,04$.

Etude des mousses de SDS/dodécanol

Les solutions utilisées sont composées d'eau millipore $18M\Omega.cm$ et de SDS recristallisé à une concentration de $12 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ce qui est au-dessus de la CMC, égale à $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L (les mousses faites avec des solutions contenant une concentration en SDS en dessous de la CMC sont très instables et il a été impossible de faire des mesures correctes de drainage forcé sur de telles mousses). A ces solutions on ajoute du dodécanol dont la concentration est définie par le rapport de masse du SDS et du dodécanol K ($K = \frac{m_{SDS}}{m_{C_{12}OH}}$). Le dodécanol présente une chaîne carbonée de même longueur que celle du SDS (soit 12 carbones) terminée par un groupe OH. Le dodécanol est très peu soluble dans l'eau pure ($C_{solubilité} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L), cependant en présence des micelles de SDS, la solubilité du dodécanol est augmentée, les molécules de dodécanol pouvant être solubilisées dans les micelles. Sur les surfaces,

le SDS et le dodécanol forment des monocouches mixtes dont la structure varie suivant la concentration en volume des deux composants et la température. De nombreuses études ont été portées sur le mélange SDS/dodécanol [63] [40] [39] [7] [48] [71] [13], et c'est pourquoi nous l'avons retenu pour notre étude. L'apport de dodécanol sur une surface couverte de SDS a pour effet d'apporter une certaine rigidité à cette surface (voir Chapitre 4). Cet effet est d'ailleurs visible à l'oeil nu : l'ajout d'une très faible concentration de dodécanol dans la solution augmente considérablement la stabilité de la mousse.

On a représenté sur la figure 2.14 la variation de la vitesse du front observée en fonction du débit pour deux mousses faites avec une solution mixte de SDS/dodécanol pour deux différentes valeurs de la concentration en dodécanol. Celle correspondant à la concentration en dodécanol la plus faible ($K = 2000$) est assez bien ajustée par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 9,19 \pm 0,06$ et $\alpha = 0,39 \pm 0,04$, tandis que celle correspondant à la concentration en dodécanol la plus forte ($K = 1000$) est assez bien ajustée par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 8,67 \pm 0,05$ et $\alpha = 0,54 \pm 0,03$.

2.6 Conclusion

Nous avons observé une variation du coefficient α avec la concentration en dodécanol : pour une faible concentration en dodécanol, le coefficient α se rapproche de la valeur attendue par le modèle de Harvard ($\alpha = 1/3$). Notons cependant que nous n'avons jamais atteint expérimentalement cette valeur limite. Lorsque la concentration en dodécanol est doublée, on observe le passage du coefficient α vers une valeur proche de celle attendue par le modèle de Trinity ($\alpha = 1/2$). Les deux concentrations en dodécanol pour lesquelles on observe cette transition de régime d'écoulement étant très rapprochées d'une part, et les deux valeurs limites du coefficient α étant très proches par rapport aux incertitudes d'autre part, il est difficile de savoir si la transition du coefficient α se fait de façon abrupte ou continue.

Cette transition de régime induite par la nature de la solution utilisée peut être intuitivement comprise par l'effet de la "rigidification" de la surface apportée par l'ajout de dodécanol dans la solution. De nombreuses études [7] [48] [71] [13] de la rhéologie de surface d'une monocouche mixte SDS / dodécanol ont montré que la viscosité de dilatation de surface, la viscosité de cisaillement de surface et l'élasticité de surface augmentent avec la concentration en volume de dodécanol. Ainsi, en augmentant la concentration en dodécanol, les surfaces des bords de Plateau se rigidifient, ce qui explique le passage d'un écoulement de type bouchon vers un écoulement de type Poiseuille à l'intérieur des canaux.

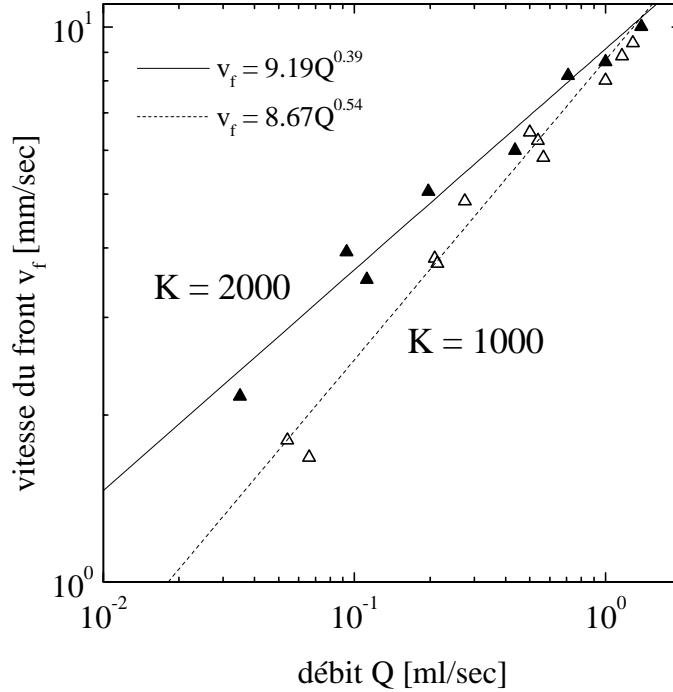


FIG. 2.14: Relation entre la vitesse du front observée et le débit imposé pour deux mousses faites avec une solution de SDS/dodécanol avec deux concentrations différentes de dodécanol. Pour la solution la moins chargée en dodécanol ($K = 2000$), les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 9,19 \pm 0,06$ et $\alpha = 0,39 \pm 0,04$, tandis que celle correspondant à la concentration en dodécanol la plus forte ($K = 1000$) est ajustée par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 8,67 \pm 0,05$ et $\alpha = 0,54 \pm 0,03$.

Ce résultat fut le premier à mettre en évidence l'influence de la physico-chimie sur le drainage de la mousse et a donné lieu à une publication[9]. La question qui s'est ensuite posée naturellement à nous était de comprendre plus précisément comment les 3 paramètres rhéologiques cités ci-dessus (et que nous allons définir de façon plus précise dans le chapitre 4) agissent sur la "rigidification" de la surface et lequel (ou lesquels) de ces paramètres peut varier suffisamment pour expliquer cette transition du régime d'écoulement.

Chapitre 3

Etude du drainage par diffusion multiple de la lumière

Sommaire

3.1	Introduction	69
3.2	Théorie de la diffusion multiple de la lumière	71
3.3	Dispositif expérimental	74
3.3.1	Description générale	74
3.3.2	Etalonnage du dispositif	75
3.4	Vitesse du front	77
3.5	Mousses faites avec des bulles moyennes	78
3.5.1	Relation entre la vitesse du front et le débit	78
3.5.2	Relation entre l'épaisseur et la vitesse du front	80
3.6	Mousses faites avec des petites bulles	81
3.7	Discussion des résultats	82

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une technique expérimentale basée sur la mesure de la conductivité dans la mousse nous permettant d'étudier le drainage forcé. Nous avons pu ainsi prouver l'influence de la rhéologie de surface sur le drainage, et concilier de façon qualitative les deux modèles théoriques existants. Mais en vue d'affiner nos résultats, nous avons été amenés à concevoir un nouveau dispositif expérimental. En effet, avec le précédent montage nous différencions les deux régimes de drainage en mesurant le coefficient α dans la relation $v_f \sim Q^\alpha$, or ce coefficient ne peut varier

qu'entre $1/3$ et $1/2$. Il est donc assez difficile de distinguer ces deux lois de puissance compte-tenu des barres d'erreurs et du faible nombre de décades de débits (environ deux) sur lesquelles l'expérience peut être effectuée. Il est cependant possible de distinguer les deux modèles d'une autre manière : comme nous l'avons vu au Chapitre 1, l'épaisseur du front w_f varie avec sa vitesse v_f et la taille des bulles de façon différente pour les deux modèles. Ainsi, pour le modèle de dissipation dans les bords de Plateau : $w_f \sim v_f^{-1/2}$, alors que pour le modèle de dissipation dans les noeuds : $w_f \sim v_f^{-1}$.

Il apparaît donc que la mesure de la largeur du front peut nous permettre de distinguer plus aisément les deux modèles, les deux lois de puissance entre largeur et vitesse du front étant plus faciles à distinguer. Le dispositif de mesure de la conductivité que nous avons conçu est inadapté à la mesure de la largeur du front : pour les forts débits, la largeur de front n'est plus que de quelques centimètres, et l'écart entre deux électrodes voisines est trop grand (2 cm) pour faire une mesure correcte du profil du front. L'idéal est d'obtenir une mesure continue de la fraction liquide le long de la colonne plutôt qu'une mesure discrète comme c'est le cas avec les électrodes. L'étude du drainage par diffusion multiple de la lumière nous a permis de faire cette mesure en continu de la fraction liquide.

De plus, grâce à sa meilleure résolution, ce dispositif va nous permettre de faire une étude de l'influence de la taille des bulles, et de mettre en évidence **une transition de régime du drainage avec la taille des bulles**.

En outre, cette technique est une "vraie" mesure de la fraction liquide de *volume* ; puisqu'elle est basée sur la diffusion multiple, on est sûr que la mesure ne tient pas compte des effets de parois de la colonne, où le liquide pourrait s'écouler de façon différente qu'à l'intérieur de la mousse [6]. En effet, le liquide qui peut s'écouler sur les parois plutôt que dans la mousse est "transparent" (il ne diffuse pas la lumière), alors qu'il peut éventuellement fausser les mesures de la conductivité.

Dans ce chapitre, nous allons donner un bref rappel sur la théorie de la diffusion multiple de la lumière, qui a été appliquée pour la première fois à l'étude des mousses par Durian, Weitz et Pine [10], puis nous présentons le dispositif expérimental. Les résultats obtenus sont de deux sortes : tout d'abord nous avons confirmé l'influence de la rhéologie de surface sur le régime du drainage pour des mousses faites avec des bulles de $500 \mu\text{m}$, en mesurant la vitesse et l'épaisseur du front, puis nous avons montré que pour des bulles plus petites ($R \simeq 100 \mu\text{m}$) l'influence de la rhéologie de surface disparaissait, ce qui implique une transition de régime avec la taille des bulles. Ces résultats feront l'objet d'un article, en préparation actuellement.

3.2 Théorie de la diffusion multiple de la lumière

Les mousses que nous étudions ont typiquement une taille de bulle sub-millimétrique, et la colonne qui les contient a une épaisseur de plusieurs centimètres. Ces systèmes sont par conséquent des milieux très diffusifs pour la lumière visible (la mousse est un mélange de deux indices optiques, celui de l'air et celui de l'eau, comme le lait qui est une suspension de goutte d'huile dans de l'eau, ce qui lui confère sa couleur blanche). Les rayons lumineux sont réfléchis et réfractés par les nombreuses interfaces eau-air qui composent la mousse.

Il existe de nombreuses approches théoriques [27] pour expliquer la propagation de la lumière dans un milieu très diffusif. L'une des plus simple conceptuellement est d'admettre que chaque photon effectue une marche aléatoire dans le milieu, du fait du très grand nombre d'éléments diffuseurs. Le flux de photons à travers la mousse suit alors une loi de Fick, et la propagation de la densité d'énergie $U(\mathbf{r}, t)$ peut être décrite par l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial}{\partial t}U(\mathbf{r}, t) - D\Delta U(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.1)$$

D_l est le coefficient de diffusion de la lumière : $D = cl^*/3$, où c est la vitesse effective de la lumière dans le milieu, et l^* est le libre parcours moyen d'un photon. Si n_0 est le nombre moyen d'événements de diffusion nécessaire pour considérer que la propagation d'un photon possède un caractère aléatoire, l^* est défini par $l^* = n_0 l_d$, où l_d est la distance moyenne entre deux diffuseurs. En addition du paramètre D (ou l^*), l'autre quantité importante est la longueur d'extrapolation z_e qui définit les conditions aux limites à l'équation de diffusion. Elle correspond à la distance en dehors de l'échantillon à laquelle la concentration en photons diffusés est extrapolée à 0, comme cela est représenté sur la figure 3.1.

Dans le cas où le milieu diffusif est la mousse, on peut s'attendre à ce que le libre parcours moyen l^* reflète la structure de la mousse et qu'il soit proportionnel à la tailles des bulles R . Ceci a été vérifié expérimentalement par Durian, Weitz et Pine [10]. Par ailleurs, dans leur article, Vera *et al.* [60] ont fait une étude expérimentale de la dépendance de l^* et de z_e avec la taille des bulles, la fraction liquide contenue dans la mousse, et la longueur d'onde de la lumière incidente. Il en ressort que la dépendance de ces deux paramètres avec la longueur d'onde est minimale (sur la partie visible du spectre), mais que l^* est proportionnel à la taille des bulles et inversement proportionnel à la racine carrée de la fraction liquide ($l^* \sim R\phi_l^{-1/2}$), et que le rapport z_e/l^*

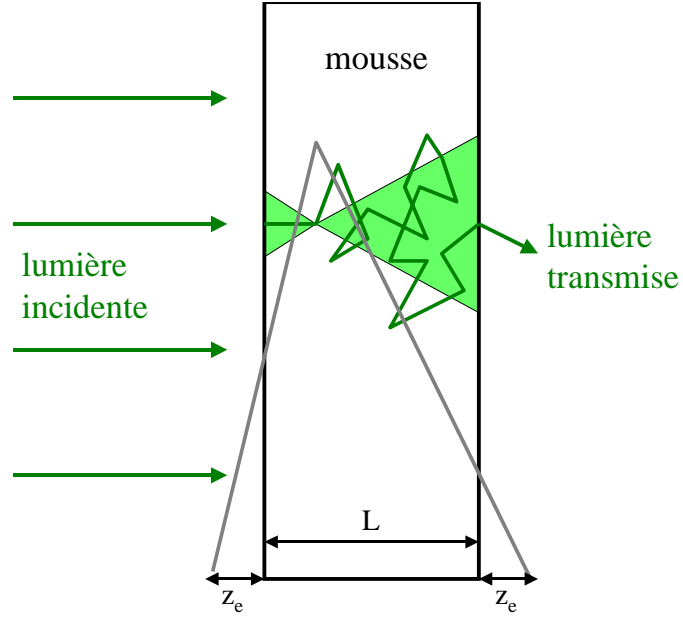


FIG. 3.1: Représentation de la diffusion multiple de la lumière.

varie linéairement avec la fraction liquide : $z_e/l^* \simeq 6.4\phi_l$, et cela pour des fractions liquides allant jusqu'à 35%.

Lorsque le milieu diffusif est une tranche d'épaisseur L éclairée de façon uniforme sur l'une de ses faces, comme cela est représenté sur la figure 3.1, le coefficient de transmission à travers le milieu s'obtient à partir de la théorie de la diffusion de la lumière :

$$T_d = \frac{l^* + z_e}{L + 2z_e} \quad (3.2)$$

D'après les résultats de Vera *et al.*, la longueur d'extrapolation z_e est du même ordre de grandeur que l^* : $z_e \leq 2l^*$. Comme ces deux paramètres sont toujours petits devant l'épaisseur L de l'échantillon de mousse, le coefficient de transmission se simplifie en :

$$T_d = \frac{l^*}{L} (1 + 6.4\phi_l) \quad (3.3)$$

Les valeurs de la fraction liquide étant inférieures à 0,35, le coefficient de transmission varie essentiellement comme le rapport l^*/L . Par conséquent, l'intensité transmise à travers la mousse est proportionnelle à la longueur moyenne des bords de Plateau l et inversement proportionnelle à la racine

carrée de la fraction liquide ϕ_l :

$$I_t \sim \frac{l}{L} \phi_l^{-1/2} \quad (3.4)$$

Plus la fraction liquide est importante, et plus la mousse devient opaque. Cela n'est évidemment vrai que dans une certaine gamme de fraction liquide ; lorsque la fraction liquide devient très importante, la mousse peut être vue comme une solution aqueuse contenant des bulles, et le système devient de plus en plus transparent. Le modèle de la diffusion multiple n'est plus valable, et on tombe dans le régime de la diffusion de Mie.

De nombreuses sophistications ont été ajoutées à cette théorie pour tenir compte du transport balistique des photons, de l'absorption, de la polydispersité du milieu diffusif, etc. Citons notamment le modèle de Lemieux *et al.* [36], qui proposent de remplacer l'équation de la diffusion ci-dessus par une équation des télégraphistes afin de tenir compte du transport balistique des photons entre deux événements de diffusion successifs et de prolonger le modèle au-delà de la limite de la diffusion multiple.

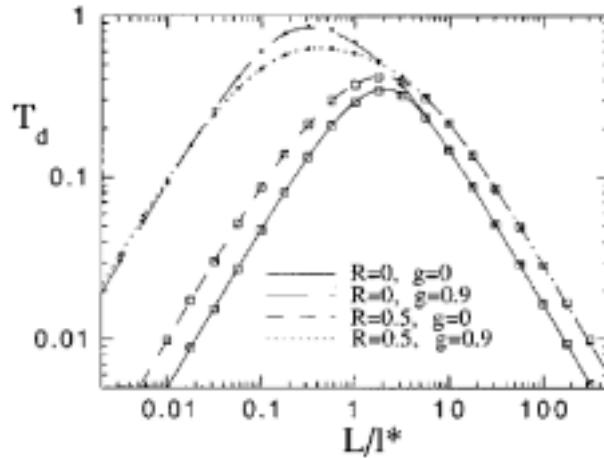


FIG. 3.2: Variation du facteur de transmission en fonction du rapport l^*/L , avec le modèle amélioré de la diffusion multiple dû à Lemieux *et al.* [36]. Les points correspondent à des simulations numériques et les courbes correspondent au modèle analytique, pour différentes valeurs du facteur d'anisotropie de la diffusion g et différents coefficients de réflexion R sur les parois de l'échantillon.

La figure 3.2 représente la variation du coefficient de transmission avec le libre parcours moyen obtenue avec ce modèle. Lorsque $l^*/L \ll 1$, ce qui

correspond à notre cas, le facteur de transmission varie linéairement avec $l^*/L : T_d \sim \left(\frac{L}{l^*}\right)^{-1}$.

3.3 Dispositif expérimental

3.3.1 Description générale

Le montage expérimental, très simple, est représenté sur la figure 3.3 et est constitué des éléments suivants :

la cellule :

La cellule est une colonne en verre dont les dimensions sont réduites par rapport à celle utilisée dans le dispositif précédent, pour des raisons de commodité d'usage. Sa section est un carré de 3,5 cm de côté et sa longueur est de 70 cm. Deux faces parallèles de la colonne sont couvertes de papier aluminium pour empêcher des sources lumineuses parasites de diffuser dans la mousse d'une part, et de servir de miroir pour que la lumière de la source lumineuse se propage dans un milieu qui semble avoir une largeur infinie d'autre part. Le fond de la colonne est fermé et est percé d'un trou dans lequel on a placé un disque de verre fritté de porosité suffisamment faible pour qu'il soit imperméable à la solution étudiée. Le bas de la colonne est ensuite rempli par la solution de tensioactifs étudiée. La mousse est créée de deux manières : soit en injectant du gaz à travers ce fritté pour les moyennes bulles ($R = 500 \mu\text{m}$, ce qui est plus petit que le rayon des bulles étudiées dans le chapitre précédent, car la porosité du verre fritté est plus faible), soit en utilisant la "machine à mousse" décrite ci-dessous pour les bulles les plus petites. Le gaz utilisé pour les moyennes bulles (resp. les petites bulles) est de l'air (resp. de l'azote) chargé en perfluorohexane. Pour cela, on fait buller l'air (resp. l'azote) dans un petit récipient fermé contenant du perfluorohexane liquide avant d'être injecté sous le disque de verre fritté (resp. dans la "machine à mousse").

la "machine à mousse" :

Cette machine a été réalisée au laboratoire par A. Saint-Jalmes. Son procédé consiste à faire rencontrer un jet de gaz avec un jet de solution tous deux sous forte pression. Le mélange donne une mousse très homogène qui ressort par un troisième tuyau. La rayon des bulles est d'environ $100 \mu\text{m}$, et la fraction liquide contenue dans la mousse peut être modulée en contrôlant la pression du gaz et de la solution. La description de cet appareil est donnée avec précision dans la référence [54].

la source de lumière :

Elle est constituée de deux tubes fluorescents côte-à-côte et disposés verticalement, de manière à assurer un éclairage uniforme le long de la colonne (on vérifie que la source éclaire de façon uniforme dans l'étalonnage du dispositif, au paragraphe 3.3.2).

la caméra :

La caméra est un modèle très basique de caméra CCD en noir et blanc (Pulnix TM-6CN) équipée d'un zoom. Elle est placée en transmission à environ 1 m de la colonne et est reliée à un ordinateur. L'ouverture et le gain de la caméra doivent être réglés de façon à ce qu'elle ne sature pas ni ne soit sous-éclairée. On reste ainsi dans un régime de réponse linéaire.

le logiciel Foamfront :

Un logiciel développé en collaboration avec l'entreprise ITConcept (France) permet de traiter les films enregistrés par la caméra afin d'observer le profil du front et sa propagation. Pour chaque image du film, le logiciel fournit la valeur du niveau de gris (allant de 0 à 255) moyenné sur la largeur de la colonne, et cela sur toute la longueur de l'image. On a donc pour chaque image une courbe représentant la variation du niveau de gris moyen avec la position verticale le long de la colonne. On peut ensuite ajuster cette courbe expérimentale par diverses fonctions d'ajustement.

la pompe :

La pompe est une pompe à circulation Bio-Rad. Un débitmètre est placé à la sortie de la pompe. Cette pompe permet d'avoir des débits allant de 0 à 30 cm³/min.

3.3.2 Etalonnage du dispositif

L'étalonnage du dispositif se fait en deux étapes : on vérifie d'abord que la source lumineuse éclaire de façon uniforme la colonne. Ensuite on vérifie que la réponse de la caméra est linéaire (en d'autres termes que la relation entre les niveaux de gris transmis par la caméra et l'intensité lumineuse perçue par celle-ci est une relation linéaire) et que la relation entre l'intensité transmise à une certaine hauteur et la fraction liquide contenue dans la mousse à cette même hauteur suit bien la loi donnée par l'équation 3.4. La première étape se fait de façon très simple en prenant une image lorsque la colonne est remplacée par une plaque de verre dépoli qui va diffuser de manière uniforme. La figure 3.4 représente la valeur du niveau de gris moyen sur toute la longueur

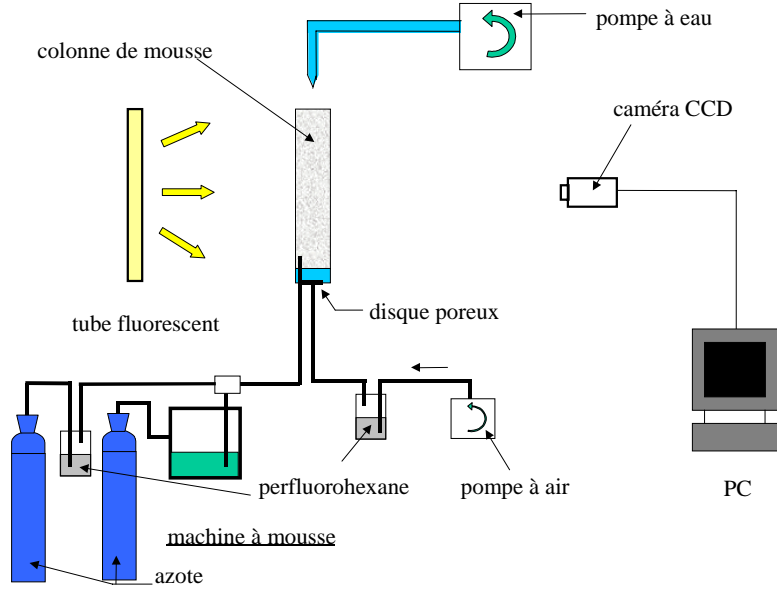


FIG. 3.3: Schéma du montage expérimental.

de la colonne. On peut voir que ce niveau de gris est bien constant, ce qui nous permet d'affirmer que la source lumineuse éclaire de façon uniforme.

L'étape suivante consiste à prendre une image lorsque la mousse est à l'équilibre, de la même façon et pour les mêmes raisons que pour l'étalonnage du dispositif précédent (voir Chapitre 2). Nous avons représenté sur la figure 3.5 le profil statique mesuré pour une mousse à l'équilibre. Plus la mousse est humide et plus elle diffuse, et donc plus le niveau de gris correspondant est faible. Nous avons vu au Chapitre 1 que la variation de la fraction liquide avec la coordonnée verticale z dirigée vers le bas de la colonne est donné par :

$$\phi_l(z) = \frac{\delta (\gamma/\rho g l)^2}{(z_0 - z)^2} \quad (3.5)$$

avec $\delta = 3C_{bP}/2^{3/2} \simeq 0,171$ et où γ est la tension de surface, l est la longueur moyenne d'un bord de Plateau, z la coordonnée verticale le long de la colonne dirigée vers le bas, et z_0 une constante d'intégration.

Or, la théorie de la diffusion multiple prévoit que l'intensité transmise varie avec la fraction liquide suivant la loi 3.4. Par conséquent, si la réponse de la caméra est bien linéaire, le niveau de gris $g(z)$ le long de la colonne doit être proportionnel à l'intensité transmise et on s'attend à ce que $g(z)$ varie linéairement avec la coordonnée z .

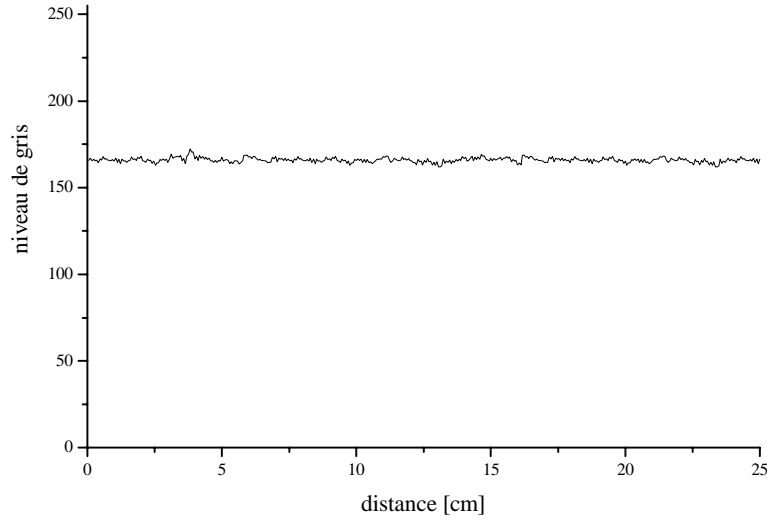


FIG. 3.4: *Etalonnage du dispositif expérimental. La lumière est diffusée par une plaque de verre dépoli. uniforme. Le niveau de gris enregistré est bien constant, ce qui témoigne de l'uniformité de la source lumineuse et de la sensibilité de la caméra.*

La courbe expérimentale du niveau de gris correspondant au profil statique, reportée sur la figure 3.5, est très bien ajustée par la fonction $g(z) = -az + b$ avec $a = 8,57 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ et $b = 231,3 \pm 0,2$. Ce résultat nous permet de vérifier à la fois la linéarité de la réponse de la caméra, le bien-fondé de l'utilisation du modèle de la diffusion multiple et à nouveau le profil statique de la fraction liquide. Les valeurs des coefficients a et b changent lorsqu'on modifie l'ouverture ou le gain de la caméra, mais la relation de linéarité est toujours vérifiée (dans la limite où la caméra n'est pas saturée).

3.4 Vitesse du front

La figure 3.6 représente le profil typique d'un front au cours d'une expérience de drainage forcé. Le déplacement du front est repéré en mesurant le déplacement d'un point d'intensité constante. La figure 3.7 représente la variation de la coordonnée de ce point avec le temps. On peut voir sur cette figure que le front se déplace avec une vitesse absolument constante tout au long de sa propagation.

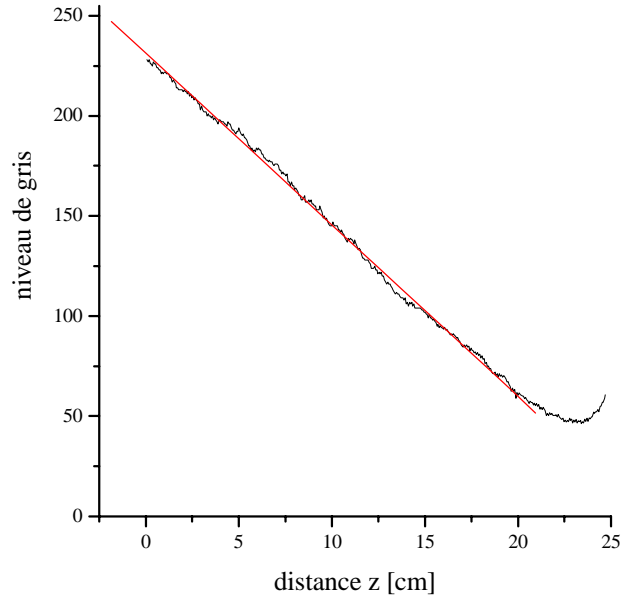


FIG. 3.5: Mesure du profil statique de la colonne de mousse. Le niveau de gris est proportionnel à la coordonnée verticale, ce qui confirme la relation 3.4.

3.5 Mousses faites avec des bulles moyennes

Ces bulles ont été réalisées avec un fritté de verre dont la porosité est plus faible que celui utilisé dans le montage de mesure de la conductivité. Les bulles sont par conséquent plus petites ($R \simeq 500 \mu\text{m}$ au lieu de $800 \mu\text{m}$). Au moment de la réalisation du dispositif expérimental, nous ne pensions pas que la taille des bulles pouvait avoir une influence sur le régime du drainage, comme nous allons le montrer au paragraphe 3.7, et le choix du fritté de verre s'est fait sans grande attention.

3.5.1 Relation entre la vitesse du front et le débit

Comme avec le montage expérimental précédent, nous avons étudié la relation entre la vitesse du front et le débit pour des solutions de SDS et des solutions mixtes de SDS/dodécanol. On observe toujours une augmentation du coefficient α lorsqu'on ajoute du dodécanol, mais sans jamais atteindre la valeur limite du modèle de Trinity : $\alpha = 1/2$, même pour des solutions fortement chargées en dodécanol (notons que l'autre valeur limite théorique $\alpha = 1/3$ n'a jamais été observée non plus, comme avec les grosses bulles

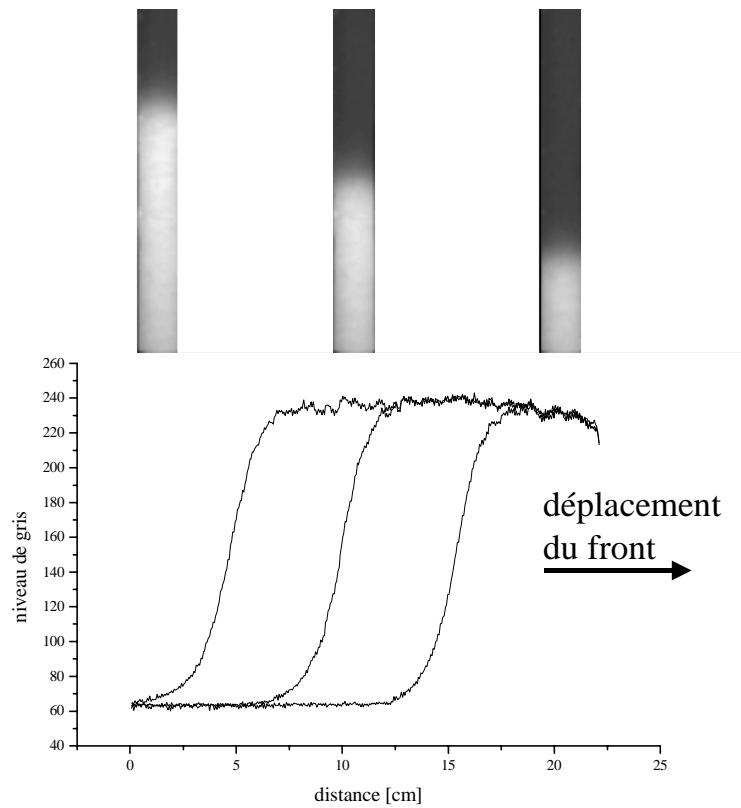


FIG. 3.6: Photographies de la colonne pendant la progression du front, et profils des intensités transmises correspondants.

du montage expérimental précédent). Les figures 3.8 et 3.9 correspondent respectivement à des mesures faites sur une solution de SDS avec $C_{SDS} = 12$ mM et une solution mixte SDS/dodécanol avec $C_{SDS} = 12$ mM et un rapport de masse $K = 200$. Les vitesses de front mesurées sont plus faibles qu'au chapitre précédent, du fait de la taille plus petite des bulles. La valeur de α obtenue dans le premier cas est $\alpha = 0,40 \pm 0,02$, ce qui est proche du résultat obtenu avec la solution contenant peu de dodécanol avec la mesure par conductivité ($\alpha = 0,39 \pm 0,04$). En revanche, nous obtenons pour la seconde solution $\alpha = 0,47 \pm 0,02$, valeur qui est en dessous de celle que nous avons mesurée au chapitre précédent pour la solution mixte de SDS/dodécanol avec un rapport de masse $K = 1000$ ($\alpha = 0,54 \pm 0,03$). Les mesures ont aussi été faites pour une solution mixte avec $K = 1000$; la valeur du coefficient α obtenue est identique à celle mesurée pour la solution de SDS pur aux incertitudes près, contrairement à ce que nous avons obtenu au chapitre précédent. Le seul paramètre qui a varié entre les deux expériences

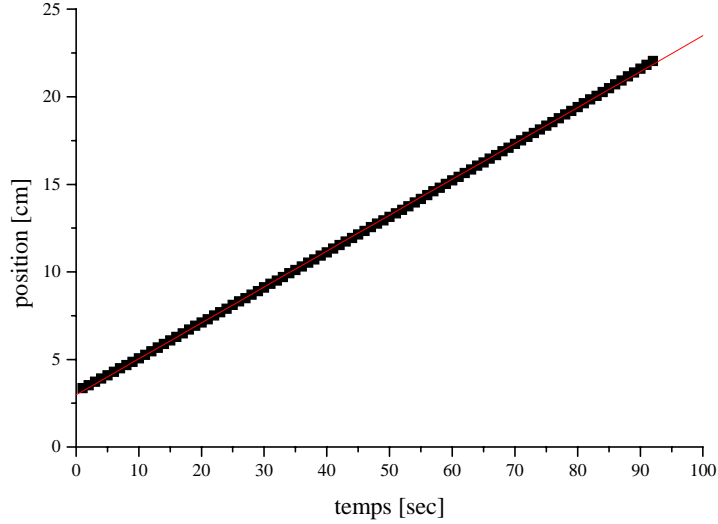


FIG. 3.7: Evolution de la position du front (repérée par un point d'intensité fixe) en fonction du temps. La vitesse reste constante tout au long de la propagation.

est la taille des bulles.

3.5.2 Relation entre l'épaisseur et la vitesse du front

L'épaisseur du front w_f est calculée en mesurant la distance entre 2 points d'intensité constante sur le profil du front. Les mesures ont été effectuées sur des solutions de SDS 12 mM contenant une concentration variable de dodécanol. Les figures 3.10 et 3.11 correspondent respectivement à une solution de SDS sans dodécanol avec $C_{SDS} = 12$ mM et une solution mixte SDS/dodécanol avec un rapport de masse $K = 200$. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $w_f = bv_f^{-\beta}$. On obtient pour la solution de SDS : $b = 16,68 \pm 0,54$ et $\beta = 0,90 \pm 0,04$, et pour la solution mixte SDS/dodécanol : $b = 17,65 \pm 0,72$ et $\beta = 0,75 \pm 0,04$. On observe comme dans le cas précédent une variation du coefficient β de la valeur théorique prédite par le modèle de Harvard ($\beta = 1$) vers celle prédite par le modèle de Trinity ($\beta = 1/2$), mais sans jamais atteindre ces deux valeurs limites.

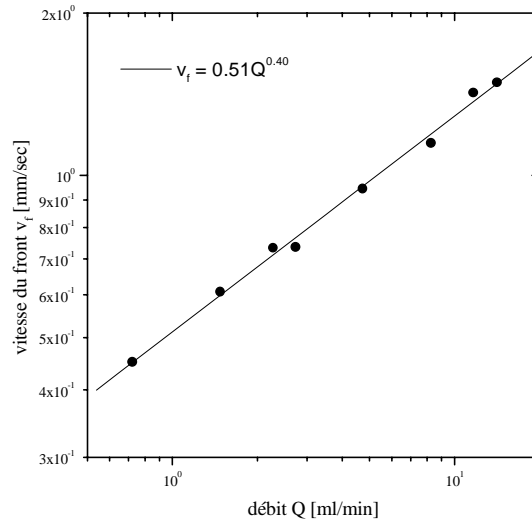


FIG. 3.8: Variation de la vitesse du front en fonction du débit, pour une mousse faite avec une solution de SDS 12 mM et une taille de bulles $R = 500 \mu\text{m}$.

3.6 Mousses faites avec des petites bulles

Les mêmes expériences ont été réalisées sur des mousses faites avec la machine à mousse. Les bulles ont cette fois une rayon moyen $R \simeq 100 \mu\text{m}$. Dans ce cas, l'échantillon de mousse est très opaque et le contraste entre la mousse humide et la mousse sèche est très faible, en accord avec la relation 3.4. Les incertitudes sur l'épaisseur du front sont si grandes qu'il est impossible de faire une étude de celle-ci en fonction de la vitesse du front (les profils du front, comme ceux représentés sur la figure 3.6, deviennent très "tassés" : le contraste entre la région humide et la région sèche de la mousse est très faible). On peut en revanche mesurer la position du front, et donc sa vitesse avec une bonne précision.

Les résultats obtenus avec la solution de SDS 12 mM sont représentés sur la figure 3.12. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 0,17 \pm 0,01$ et $\alpha = 0,40 \pm 0,02$. Cette valeur de α est identique - aux incertitudes près - à celles obtenues avec les moyennes ($R = 500 \mu\text{m}$) et les grosses bulles ($R = 800 \mu\text{m}$).

Les résultats obtenus avec une solution de SDS/dodécanol avec un rapport de masse $K = 200$ sont représentés sur la figure 3.13. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $v_f = aQ^\alpha$ avec $a = 0,17 \pm 0,01$ et $\alpha = 0,39 \pm 0,02$: la valeur du coefficient α obtenue se confond (aux in-

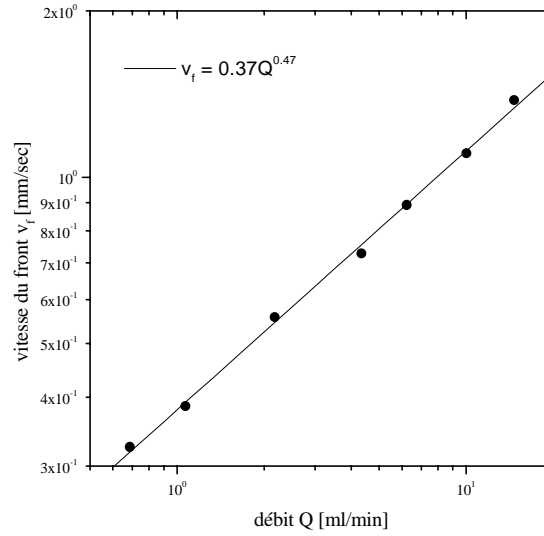


FIG. 3.9: Variation de la vitesse du front en fonction du débit, pour une mousse faite avec une solution mixte SDS/dodécanol $K=100$ et une taille de bulles $R = 500 \mu\text{m}$.

certitudes près) avec les valeurs obtenues pour des solutions de SDS, et se rapproche de la limite proposée par le modèle de Harvard. La gamme des débits et des vitesses sur laquelle est effectuée l'expérience est petite pour analyser de façon sûre une loi de puissance (on est limité par la résolution du contraste entre la mousse humide et la mousse sèche pour les débits faibles, et par les mouvements des bulles dans la mousse pour les débits élevés), néanmoins l'expérience a été répétée plusieurs fois et la baisse du coefficient α avec la taille des bulles a été systématiquement observée.

3.7 Discussion des résultats

	SDS	SDS/dodécanol	
$R = 800 \mu\text{m}$	$\alpha = 0,39 \pm 0,04$	$\alpha = 0,54 \pm 0,03$	(3.6)
$R = 500 \mu\text{m}$	$\alpha = 0,40 \pm 0,02$	$\alpha = 0,47 \pm 0,02$	
$R = 100 \mu\text{m}$	$\alpha = 0,40 \pm 0,02$	$\alpha = 0,39 \pm 0,02$	

Les valeurs du coefficient α obtenues sont récapitulées dans le tableau 3.6.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré plusieurs points intéressants : tout d'abord, la transition du régime du drainage induite par le

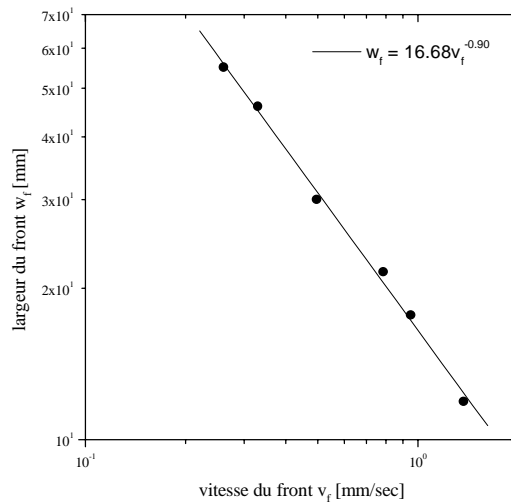


FIG. 3.10: Variation de l'épaisseur du front avec la vitesse du front, pour une mousse faite avec une solution de SDS 12 mM et une taille de bulles $R = 500 \mu\text{m}$.

changement de composition de la solution a été confirmée en mesurant la vitesse et la largeur du front. Cependant, un autre paramètre influant sur le régime du drainage a été mis en évidence : la taille des bulles. Nous avons montré que la limite supérieure du coefficient α mesurée diminuait avec la taille des bulles. En d'autres termes, pour une composition de solution donnée, nous avons observé une transition du régime de drainage induite par la taille des bulles. Pour une taille de bulles suffisamment petite ($R \simeq 100 \mu\text{m}$), le coefficient α mesuré reste proche de la valeur théorique prédite par le modèle de Harvard, où il est supposé que les surfaces des bords de Plateau sont mobiles, et cela même pour une solution fortement chargée en dodécanol.

Comment expliquer ce phénomène, puisque la géométrie de la mousse est invariante par changement d'échelle ? En réalité, les deux modèles théoriques présentés au Chapitre 1 sont des cas limites où la dissipation à la surface des bords de Plateau n'a pas besoin d'être explicitée. Un écoulement de Poiseuille correspond à la limite où la dissipation de surface est nulle. Dans une situation intermédiaire, on peut envisager que le "poids" relatif de la dissipation à la surface et en volume d'un bord de Plateau sur le drainage va dépendre de la taille des bulles ; plus la taille des bulles est petite, et plus le rapport surface/volume d'un bord de Plateau augmente. La dissipation à la surface joue alors un rôle de plus en plus important sur le drainage. Cette explication est d'ailleurs en accord avec le modèle que nous présentons au

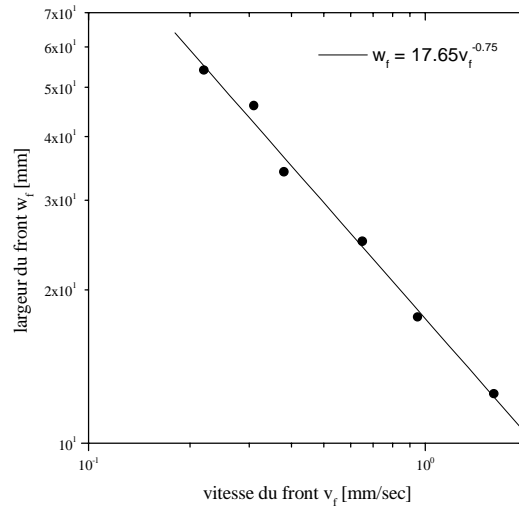


FIG. 3.11: Variation de l'épaisseur du front avec la vitesse du front, pour une mousse faite avec une solution mixte SDS/dodécanol ($K=200$) une taille de bulles $R = 500 \mu\text{m}$.

Chapitre 5 pour inclure la viscoélasticité de la surface des bords de Plateau (bien que la taille des bulles à laquelle on s'attend à avoir une prédominance de la dissipation de surface soit beaucoup plus petite que $100 \mu\text{m}$ dans ce modèle, sans doute à cause des hypothèses trop restrictives à la base du calcul).

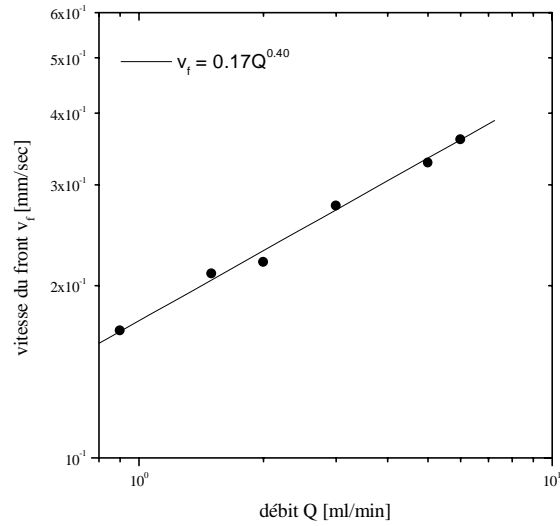


FIG. 3.12: Variation de la vitesse du front en fonction du débit, pour une mousse faite avec une solution de SDS 12 mM et une taille de bulles $R = 100 \mu\text{m}$.

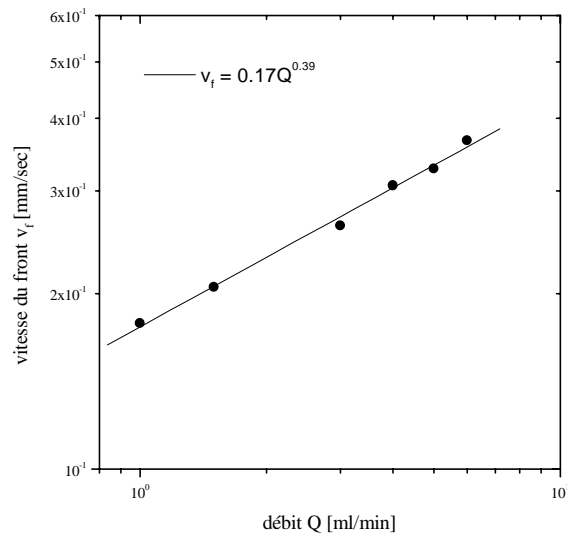


FIG. 3.13: Variation de la vitesse du front en fonction du débit, pour une mousse faite avec une solution mixte SDS/dodécanol $K=100$ et une taille de bulles $R = 100 \mu\text{m}$.

Chapitre 4

Mesure de la tension de surface dynamique

Sommaire

4.1	Introduction	87
4.2	Viscoélasticité de surface	88
4.2.1	Propriétés d'excès	88
4.2.2	Surface 2D idéale	89
4.3	Tensiomètre à goutte	90
4.3.1	Description générale	90
4.3.2	Principe de la mesure	91
4.4	Mesures de la tension dynamique	93
4.4.1	Création d'une bulle	93
4.4.2	Variations contrôlées du volume de la bulle	95
4.5	Analyse des résultats	95
4.6	Conclusion	98

4.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre des mesures de la tension dynamique de surface qui ont été réalisées sur des solutions de SDS et des solutions mixtes SDS/dodécanol afin d'étudier l'influence de l'apport de dodécanol sur le drainage des mousses. Nous allons dans un premier temps définir les différents paramètres viscoélastiques de surface, puis nous décrirons le dispositif expérimental, et nous présenterons les résultats expérimentaux. Finalement, nous discuterons ces résultats en vue d'expliquer la transition de régime observée.

4.2 Viscoélasticité de surface

Lorsque de la matière vient s'accumuler à la surface, elle forme un film adsorbé qui peut être vu comme un système "presque" à deux dimensions. En tant que tel il va pouvoir être décrit par des propriétés d'élasticité et de viscosité. Ces nouvelles propriétés vont dépendre de l'organisation moléculaire dans le film. On peut en effet avoir des phases solide, cristal liquide, liquide, ou gaz.

4.2.1 Propriétés d'excès

On peut définir les différents paramètres de viscoélasticité superficielle par la notion de propriété d'excès, introduite par Gibbs. Prenons comme exemple la viscosité de cisaillement : on considère un écoulement où le champ de vitesse est dirigé selon l'axe Oy et ne dépend que des coordonnées x et z : $\mathbf{v} = v(x, z)\mathbf{e}_y$ (\mathbf{e}_y est le vecteur unitaire dirigé selon l'axe Oy). La région $z < 0$ est occupée par un fluide de viscosité de volume μ_1 et la région $z > 0$ par un fluide de viscosité de volume μ_2 (on suppose que les deux fluides de chaque côté de l'interface sont isotropes). Entre ces deux régions, la viscosité du milieu $\mu(z)$ varie continuellement. Imaginons un petit élément de volume de côtés $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ englobant l'interface. Son épaisseur Δz est supposée grande devant l'épaisseur de l'interface de telle manière que $\mu(-\Delta z/2) = \mu_1$ et $\mu(+\Delta z/2) = \mu_2$.

D'après l'équation de Navier-Stokes :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(mv) &= \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \sigma_{xy} \left(\frac{\Delta x}{2} \right) \Delta y dz - \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \sigma_{xy} \left(-\frac{\Delta x}{2} \right) \Delta y dz \\ &+ \sigma_{yz} \left(+\frac{\Delta z}{2} \right) \Delta y \Delta x - \sigma_{yz} \left(-\frac{\Delta z}{2} \right) \Delta y \Delta x = 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

où σ_{xy} et σ_{yz} sont les éléments du tenseur de contraintes : $\sigma_{xy} = \mu(z) \frac{\partial v}{\partial x}$ et $\sigma_{yz} = \mu(z) \frac{\partial v}{\partial z}$. Avec $\sigma_{xy} \left(\pm \frac{\Delta x}{2} \right) = \sigma_{xy}(0) \pm \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x}$, il vient :

$$\mu_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} - \mu_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} + \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \mu(z) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dz = 0 \quad (4.2)$$

Si l'interface était abrupte, la viscosité serait définie par :

$$\mu(z) = \frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) + \frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)Y(z) \quad (4.3)$$

où $Y(z)$ est la fonction $+1$ pour $z < 0$ et -1 pour $z > 0$. Alors, puisque la vitesse est continue en $z = 0$, on aurait :

$$\int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \mu(z) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dz \simeq \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \int_{-\Delta z/2}^{+\Delta z/2} \mu(z) dz = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} (\mu_1 + \mu_2) \Delta z \quad (4.4)$$

On peut alors par différence définir une propriété d'excès μ_s :

$$\mu_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} - \mu_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} + \mu_s \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0 \quad (4.5)$$

avec :

$$\mu_s = \int \left[\mu(z) - \frac{1}{2} (\mu_1 + \mu_2) \right] dz \quad (4.6)$$

μ_s est une viscosité de cisaillement de surface et a les dimensions d'une viscosité de volume multipliée par une longueur.

On peut définir les autres paramètres viscoélastiques de surface par des raisonnements similaires. Afin de ne pas avoir des calculs trop lourds, nous allons supposer que le film adsorbé est une surface idéale à deux dimensions pour trouver ces coefficients, en sachant que leur introduction en termes de propriétés d'excès est toujours possible.

4.2.2 Surface 2D idéale

Supposons l'interface plane. Sa symétrie est celle de révolution autour de Oz . Elle correspond à celle des cristaux hexagonaux [33] dont la densité d'énergie élastique est de la forme :

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} k_1 (u_{xx} + u_{yy})^2 + \frac{1}{2} k_2 u_{zz}^2 + k_3 u_{zz} (u_{xx} + u_{yy}) \\ & + \frac{1}{2} k_4 [(u_{xx} - u_{yy})^2 + 4u_{xy}^2] + 2k_5 (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ est un tenseur décrivant les gradients du vecteur déplacement \mathbf{u} . Si l'épaisseur du film d est négligeable devant les distances caractéristiques de variations de \mathbf{u} , on peut négliger les variations de \mathbf{u} avec z et écrire l'énergie par unité de surface :

$$F_s = \frac{1}{2} K (u_{xx} + u_{yy})^2 + 2S (u_{xy}^2 - u_{xx}u_{yy}) - 2\pi (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) \quad (4.8)$$

en posant $K = (k_1 + k_4)d$, $S = k_4d$ et $\pi = -k_5d$. K est appelé module de compression, S est le module de cisaillement et π est la pression de surface. Dans le cas particulier où \mathbf{u} ne dépend que de x , les composantes de la force par unité de surface sur le film $P_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial F_s}{\partial u_{ij}}$ sont : $P_x = K \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$, $P_y = S \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}$, $P_z = -\pi \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$. En l'absence de film, la force qui s'exerce sur le liquide est $P_z = \gamma_0 \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$. En présence de film, la tension superficielle est modifiée, elle devient $\gamma = \gamma_0 - \pi$.

En écrivant l'équation de conservation de la matière dans le film, on peut montrer que le module de compression, appelé aussi élasticité de Gibbs, est relié à la pression de surface par la relation : $K = -\Gamma \frac{\partial |\pi|}{\partial \Gamma}$, où Γ est la concentration de surface.

Introduisons à présent les phénomènes de dissipation visqueuse par l'intermédiaire de la fonction de dissipation. Compte tenu de la symétrie et par unité de surface :

$$\Psi_s = \frac{1}{2} \eta (v_{xx} + v_{yy})^2 + 2\mu_s (v_{xy}^2 - v_{xx}v_{yy}) + 2\chi (v_{xz}^2 + v_{yz}^2) \quad (4.9)$$

avec $v_{ij} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial t}$. η , μ_s , χ sont des viscosités de surface ; η est une viscosité de dilatation, μ_s et χ sont des viscosités de cisaillement. Signalons que beaucoup d'auteurs considèrent que χ est nul.

Nous venons de définir 6 paramètres de viscoélasticité de surface. Notons que lorsque l'interface est courbe, il existe encore deux autres modules élastiques et leurs viscosité associées.

4.3 Tensiomètre à goutte

4.3.1 Description générale

Afin de faire des mesures de tension de surface entre des interfaces liquide-liquide ou air-liquide, le laboratoire dispose d'un tensiomètre commercial, dont le descriptif est représenté sur la figure 4.1.

L'interface air-liquide est créée en formant une goutte de la solution (automatiquement au volume désiré ou manuellement) à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuvette thermostatée contenant l'air, ou en créant une bulle dans la cuvette remplie de solution. On peut indifféremment faire une bulle descendante ou montante en choisissant une seringue ayant respectivement un embout droit ou un embout en forme de crochet.

La goutte (ou la bulle), éclairée par une source lumineuse uniforme, voit son profil projeté par un objectif télécentrique sur une caméra CCD (512*512

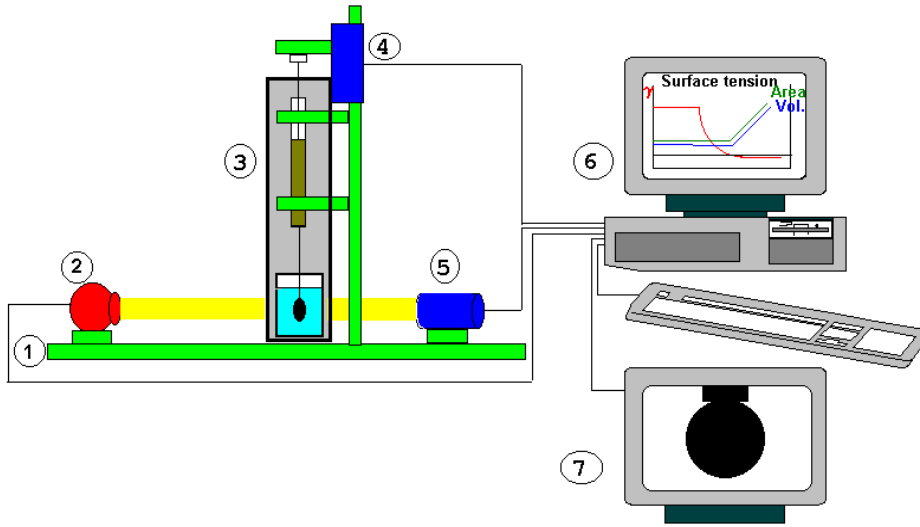


FIG. 4.1: Descriptif du tensiomètre à goutte. 1 - Banc d'optique, 2 - Source lumineuse, 3 - Cellule de mesure thermostatée 4 - Pousse seringue, 5 - Optique et caméra, 6 - Ordinateur, 7 - Ecran de contrôle.

PIXELS) et est numérisée. Le logiciel se charge ensuite de traiter l'image numérisée afin de déterminer à intervalles de temps désirés la tension interfaciale, la surface et le volume de la bulle.

4.3.2 Principe de la mesure

La tension interfaciale entre deux milieux liquide-liquide ou air-liquide peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une goutte ou d'une bulle présentant une symétrie de révolution. Le traitement s'appuie sur les deux équations fondamentales :

- l'équation de Laplace, qui traduit que la différence de pression est proportionnelle à la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant justement la tension interfaciale :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (4.10)$$

- La deuxième équation résulte de l'écriture d'un équilibre des forces au travers de tout plan horizontal :

$$2\pi x\gamma \sin \theta = V (\rho_{int} - \rho_{ext}) g + \pi x^2 p \quad (4.11)$$

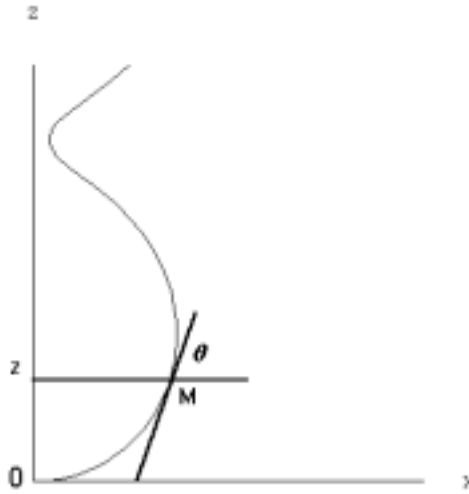


FIG. 4.2: Schéma du profil de la goutte.

où :

ΔP est la variation de pression à travers l'interface, due à la courbure de l'interface,

γ est la tension interfaciale,

R et R' sont les rayons de courbures principaux de l'interface,

x et z sont les coordonnées de M sur le contour de l'image de la goutte, comme indiqué sur la figure 4.2,

θ est l'angle de la tangente en M au contour de l'image de la goutte,

V est le volume de la goutte sous le plan horizontal d'altitude z ,

ρ_{int} et ρ_{ext} sont les masses volumiques des deux fluides à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte,

g est l'accélération de la pesanteur,

p est la pression au niveau du plan.

On se place désormais dans un plan méridien et on appelle "profil" de la goutte la courbe méridienne. On utilise un repère ayant pour origine l'apex, d'axe des x la tangente au profil prise à l'apex et d'axe des z l'axe de révolution (voir figure 4.2). On désigne par b la courbure à l'apex. On remarque que :

- la différence de pression entre l'apex et le plan d'ordonnée z n'est due qu'à la poussée d'Archimède exercée sur le bas de la goutte
- à l'apex les rayons de courbure sont tous égaux à $1/b$
- le rayon R' vaut $x/\sin \theta$

4.4 Mesures de la tension dynamique

4.4.1 Création d'une bulle

Les mesures ont été faites avec des solutions de SDS à 12mM et des solutions mixtes SDS/dodécanol avec une concentration en SDS de 12mM et un rapport de masse $K = \frac{m_{SDS}}{m_{C_{12}OH}} = 500$ (nous avons choisi volontairement une concentration en dodécanol supérieure à celle utilisée dans les expériences de drainage du Chapitre 2 pour s'assurer d'être dans le régime des parois fixes). Les expériences ont été réalisées à la température fixe de 24,9°C. La bulle est créée de façon très rapide puis la mesure de la tension superficielle démarre à l'instant $t = 0$. Les variations de la tension avec le temps observées sont reportées sur la figure 4.3. On peut voir que la courbe correspondant à la solution de SDS atteint très rapidement sa valeur d'équilibre $\gamma_{eq} = 38,8$ mN/m. En revanche, la courbe correspondant à la solution mixte SDS/dodécanol atteint sa valeur d'équilibre (qui est la même que celle de la solution de SDS aux incertitudes près) après un temps très long (environ 100 secondes). Cette courbe peut être décomposée en trois régimes, que nous interprétons de la manière suivante :

- Un premier régime pendant lequel une partie du SDS vient s'adsorber à la surface (pendant les 5 premières secondes) : la concentration en SDS étant beaucoup plus importante que celle en dodécanol, le SDS arrive beaucoup plus rapidement à la surface que le dodécanol.
- Puis, la tension de surface semble stagner légèrement. Ceci indique que le dodécanol empêche le SDS de s'adsorber librement (sinon, l'état d'équilibre serait atteint aussi rapidement que dans le cas de la solution de SDS pure).
- Enfin, la tension superficielle décroît à nouveau pour atteindre sa valeur d'équilibre, cette décroissance correspondant à la compaction de la monocouche mixte.

Nous devons signaler que nous sommes assez surpris de trouver la courbe correspondant à la solution mixte au-dessus de celle correspondant à la solution de SDS. Le plateau de la première courbe devrait se trouver au même niveau que la valeur d'équilibre de la solution de SDS. Ce résultat est pourtant reproductible, que nous fassions l'expérience avec une goutte dans l'air ou avec une bulle dans la solution. Il semble que lorsque le dodécanol arrive à la surface, il ralentit l'adsorption du SDS. Toutefois, le fait important dans cette expérience est que le temps nécessaire pour que la surface atteigne son état d'équilibre est beaucoup plus lent dans le cas de la solution mixte que dans le cas de la solution de SDS.

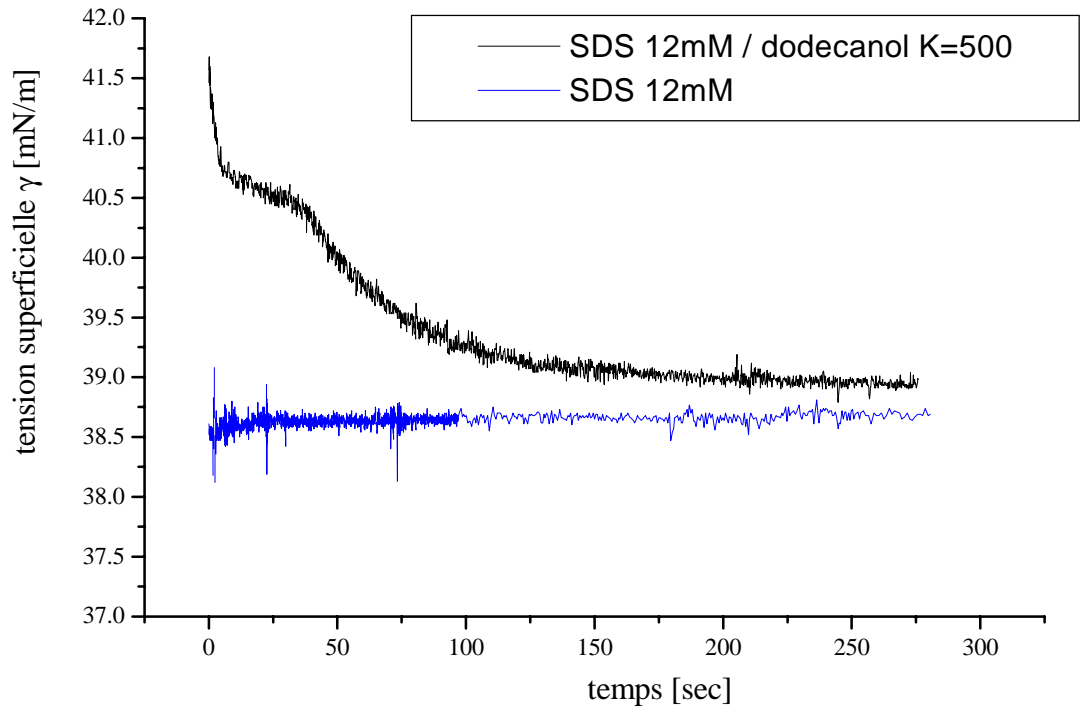


FIG. 4.3: Tension superficielle dynamique à la création de la goutte. La tension atteint très rapidement sa valeur d'équilibre pour la solution de SDS 12mM. En revanche, la tension correspondant à la solution mixte SDS/dodécanol met environ 100 secondes pour atteindre sa valeur d'équilibre.

La tension superficielle de la solution de SDS/dodécanol met environ 100 secondes pour atteindre sa valeur d'équilibre. Ce temps est long lorsqu'on le compare au temps que met un bord de Plateau pour s'écartier lors du passage du front, dans un expérience de drainage forcé (voir l'analyse des résultats au paragraphe 4.5). On peut donc se demander si l'équilibre thermodynamique entre la surface et le volume du bord de Plateau n'est pas rompu lors du passage du front. En fait, dans l'expérience que nous venons de décrire, la création de la goutte est beaucoup plus rapide que le temps mis par un bord de Plateau pour s'élargir (voir paragraphe 4.5), et on part d'une situation où la surface de cette goutte est pratiquement nue, alors que lors du drainage, on fait varier le volume des bords de Plateau déjà recouverts de monocouches de tensioactifs. Si on veut utiliser les résultats des mesures de la tension dynamique pour comprendre ce qui se passe dans un bord de Plateau, il faut donc contrôler la vitesse de croissance de la goutte.

4.4.2 Variations contrôlées du volume de la bulle

On procède de la manière suivante : on crée une goutte d'environ 6,5 μL et on attend que la tension de surface mesurée soit stabilisée. Puis on augmente ou on diminue de façon continue le volume de cette goutte avec une vitesse contrôlée. On est malheureusement assez limité dans la gamme de volume qu'il est possible de parcourir : lorsque la goutte a un volume trop petit, l'effet de l'aiguille sur la géométrie de la bulle n'est plus négligeable et la tension mesurée est surestimée. On est limité dans l'autre sens par le fait que la goutte se détache lorsque son volume devient supérieur à 7,5 μL .

La figure 4.4 correspond à la tension superficielle mesurée pour la solution de SDS 12mM lorsque le volume de la goutte est augmenté ou diminué de 1 μL avec un taux de 1 $\mu\text{L}/\text{sec}$. La figure 4.5 correspond à une expérience pendant laquelle on a augmenté le volume de 1 μL avec un taux de 2 $\mu\text{L}/\text{sec}$ ($t \simeq 210$ sec) puis on l'a diminué avec la même vitesse ($t \simeq 300$ sec), puis le volume a été de nouveau augmenté avec cette fois un taux de 4 $\mu\text{L}/\text{sec}$ ($t \simeq 440$ sec) et finalement a été diminué avec le même taux ($t \simeq 600$ sec). Sur toutes ces expériences, on peut voir que la tension mesurée reste stable, aux incertitudes près.

Ces expériences ont été renouvelées avec la solution mixte SDS/dodécanol. Les mesures de la tension superficielle correspondant aux taux d'augmentation du volume les plus élevées, respectivement 2 $\mu\text{L}/\text{sec}$ et 4 $\mu\text{L}/\text{sec}$, sont reportées sur les figures 4.6 et 4.7. Avec cette solution également, la tension reste à sa valeur d'équilibre tout au long des expériences.

4.5 Analyse des résultats

Il est intéressant de comparer le taux d'augmentation du volume de la goutte avec celui du bord de Plateau dans une expérience de drainage forcé, ainsi que l'augmentation de leurs surfaces.

En partant de l'expression du profil du front présentée dans le Chapitre 1, on peut calculer le temps nécessaire pour que la section du bord de Plateau passe de 20% à 80% de sa valeur maximale. Ce temps est, pour le modèle de Trinity :

$$\Delta t = \arg \tanh \left(\sqrt{0,8} - \sqrt{0,2} \right) t_0 \left(\frac{\phi_0}{\phi_{lmax}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.12)$$

avec $t_0 = \frac{3C_{géo\mu}}{C_{bP}} \sqrt{\frac{1}{\rho g \gamma}}$ et $\phi_0 = \frac{3}{2^{3/2}} \frac{C_{bP}}{l^2} \frac{\gamma}{\rho g}$. ϕ_{lmax} est la fraction liquide contenue dans la mousse après le passage du front.

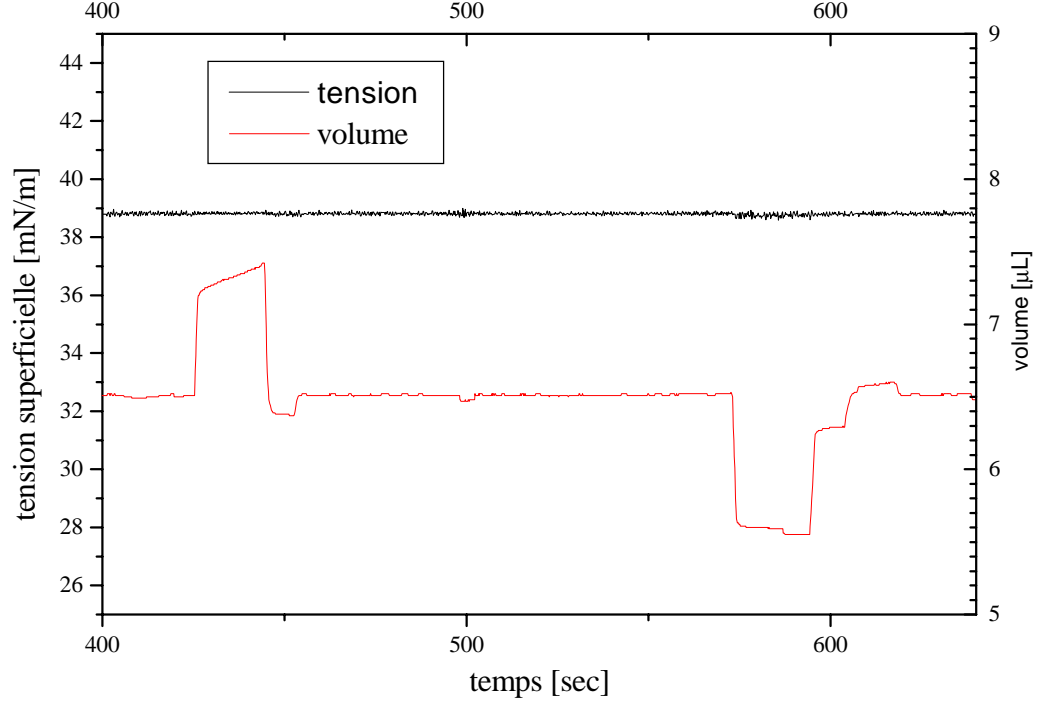


FIG. 4.4: Mesure de la tension superficielle dynamique d'une solution de SDS 12mM. Le volume de la goutte est augmenté ou diminué avec un taux de 1 $\mu\text{L}/\text{sec}$. La tension reste à sa valeur d'équilibre pendant ces variations.

Avec le modèle de Harvard, on obtient :

$$\Delta t = \frac{\mu \delta^{1/2} \gamma}{K (\rho g)^2 l^3 \phi_{lmax}} \ln \left(\frac{1/\sqrt{0,2} - 1}{1/\sqrt{0,8} - 1} \right) \quad (4.13)$$

Calculons la valeur typique de ce temps : pour $\phi_{lmax} = 10\%$ et $l = 1 \text{ mm}$, $\gamma \simeq 40 \text{ mN/m}$, $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 10^{-3} \text{ Pa.s}$, $K = 2,3 \cdot 10^{-3}$, $\delta = 0,171$, on obtient avec le modèle de Trinity : $\Delta t \simeq 400 \text{ ms}$ et avec le modèle de Harvard : $\Delta t \simeq 1,6 \text{ s}$. Pour une valeur plus petite de la fraction liquide après le passage du front (i.e. pour un débit plus faible), ces temps se rapprochent : avec $\phi_{lmax} = 1\%$, on obtient $\Delta t \simeq 13 \text{ s}$ pour le modèle de Trinity et $\Delta t \simeq 16 \text{ s}$ pour le modèle de Harvard.

Le volume d'un bord de Plateau $V_{bP} = C_{bP} r^2 l$ est relié à la fraction liquide, d'après les résultats présentés au Chapitre 1, par la relation (en négligeant la contribution des films et des noeuds) : $\phi_l = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{V_{bP}}{l^3}$, et sa surface latérale $S_{bP} = \pi r l$ est donc reliée par $S_{bP} \simeq 7,63 l^2 \sqrt{\phi_l}$.

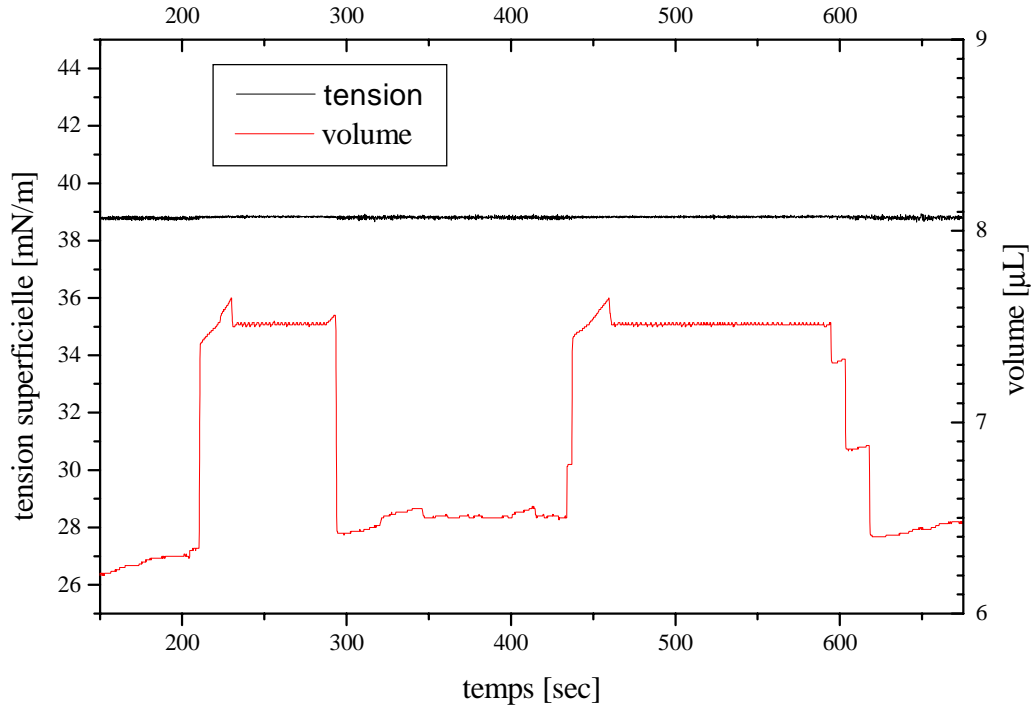


FIG. 4.5: Mesure de la tension superficielle dynamique d'une solution de SDS 12mM. Le volume de la goutte est augmenté ou diminué de $1 \mu\text{L}$ avec un taux de $2 \mu\text{L}/\text{sec}$ ($t \simeq 210 \text{ sec}$ et $t \simeq 300 \text{ sec}$), puis avec un taux de $4 \mu\text{L}/\text{sec}$ ($t \simeq 440 \text{ sec}$ et $t \simeq 600 \text{ sec}$). Aucune variation de la tension de surface n'est détectée au cours de l'expérience.

Ainsi, pour des bulles millimétriques et $\phi_{lmax} = 1\%$, le volume du bord de Plateau passe de $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{L}$ à $8 \cdot 10^{-3} \mu\text{L}$ et sa surface passe de $0,34 \text{ mm}^2$ à $0,68 \text{ mm}^2$ en environ 15 secondes. Pour $\phi_{lmax} = 10\%$, son volume passe de $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{L}$ à $8 \cdot 10^{-2} \mu\text{L}$ et sa surface passe de $1,08 \text{ mm}^2$ à $2,16 \text{ mm}^2$ en environ 1 seconde.

La vitesse d'augmentation du volume et de la surface d'un bord de Plateau dans une expérience de drainage forcé est donc toujours plus petite que les vitesses de croissance des gouttes dans nos expériences. Comme nous n'avons pas observé de variation de la tension superficielle lors des variations du volume de la goutte, que ce soit avec la solution de SDS ou la solution mixte de SDS/dodécanol, on peut en conclure que lors de l'expérience de drainage forcé d'une mousse, la répartition des molécules en volume et en surface est celle qu'il y aurait en régime stationnaire, c'est-à-dire si le rayon de courbure du bord de Plateau ne variait pas au cours du temps. En par-

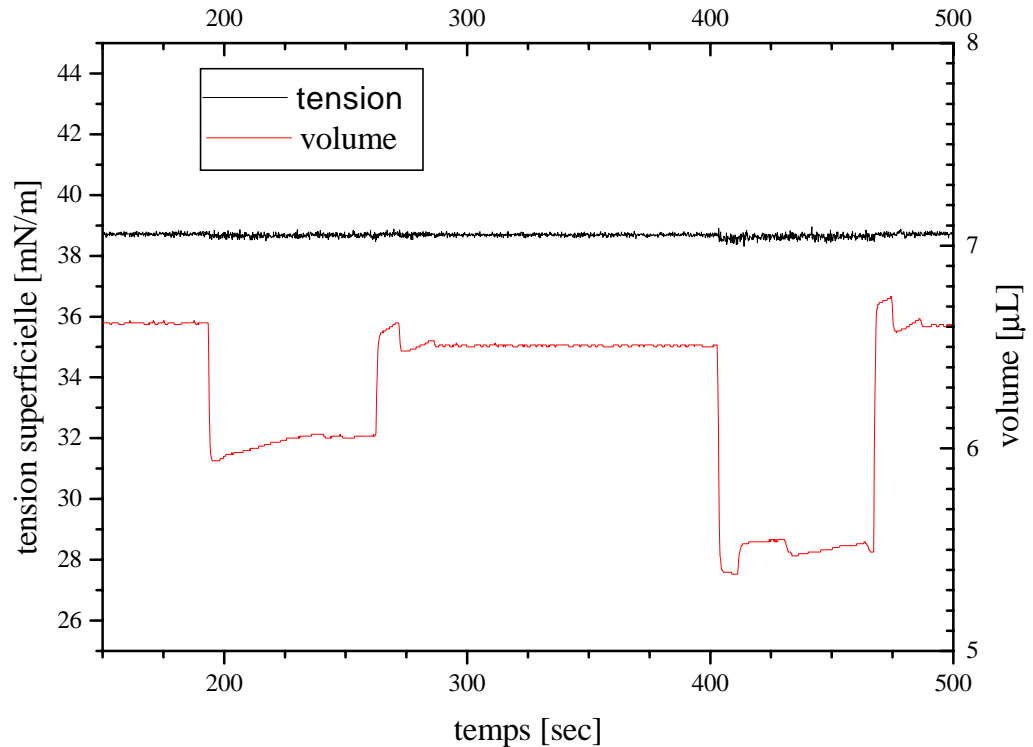


FIG. 4.6: Mesure de la tension superficielle dynamique d'une solution mixte SDS/dodécaneol avec $C_{SDS} = 12\text{mM}$ et un rapport de masse $K = \frac{m_{SDS}}{m_{C_{12}OH}} = 500$. Le volume de la goutte est augmenté ou diminué de $0,5 \mu\text{L}$ puis de $1 \mu\text{L}$ avec un taux de $2 \mu\text{L}/\text{sec}$. La tension reste toujours à sa valeur d'équilibre.

ticulier, on peut considérer que le volume et la surface sont *localement* en équilibre thermodynamique. Localement, car contrairement à ce qui se passe dans l'expérience de la goutte, il existe un écoulement longitudinal dans le bord de Plateau, ce qui entraîne un gradient des concentrations de volume et de surface.

Comme la variation du volume d'un bord de Plateau dans une expérience de drainage libre est encore plus lente que dans une expérience de drainage forcé, ce résultat est *a fortiori* vrai pour le drainage libre.

4.6 Conclusion

Nous avons montré que les phénomènes de diffusion des molécules vers la surface et d'adsorption/désorption étaient beaucoup plus rapides que la

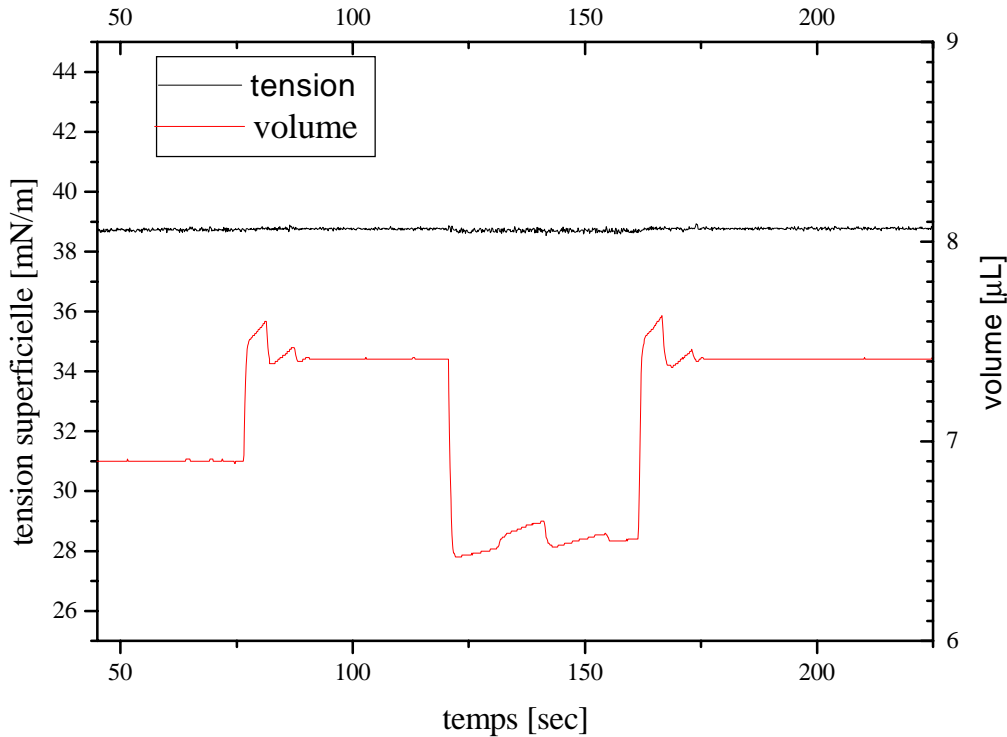


FIG. 4.7: Mesure de la tension superficielle dynamique d'une solution mixte SDS/dodécanol avec $C_{SDS} = 12\text{mM}$ et un rapport de masse $K = \frac{m_{SDS}}{m_{C_{12}OH}} = 500$. Le volume de la goutte est augmenté ou diminué d'environ $1 \mu\text{L}$ avec un taux de $4 \mu\text{L}/\text{sec}$. Aucune variation de la tension par rapport à sa valeur d'équilibre n'est détectée.

vitesse à laquelle la section du bord de Plateau varie dans une expérience de drainage, avec la solution de SDS comme avec la solution mixte SDS/dodécanol. Ces expériences nous permettent d'exclure un phénomène de déséquilibre entre le volume et la surface pour expliquer la transition de régime observée dans les expériences de drainage.

Ce résultat peut sembler contradictoire avec notre modèle théorique du drainage présenté au Chapitre 5, où les gradients de la tension de surface sont prépondérants. Il n'en est rien ; nous avons montré avec l'expérience de la goutte que la surface était globalement en équilibre avec le volume, mais des variations locales de la concentration de surface peuvent exister. En outre, il y a un écoulement longitudinal dans un bord de Plateau, phénomène qui n'existe pas dans l'expérience de la goutte. C'est ce phénomène qui entraîne

un gradient de la concentration de surface.

Chapitre 5

Approche théorique de l'influence de la rhéologie de surface sur le drainage

Sommaire

5.1	Introduction	101
5.2	Equations maîtresses	102
5.2.1	Expression de la vitesse	102
5.2.2	Conservation de la masse	104
5.2.3	Equation de conservation des tensioactifs en volume	104
5.2.4	Equation de conservation des tensioactifs en surface	105
5.2.5	Equilibre des forces	105
5.3	Equation du drainage	107
5.3.1	Cas d'une monocouche insoluble	108
5.3.2	Cas d'une monocouche soluble	111
5.4	Solutions de l'équation du drainage	114
5.4.1	Profil statique - équilibre	116
5.4.2	Profil stationnaire - régime permanent	116
5.4.3	Profil soliton	117
5.5	Analyse critique des hypothèses	118
5.6	Conclusion	120

5.1 Introduction

Nous avons vu au premier chapitre les deux modèles théoriques existants du drainage d'une mousse aqueuse. Ces deux modèles correspondent aux

deux cas limites où la surface des bords de Plateau est complètement rigide ou complètement mobile, et ne font pas intervenir de façon explicite les paramètres de viscoélasticité de surface. Nous présentons ici un calcul du drainage qui fait intervenir ces paramètres. Dans ce calcul, on néglige la contribution des films et des noeuds au drainage. L'équation du drainage que nous obtenons est une combinaison linéaire des deux équations du drainage établies dans les deux modèles, et le paramètre qui pondère ces deux équations dépend explicitement des paramètres de surface et fait également intervenir la taille des bulles. Notons que les termes de l'équation qui correspondent à l'équation du modèle de Harvard sont dûs aux propriétés viscoélastiques de la surface des bords de Plateau, et non à la dissipation dans les noeuds.

Le travail exposé dans ce chapitre a donné lieu à une publication [8].

5.2 Equations maîtresses

Nous commençons le calcul en simplifiant la géométrie du problème : on considère que les canaux ont une forme cylindrique (nous reviendrons sur la vraie géométrie du bord de Plateau au paragraphe 5.4). On appelle z' la coordonnée le long de l'axe du canal incliné d'un angle θ par rapport à l'axe vertical z , et on appelle $r_{bP}(z', t)$ le rayon du canal à la hauteur z' et à l'instant t . On utilise les coordonnées cylindriques (r, φ, z') comme indiqué sur la figure 5.1.

5.2.1 Expression de la vitesse

On considère que le liquide est un fluide newtonien incompressible et isotrope. L'expression de la vitesse dans un canal $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ est alors donné par l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} \quad (5.1)$$

où ρ est la masse volumique du fluide, μ la viscosité de cisaillement de volume et p la pression à l'intérieur du canal.

Faisons les hypothèses suivantes :

- (i) les termes inertiels sont négligeables (le nombre de Reynolds correspondant à l'écoulement dans un tel canal est petit).
- (ii) la force de gravité est trop faible pour affecter la symétrie de révolution, de telle façon que l'équation (5.1) est indépendante de la coordonnée φ . Avec cette approximation, la surface n'est pas cisailée latéralement.

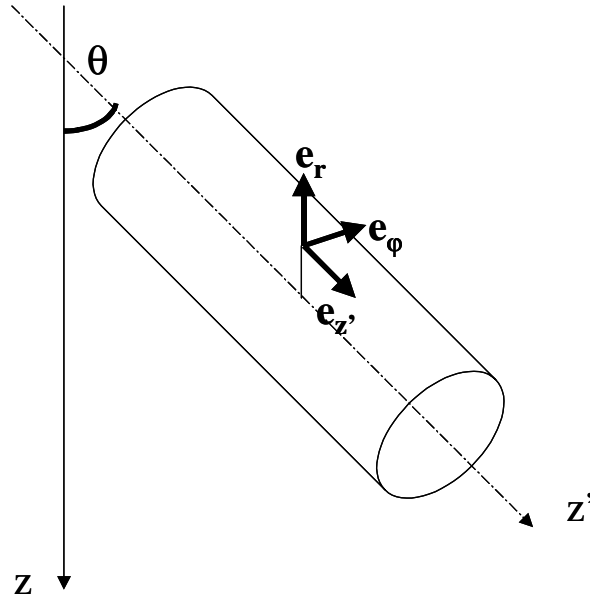


FIG. 5.1: Modélisation d'un bord de Plateau par un canal cylindrique. La courbure de sa surface est de sens opposé à celle de la surface d'un vrai bord de Plateau.

Dans le cas de la vraie géométrie d'un bord de Plateau, le système dépend de la coordonnée φ même en l'absence de gravité. Nous reviendrons sur ce problème au paragraphe 5.4.

- (iii) l'approximation de la lubrification est applicable : l'écoulement est orienté selon l'axe z' ($\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v(r, z', t)\mathbf{e}_{z'}$) et la variation de la vitesse avec la coordonnée normale r est beaucoup plus grande que la variation avec la coordonnée longitudinale z' ($\partial_r v \gg \partial_{z'} v$). Notons que cette approximation suppose que la variation du rayon avec la coordonnée axiale est petite : $\frac{\partial r_{bP}}{\partial z'} \ll 1$.

Appelons $U(z', t)$ la vitesse sur la surface du canal et posons :

$$P = p - \rho g \cos \theta z' \quad (5.2)$$

(P ne dépend que de la coordonnée axiale et du temps $P(\mathbf{r}, t) = P(z', t)$). Avec les hypothèses ci-dessus, la solution de l'équation (5.1) s'écrit :

$$v(r, z', t) = \frac{1}{4\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} (r^2 - r_{bP}^2(z', t)) + U(z', t) \quad (5.3)$$

Il est intéressant de noter qu'à une valeur donnée de z' , le profil de la vitesse peut être vu comme la superposition d'un profil de Poiseuille avec un profil bouchon.

5.2.2 Conservation de la masse

En considérant que le liquide est incompressible et en introduisant la vitesse moyenne $\bar{v}(z', t)$ à travers la section du canal $A(z', t)$:

$$\bar{v}(z', t) = \frac{1}{A(z', t)} \iint_{A(z', t)} v(r, z', t) r dr d\varphi \quad (5.4)$$

l'équation de la conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial (A\bar{v})}{\partial z'} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad (5.5)$$

Or l'expression de \bar{v} est :

$$\bar{v}(z', t) = -\frac{r_{bP}^2}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} + U(z', t) \quad (5.6)$$

En substituant cette expression dans l'Eq. (5.5), il vient :

$$\frac{\partial r_{bP}^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z'} \left(-\frac{r_{bP}^4}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} + r_{bP}^2 U \right) = 0 \quad (5.7)$$

5.2.3 Equation de conservation des tensioactifs en volume

Bien que la densité du liquide soit constante, la concentration en volume C des tensioactifs peut varier. L'équation de conservation en volume des tensioactifs s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{div} \mathbf{j}_c = 0 \quad (5.8)$$

avec :

$$\mathbf{j}_c = C\mathbf{v} - D\nabla C \quad (5.9)$$

\mathbf{j}_c est le flux de tensioactifs en volume et D est le coefficient de diffusion de volume. On suppose que la gravité n'affecte pas la symétrie de révolution, de telle manière que $C(\mathbf{r}, t)$ est indépendant de la coordonnée φ , et l'Eq. (5.8) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (Cv)}{\partial z'} - \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.10)$$

5.2.4 Equation de conservation des tensioactifs en surface

Une équation de continuité pour la concentration de tensioactifs en surface sur la surface entière de la mousse devrait être écrite. Contrairement à ce qui se passe pour le volume, l'aire des films n'est pas négligeable par rapport à l'aire des canaux. Cependant, puisque l'épaisseur des films est très petite en comparaison du rayon des canaux, on peut supposer que la vitesse de drainage à l'intérieur des films est petite aussi. Ainsi la surface des films sera peu entraînée par l'écoulement en volume, et on peut restreindre l'équation de continuité à la surface des canaux.

On peut de plus faire l'hypothèse suivante : quand le volume d'un canal augmente, sa surface augmente aussi et une part de la surface des films adjacents devient une part de la surface du canal. Les films agissent comme des réservoirs de tensioactifs et réduisent les variations de la concentration sur la surface du canal.

La surface d'un canal est faite avec les surfaces de trois bulles adjacentes. Puisque l'écoulement se fait selon l'axe du canal et puisque la loi de conservation est une loi locale indépendante de la coordonnée φ , ces trois surfaces peuvent être connectées en une seule surface cylindrique.

Appelons $\Gamma(r, z', t)$ la concentration en surface de tensioactifs. Si on suppose que le transport de tensioactifs entre le volume et la surface est contrôlé par la diffusion plutôt que l'adsorption, l'équation de la conservation de la masse sur la surface s'écrit :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \text{div}_s \mathbf{j}_s + D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} = 0 \quad (5.11)$$

avec :

$$\mathbf{j}_s = \Gamma U \mathbf{e}_{z'} - D_s \nabla_s \Gamma \quad (5.12)$$

\mathbf{j}_s est le flux de tensioactifs sur la surface, D_s est le coefficient de diffusion de surface et ∇_s est le gradient de surface à deux dimensions.

Puisqu'on suppose que la gravité n'affecte pas la symétrie de révolution, on a :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial(\Gamma U)}{\partial z'} - D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} \quad (5.13)$$

5.2.5 Equilibre des forces

Avant d'exprimer l'équilibre des forces sur la surface du canal, faisons les hypothèses suivantes :

- (i) la pression est la même dans chacune des bulles et égale à p_0 .
- (ii) la force de cisaillement exercée par le gaz sur la surface est négligeable.
- (iii) le liquide est incompressible.
- (iv) la masse de l'interface est suffisamment faible pour que nous puissions négliger les termes inertiels ainsi que la force de gravité agissant sur l'interface [55].
- (v) la viscosité transverse de surface est petite comparée à la viscosité de cisaillement de surface μ_s et à la viscosité de dilatation de surface κ [20].

Avec ces hypothèses, l'équation d'équilibre des forces sur la surface, projetée sur les 3 axes du système de coordonnées cylindriques, donne [55] :

$$f_{\varphi}^{s(fluid)} - f_{\varphi}^{s(gas)} = 0 \quad (5.14)$$

$$f_{z'}^{s(fluid)} - f_{z'}^{s(gas)} = -\frac{\partial\gamma}{\partial z'} - (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \quad (5.15)$$

et :

$$f_r^{s(fluid)} - f_r^{s(gas)} = \frac{\gamma}{r_{bP}(z', t)} - \frac{(\mu_s - \kappa)}{r_{bP}(z', t)} \frac{\partial U}{\partial z'} \quad (5.16)$$

où $f_i^{s(fluid)}$ et $f_i^{s(gas)}$ sont respectivement les forces exercées selon le vecteur unitaire \mathbf{e}_i par le liquide et le gaz sur un élément de la surface.

Notons que notre définition de la viscosité de dilatation κ correspond à celle donnée par Scriven [55], égale à la moitié de celle définie par Boussinesq [5]. Les tenseurs des contraintes dans le liquide et le gaz (en coordonnées cylindriques) sont :

$$[\sigma^{fluid}] = \begin{bmatrix} -p & 0 & \mu \frac{\partial v}{\partial r} \\ 0 & -p & 0 \\ \mu \frac{\partial v}{\partial r} & 0 & -p + 2\mu \frac{\partial v}{\partial z'} \end{bmatrix}$$

$$[\sigma^{gas}] = -p_0 [\mathbb{I}_{\neq}]$$

(où $[\mathbb{I}_{\neq}]$ est le tenseur unitaire de rang 2).

Puisque les forces agissant sur l'élément de surface sont données par : $f_i^{s(fluid)} = [\sigma^{fluid}] \cdot (-\mathbf{e}_r)$ et $f_i^{s(gas)} = [\sigma^{gas}] \cdot (\mathbf{e}_r)$, les Eqs. (5.15) et (5.16) deviennent :

$$\mu \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} = \frac{\partial \gamma}{\partial z'} + (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \quad (5.17)$$

$$p - p_0 = \frac{\gamma}{r_{bP}(z', t)} - \frac{(\mu_s - \kappa)}{r_{bP}(z', t)} \frac{\partial U}{\partial z'} \quad (5.18)$$

La viscosité de cisaillement apparaît dans les équations ci-dessus car l'écoulement de surface induit une combinaison de dilatation et de cisaillement. En substituant l'Eq. (5.3) dans l'Eq. (5.17), il vient :

$$\frac{r_{bP}}{2} \frac{\partial P}{\partial z'} = \frac{\partial \gamma}{\partial z'} + (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \quad (5.19)$$

5.3 Equation du drainage

Les équations maîtresses sont les équations (5.3), (5.7), (5.10), (5.13), (5.18) et (5.19). Afin d'obtenir l'équation d'évolution du rayon $r_{bP}(z', t)$, nous allons faire les hypothèses suivantes :

- (i) On suppose que l'hypothèse du régime quasi-stationnaire est valable, i.e. toutes les variables dépendent implicitement du temps à travers le rayon du canal $r_{bP}(z', t)$.
- (ii) Les déviations de la concentration de surface par rapport à l'équilibre sont faibles (cela est en partie justifiée par le fait que la surface des films agissent comme des réservoirs de tensioactifs) : $\Gamma = \Gamma_{eq} + \delta\Gamma$ avec $\delta\Gamma \ll \Gamma_{eq}$. En conséquence, $\gamma = \gamma_{eq} + \delta\gamma$ avec $\delta\gamma = \varepsilon \delta\Gamma / \Gamma_{eq} \ll \gamma_{eq}$, et :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z'} = \frac{d\gamma}{d\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial z'} \simeq \left(\frac{d\gamma}{d\Gamma} \right)_{eq} \frac{\partial \Gamma}{\partial z'} \quad (5.20)$$

On introduit l'élasticité de Gibbs de surface :

$$\varepsilon = -\Gamma \left(\frac{d\gamma}{d\Gamma} \right) \simeq -\Gamma_{eq} \left(\frac{d\gamma}{d\Gamma} \right)_{eq} \quad (5.21)$$

L'équation (5.19) devient alors :

$$-\frac{\varepsilon}{\Gamma_{eq}} \frac{\partial \Gamma}{\partial z'} + (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} = \frac{r_{bP}}{2} \frac{\partial P}{\partial z'} \quad (5.22)$$

5.3.1 Cas d'une monocouche insoluble

Intéressons nous d'abord au cas où la solubilité des tensioactifs dans l'eau est très faible. Cela revient à poser $D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} = 0$ dans l'Eq. (5.13). De plus, avec l'hypothèse de régime quasi-stationnaire, on peut négliger le terme $\frac{\partial \Gamma}{\partial t}$, et l'Eq. (5.13) se simplifie en :

$$\frac{\partial}{\partial z'} (\Gamma U) - D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.23)$$

qui donne, après intégration :

$$U(z', t) = \frac{D_s}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial z'} + K_0 \quad (5.24)$$

soit, puisque $\Gamma \simeq \Gamma_{eq}$:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial z'} = \frac{\Gamma_{eq}}{D_s} (U(z', t) - K_0) \quad (5.25)$$

K_0 est une constante d'intégration qui peut être déterminée par le raisonnement suivant : En bas de la colonne (supposée très longue), le liquide dans la mousse est en équilibre avec la solution contenue dans le réservoir. La vitesse de surface (ainsi que celle de volume) doit donc tendre vers 0 en bas de la colonne. Le gradient de la concentration de surface doit également s'annuler (la tension de surface étant égale à sa valeur d'équilibre), et par conséquent $K_0 = 0$. L'équation ci-dessus devient :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial z'} = \frac{\Gamma_{eq}}{D_s} U(z', t) \quad (5.26)$$

ce qui signifie physiquement que la vitesse de surface est nulle lorsque la concentration de surface est constante. En substituant l'Eq. (5.26) dans l'Eq. (5.22), on obtient l'équation différentielle de la vitesse de surface :

$$-\frac{\varepsilon}{(\mu_s + \kappa) D_s} U(z', t) + \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} = \frac{r_{bP}}{2(\mu_s + \kappa)} \frac{\partial P}{\partial z'} \quad (5.27)$$

Or, $\frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \sim \frac{U}{l^2}$ où l est la longueur du canal. Typiquement $l \sim 10^{-3} \text{m}$, $\varepsilon \sim 10 \text{mN/m}$, $D_s \sim 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, et $\mu_s \sim \kappa \lesssim 10^{-6} \text{kg/s}$, donc $\frac{\varepsilon}{(\mu_s + \kappa) D_s} \gtrsim 10^{15}$ et :

$$\frac{\varepsilon}{(\mu_s + \kappa) D_s} U(z', t) \gg \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} \quad (5.28)$$

L'expression de la vitesse de surface est donc :

$$U(z', t) = -\frac{D_s}{2\varepsilon} r_{bP} \frac{\partial P}{\partial z'} \quad (5.29)$$

Le rapport entre les termes $p - p_0$ et $\frac{(\mu_s - \kappa)}{r_{bP}(z', t)} \frac{\partial U}{\partial z'}$ dans l'Eq.(5.18) vaut $\frac{\varepsilon l^2}{(\mu_s + \kappa) D_s}$, si bien que le second terme dans le membre de droite de l'équation peut être négligé. On obtient :

$$p - p_0 = \frac{\gamma}{r_{bP}(z', t)} \quad (5.30)$$

qui est simplement l'équation de Laplace. L'Eq. (5.2) s'écrit alors :

$$P = p_0 + \frac{\gamma}{r_{bP}(z', t)} - \rho g \cos \theta z' \quad (5.31)$$

En substituant l'Eq. (5.29) dans l'Eq. (5.7), on obtient :

$$\frac{\partial r_{bP}^2}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{r_{bP}^4}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} + \frac{D_s r_{bP}^3}{2\varepsilon} \frac{\partial P}{\partial z'} \right) = 0 \quad (5.32)$$

et d'après l'Eq. (5.31) :

$$\frac{\partial P}{\partial z'} = \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{\gamma}{r_{bP}(z', t)} \right) - \rho g \cos \theta \quad (5.33)$$

Les déviations de la tension de surface par rapport à l'équilibre étant petites, l'Eq. (5.33) se simplifie en :

$$\frac{\partial P}{\partial z'} = \gamma_{eq} \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{1}{r_{bP}(z', t)} \right) - \rho g \cos \theta \quad (5.34)$$

Finalement, en substituant l'Eq. (5.34) dans l'Eq. (5.32), il vient :

$$\frac{\partial r_{bP}^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z'} \left[\frac{1}{8\mu} \left(\gamma_{eq} r_{bP}^2 \frac{\partial r_{bP}}{\partial z'} + r_{bP}^4 \rho g \cos \theta \right) + \frac{D_s}{2\varepsilon} \left(\gamma_{eq} r_{bP} \frac{\partial r_{bP}}{\partial z'} + r_{bP}^3 \rho g \cos \theta \right) \right] = 0 \quad (5.35)$$

Ceci est l'équation d'évolution du rayon $r_{bP}(z', t)$ d'un canal faisant un angle θ par rapport à l'axe vertical. Cette équation semble indépendante des viscosités de surface. La dépendance est en fait cachée dans le coefficient de diffusion de surface D_s , dont la variation dépend probablement de celles des viscosités de surface.

Avec une bonne approximation, on peut supposer que les canaux dans une mousse sont orientés de façon aléatoire. L'équation du drainage de la mousse est obtenue en moyennant l'Eq. (5.35) sur toutes les orientations. On remplace la coordonnée z' par la coordonnée verticale $z = z' \cos \theta$. Ainsi : $\frac{\partial}{\partial z'} \equiv \cos \theta \frac{\partial}{\partial z}$. Puisque $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$, il vient :

$$\frac{\partial r_{bP}^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{24\mu} \left(\gamma_{eq} r_{bP}^2 \frac{\partial r_{bP}}{\partial z} + \rho g r_{bP}^4 \right) + \frac{D_s}{6\varepsilon} \left(\gamma_{eq} r_{bP} \frac{\partial r_{bP}}{\partial z} + \rho g r_{bP}^3 \right) \right] = 0 \quad (5.36)$$

Si on introduit la section du canal $A(z, t)$ plutôt que son rayon, l'équation du drainage devient :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{24\mu} \left(\frac{\gamma \sqrt{A}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\pi} A^2 \right) + \frac{D_s}{6\varepsilon} \left(\frac{\gamma}{2} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{3}{2}} \right) \right] = 0 \quad (5.37)$$

L'équation 5.37 est l'équation du drainage lorsque les canaux ont une géométrie cylindrique. Puisque la fraction liquide ϕ_l est proportionnelle à la section des canaux (on néglige la contribution des noeuds et des films), cette équation décrit l'évolution de la fraction liquide dans l'espace et le temps.

Ce qui est intéressant à noter, c'est que cette équation est une combinaison linéaire de l'équation du modèle de Trinity avec l'équation du modèle de Harvard lorsque ces modèles sont appliqués au cas de canaux cylindriques (la courbure d'un cylindre est du signe opposé à celui de la surface d'un bord de Plateau, ce qui explique pourquoi les termes contenant la tension de surface γ sont du signe opposé par rapport aux équations dans le cas d'un bord de Plateau).

Lorsque $M = \frac{\mu D_s}{\varepsilon r_{bP}} \ll 1$, l'équation se simplifie en :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{24\mu} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\gamma_{eq} \sqrt{A}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\pi} A^2 \right) = 0 \quad (5.38)$$

ce qui correspond à l'équation du modèle de Trinity.

Lorsque $M \gg 1$, l'équation (5.37) se simplifie en :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{D_s}{6\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\gamma_{eq}}{2} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{3}{2}} \right) = 0 \quad (5.39)$$

ce qui correspond à l'équation du modèle de Harvard. Cependant, le deuxième terme de cette équation correspond à la dissipation à la surface des canaux, et non à la dissipation dans les noeuds comme c'est le cas dans le modèle de Harvard.

Si la dissipation est également présente dans les noeuds, il faut aussi en tenir compte. Nous avons vu au Chapitre 1 que pour cela Stone *et al.* introduisaient une perméabilité $k(\phi_l)$ de la mousse par analogie avec les milieux poreux. L'expression de cette perméabilité a pour forme :

$$k(\phi) = \left(\frac{K_n}{\phi_l^{1/2}} + \frac{K_{\perp c}}{\phi_l} + K_{\parallel c} \right)^{-1} \quad (5.40)$$

où K_n , $K_{\perp c}$, $K_{\parallel c}$ sont liés respectivement à la dissipation dans les noeuds, la dissipation transverse dans les canaux et la dissipation longitudinale dans les canaux. En introduisant cette expression dans l'équation de Darcy :

$$\mathbf{v} = -\frac{k(\phi)}{\mu} \nabla P \quad (5.41)$$

(où P est défini par l'Eq.(5.2)) ils obtiennent l'équation du drainage[29][30]. Puisque $k(\phi)$ n'est pas la somme directe des contributions des canaux et des noeuds, la contribution des noeuds à l'équation du drainage que nous avons obtenue ne peut être la simple addition d'un nouveau terme.

Si on ne tient pas compte de la dissipation dans les noeuds, $M = \frac{\mu D_s}{\varepsilon r_{bP}}$ est le paramètre de contrôle décrivant les poids respectifs de la dissipation dans le volume et à la surface. Ce paramètre est différent de celui introduit par Kraynik $M_K = \frac{\mu r_{bP}}{\mu_s}$ qui fait explicitement intervenir la viscosité de surface de cisaillement. Dans notre calcul nous avons supposé que la vitesse de surface était indépendante de la coordonnée φ , du fait de la symétrie de révolution du canal, et donc l'écoulement ne produit pas de cisaillement pur dans la monocouche (la surface est tout de même cisailée car l'écoulement n'est pas non plus un mouvement de dilatation pure). Par ailleurs, Kraynik [32] ainsi que Leonard et Lemlich [38] ne tiennent pas compte du gradient de la tension de surface considéré dans notre calcul.

Évaluons maintenant la valeur de M : avec $\varepsilon \sim 10\text{mN/m}$, $D_s \sim 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ [59][14] $\mu \sim 10^{-3}\text{Pa.s}$, $r_{bP} \sim 0.1\text{mm}$ (ce qui correspond à des bulles de taille millimétrique et une fraction liquide de l'ordre de 1%), on obtient : $M \sim 10^{-8}$. Par conséquent, pour des tensioactifs très peu solubles, l'écoulement est toujours de type Poiseuille et le drainage suit le modèle de Trinity (tant que la dissipation dans les noeuds est négligeable).

5.3.2 Cas d'une monocouche soluble

Nous nous intéressons maintenant à établir l'équation du drainage dans le cas où la monocouche est soluble dans la phase liquide. Dans notre étude nous incluons à la fois les courants de diffusion et de convection des tensioactifs.

Les hypothèses sont les mêmes que dans le cas de la monocouche insoluble, i.e. on suppose que toutes les variables dépendent implicitement du temps à travers le rayon du canal $r_{bP}(z', t)$ et que les déviations des concentrations de surface et de volume par rapport à l'équilibre sont petites :

$$\Gamma = \Gamma_{eq} + \delta\Gamma \text{ avec } \delta\Gamma \ll \Gamma_{eq} \text{ et donc : } \gamma = \gamma_{eq} + \delta\gamma \text{ avec } \delta\gamma = \varepsilon\delta\Gamma/\Gamma_{eq} \ll \gamma_{eq}.$$

On définit la concentration moyenne $\bar{C}(z', t)$:

$$\bar{C}(z', t) = \frac{1}{A(z', t)} \iint_{A(z', t)} C(r, z', t) r dr d\varphi \quad (5.42)$$

On suppose également que : $\bar{C} = C_{eq} + \delta\bar{C}$ avec $\delta\bar{C} \ll C_{eq}$. Avec ces hypothèses, les Eqs. (5.10) et (5.13) se simplifient en :

$$C_{eq} \frac{\partial v}{\partial z'} - \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.43)$$

$$\Gamma_{eq} \frac{\partial U}{\partial z'} - D_s \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} \quad (5.44)$$

Par intégration de l'Eq. (5.43), on obtient :

$$\int_0^{r_{bP}(z', t)} \left(C_{eq} \frac{\partial v}{\partial z'} - D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \right) r dr = D r_{bP} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} \quad (5.45)$$

et par conséquent :

$$\int_0^{r_{bP}(z', t)} \left(C_{eq} \frac{\partial v}{\partial z'} - D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \right) r dr + \Gamma_{eq} r_{bP} \frac{\partial U}{\partial z'} - D_s r_{bP} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.46)$$

Dans la limite de l'hypothèse de lubrification, $\frac{\partial v}{\partial z'}$ et $\frac{\partial^2 C}{\partial z'^2}$ peuvent être calculés à $r_{bP}(z', t)$ fixé, (i.e en considérant que $\frac{\partial r_{bP}}{\partial z'} = 0$) . L'équation ci-dessus se simplifie en (puisque $\frac{\partial v}{\partial z'} = \frac{\partial U}{\partial z'}$) :

$$C_{eq} \frac{r_{bP}^2}{2} \frac{\partial U}{\partial z'} - D \frac{r_{bP}^2}{2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z'^2} + \Gamma_{eq} r_{bP} \frac{\partial U}{\partial z'} - D_s r_{bP} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.47)$$

En supposant que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont suffisamment rapides pour que l'interface et le volume soient en équilibre local, on peut relier la concentration moyenne de volume et la concentration de surface par une équation d'état (par exemple : Langmuir, Frumkin, etc.[41]) de la forme :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial z'} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Gamma}{\partial z'} \quad (5.48)$$

avec $\beta = \left(\frac{d\Gamma}{dC}\right)_{eq}$. En substituant cette expression de $\frac{\partial \bar{C}}{\partial z'}$ dans l'Eq. (5.47), on obtient finalement :

$$\left(\Gamma_{eq} + C_{eq} \frac{r_{bP}}{2}\right) \frac{\partial U}{\partial z'} - \left(D_s + D \frac{r_{bP}}{2\beta}\right) \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.49)$$

En prenant l'équation d'état de Langmuir, $\beta = \frac{C_a \Gamma_{eq}}{C_{eq}^2}$ où C_a est la concentration de Szykowski. Typiquement, $\Gamma_{eq} \sim 10^{-6} \text{ kg/m}^2$, $C_{eq} \sim 1 \text{ kg/m}^3$, $C_a \sim 10^{-1} \text{ kg/m}^3$, $\beta \sim 10^{-7} \text{ m}$, $D_s \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $r_{bP} \gtrsim 10^{-4} \text{ m}$, donc $C_{eq} \frac{r_{bP}}{2} \gg \Gamma_{eq}$ et $D \frac{r_{bP}}{2\beta} \gg D_s$. L'équation précédente se simplifie alors en :

$$C_{eq} \frac{\partial U}{\partial z'} - \frac{D}{\beta} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z'^2} = 0 \quad (5.50)$$

L'équation (5.50) est formellement équivalente à l'équation (5.23) établie pour une monocouche insoluble, où Γ_{eq} et D_s sont remplacés respectivement par βC_{eq} et D .

Par intégration de l'Eq. (5.50), on obtient :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial z'} = \frac{\beta C_{eq}}{D} (U(z', t) - K_1) \quad (5.51)$$

où K_1 est une constante d'intégration dont on peut montrer qu'elle est nulle en suivant les mêmes arguments que dans le cas de la monocouche insoluble. En substituant cette expression de $\frac{\partial \Gamma}{\partial z'}$ dans l'Eq. (5.22), il vient :

$$-\frac{\varepsilon \beta C_{eq}}{D \Gamma_{eq}} U(z', t) + (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 U}{\partial z'^2} = \frac{r_{bP}}{2} \frac{\partial P}{\partial z'} \quad (5.52)$$

Au vu des ordres de grandeurs des différents coefficients, on s'aperçoit que le terme de viscosité dans l'équation ci-dessus est négligeable comme dans le cas de la monocouche insoluble. Par conséquent :

$$U(z', t) = -\frac{D \Gamma_{eq} r_{bP}}{\varepsilon \beta C_{eq}} \frac{\partial P}{2 \partial z'} \quad (5.53)$$

Nous suivons maintenant la même méthodologie que dans le traitement de la monocouche insoluble : en substituant l'expression de la vitesse de surface

$U(z', t)$ et celle de $\frac{\partial P}{\partial z'}$ (Eq. (5.34)) dans l'équation (5.7), puis en moyennant sur θ et en introduisant la section du canal A plutôt que le rayon, on obtient finalement l'équation d'évolution :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{24\mu} \left(\frac{\gamma_{eq}\sqrt{A}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\pi} A^2 \right) + \frac{D\Gamma_{eq}}{6\varepsilon\beta C_{eq}} \left(\frac{\gamma_{eq}}{2} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\rho g}{\sqrt{\pi}} A^{\frac{3}{2}} \right) \right] = 0 \quad (5.54)$$

L'équation (5.54) est formellement identique à l'équation (5.37), si D_s est remplacé par $\frac{D\Gamma_{eq}}{\beta C_{eq}}$. Le paramètre de contrôle est dans ce cas : $M = \frac{\mu D\Gamma_{eq}}{r_{bP}\varepsilon\beta C_{eq}}$. Numériquement $\frac{D\Gamma_{eq}}{\beta C_{eq}} \sim 10^3 D_s$, et donc $M \sim 10^{-5}$, encore très petit. L'écoulement dans un bord de Plateau semble par conséquent être majoritairement de type Poiseuille.

5.4 Solutions de l'équation du drainage

Cherchons maintenant les solutions à l'équation du drainage 5.54. Au préalable, nous allons chercher comment cette équation doit être modifiée lorsque la géométrie cylindrique du canal est remplacée par celle plus réaliste d'un vrai bord de Plateau, comme représentée sur la figure 5.2 :

- r_{bP} est maintenant le rayon de courbure du bord de Plateau.
- La courbure de la surface est de signe opposé. Cela revient à changer le signe de γ dans l'Eq.(5.18).
- π est remplacé par $C_{bP} = A/r_{bP}^2 = \sqrt{3} - \pi/2$.
- On introduit un facteur de forme $f_1 = C_{géo} = 49.5$ (cf. Chapitre 1) dans l'expression de la vitesse moyenne de telle façon que l'expression de la vitesse moyenne dans un bord de Plateau est :

$$\bar{v}(z', t) = -\frac{A}{f_1\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} + \bar{U}(z', t) \quad (5.55)$$

($\bar{U}(z', t)$ est la vitesse moyenne sur la surface).

- La symétrie de révolution étant brisée, les variables vont dépendre de la coordonnée φ même en l'absence de gravité. Cependant, en utilisant les propriétés de symétrie du bord de Plateau (cf. figure 5.2), on peut supposer que le gradient normal de la vitesse moyenné sur le contour du bord de Plateau est donné par la relation :

$$\frac{1}{C} \oint_C \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=r_{bP}} dl = \frac{r_{bP}}{f_2\mu} \frac{\partial P}{\partial z'} \quad (5.56)$$

où \mathcal{C} est le périmètre du bord de Plateau : $\mathcal{C} = \pi r_{bP}$, et f_2 est un second facteur de forme. Pour un canal cylindrique, $f_2 = 2$.

Dans ce cas, on peut remplacer l'équation d'équilibre des forces tangentielles (5.19) par l'équation "moyenne" suivante :

$$\frac{r_{bP}}{f_2} \frac{\partial P}{\partial z'} = \frac{\partial \gamma}{\partial z'} + (\mu_s + \kappa) \frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial z'^2} \quad (5.57)$$

Insistons sur le fait que puisque nous négligeons la dépendance en φ , notre approche est simplifiée [38][32].

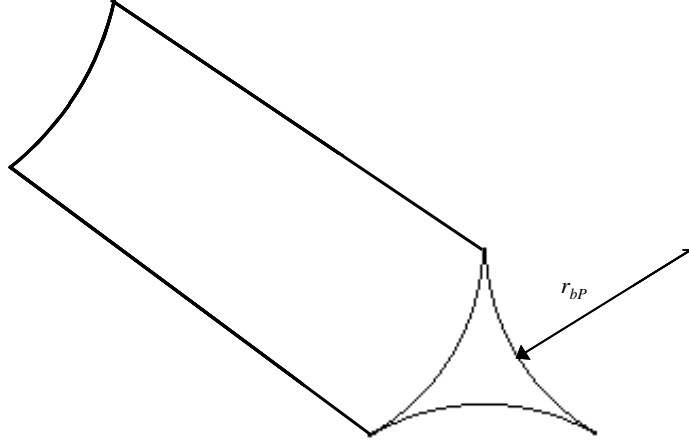


FIG. 5.2: Géométrie d'un vrai bord de Plateau.

En tenant compte de ces modifications, l'équation du drainage (5.37) pour une monocouche insoluble devient :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{3f_1\mu} \left(\rho g A^2 - \frac{\gamma_{eq}\sqrt{\mathcal{C}_{bP}}}{2} \sqrt{A} \frac{\partial A}{\partial z} \right) + \frac{D_s}{3f_2\varepsilon\sqrt{\mathcal{C}_{bP}}} \left(\rho g A^{\frac{3}{2}} - \frac{\gamma_{eq}\sqrt{\mathcal{C}_{bP}}}{2} \frac{\partial A}{\partial z} \right) \right] = 0 \quad (5.58)$$

Dans le cas d'une monocouche soluble, l'équation du drainage est la même en remplaçant D_s par $\frac{D\Gamma_{eq}}{\beta C_{eq}}$.

Il est pratique d'adimensionner cette équation pour rendre son traitement plus simple. On définit donc une distance caractéristique z_0 , un temps caractéristique t_0 et une aire caractéristique a_0 tels que :

$$\begin{aligned} z &= z_0 \zeta \\ t &= t_0 \tau \\ A &= a_0 \alpha \end{aligned}$$

où ζ, τ, α sont des variables sans dimension, et $z_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, $t_0 = \frac{3f_1\mu}{C_{bP}} \sqrt{\frac{1}{\rho g \gamma}}$, $a_0 = C_{bP} z_0^2$.

L'équation du drainage devient :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\left(\alpha^2 - \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right) + N \left(\alpha^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right) \right] = 0 \quad (5.59)$$

où N est un nouveau paramètre de contrôle : $N = \frac{f_1 \mu D_s}{f_2 C_{bP} \varepsilon} \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}$ pour une monocouche insoluble et $N = \frac{f_1 \mu D \Gamma_{eq}}{f_2 C_{bP} \varepsilon \beta C_{eq}} \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}$ pour une monocouche soluble. $z_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire, typiquement de l'ordre de 1 mm. N représente donc le rapport entre la longueur $\frac{f_1 \mu D_s}{f_2 C_{bP} \varepsilon}$ (ou $\frac{f_1 \mu D \Gamma_{eq}}{f_2 C_{bP} \varepsilon \beta C_{eq}}$) et la longueur capillaire.

5.4.1 Profil statique - équilibre

Le terme entre crochets dans l'Eq. (5.59) représente le débit local adimensionné. A l'équilibre, l'écoulement est nul partout dans la mousse :

$$\alpha^2 - \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} + N \left(\alpha^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right) = 0 \quad (5.60)$$

La solution est :

$$\alpha(\zeta) = \frac{1}{(\zeta - \zeta_0)^2} \quad (5.61)$$

Le profil statique est indépendant du paramètre N , ce qui signifie que l'état d'équilibre est indépendant du type d'écoulement qui a lieu dans la mousse.

5.4.2 Profil stationnaire - régime permanent

Dans le cas du régime permanent, le débit est le même partout dans la mousse :

$$\alpha^2 - \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} + N \left(\alpha^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} \right) = \text{constante} \quad (5.62)$$

La solution correspondant à l'état stationnaire est : $\alpha(\zeta, \tau) = \alpha_0$ et le débit local adimensionné correspondant est :

$$q = \alpha_0^2 + N \alpha_0^{\frac{3}{2}} \quad (5.63)$$

5.4.3 Profil soliton

L'équation. (5.59) n'a pas de solution générale exacte connue. Nous savons que des solutions "soliton" de la forme $\alpha(\zeta, \tau) = f(\zeta - c\tau)$ (où c est la vitesse du front adimensionnée) existent dans les cas $N \gg 1$ et $N \ll 1$ (voir Chapitre 1). Nous avons calculé numériquement les solutions pour des valeurs intermédiaires de N . Les figures 5.3(a) et 5.3(b) représentent le profil du front pour différentes valeurs de N , respectivement pour un même débit et pour une même valeur de la section du bord de Plateau $\alpha_0 = f(-\infty)$ après le passage du front. On peut voir que la forme du front évolue de façon continue entre les deux formes extrêmes.

Après le passage du front, la section α_0 du bord de Plateau est reliée au débit (adimensionné) q par l'équation (5.63). Par conséquent, la vitesse (adimensionnée) du front est donnée par :

$$c = \alpha_0 + N\sqrt{\alpha_0} \quad (5.64)$$

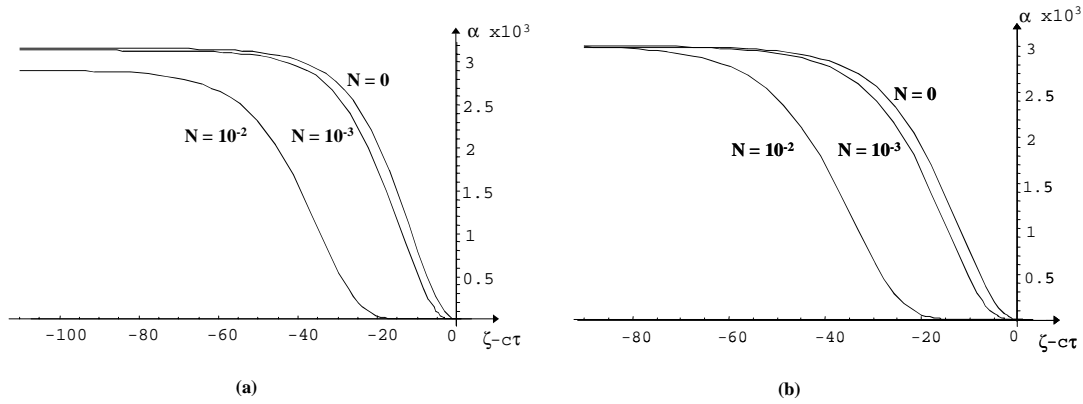


FIG. 5.3: (a) Solutions numériques de la forme $\alpha(\zeta, \tau) = f(\zeta - c\tau)$ (où c est la vitesse du front adimensionnée) à l'équation du drainage adimensionnée à une valeur fixée du débit ($q = 10^{-5}$) pour $N = 0$, $N = 10^{-3}$ et $N = 10^{-2}$. (b) Solutions numériques pour les mêmes valeurs de N , mais avec une valeur constante de la section du bord de Plateau α_0 après le passage du front ($\alpha_0 = 3.10^{-3}$). La courbe $N = 0$ correspond au modèle de Trinity. Lorsque N augmente, la courbe tend vers la solution du modèle de Harvard.

5.5 Analyse critique des hypothèses

Plusieurs des hypothèses que nous avons incluses dans notre calcul peuvent être remises en cause.

En premier lieu, dans notre approche, nous avons considéré que la solution en volume était en équilibre avec la surface, ce qui nous a permis d'écrire une équation d'état reliant localement la concentration en volume à la concentration en surface. Cependant, en drainage forcé, la taille des bords de Plateau change rapidement lors du passage du front. Puisque le rayon du bord de Plateau r_{bP} est proportionnel à $\sqrt{\phi_l}$ et que typiquement la valeur de la fraction liquide passe de 1% à 10%, le rayon du bord de Plateau change d'un facteur 3 pendant le passage du front, et sa surface latérale augmente d'un même facteur, créant ainsi des gradients de concentration de surface, et des écoulements de type Marangoni sont engendrés, comme cela est représenté schématiquement sur la figure 5.4. Le terme correspondant à la variation de la concentration de surface due à la variation de l'aire de la surface latérale a été omis dans la loi de conservation des tensioactifs de surface et est de la forme $\frac{\Gamma}{r_{bP}} \frac{\partial r_{bP}}{\partial t}$. C'est la comparaison de la vitesse d'augmentation de la section du bord de Plateau avec la vitesse du phénomène de diffusion-adsorption des tensioactifs vers la surface qui nous dit si cette hypothèse est justifiée. D'après les résultats que nous avons exposés au chapitre précédent, il s'avère que le phénomène de diffusion-adsorption est toujours beaucoup plus rapide que la vitesse de variation de la section du bord de Plateau. Il est donc légitime d'avoir négligé le terme correspondant à la variation de la concentration de surface due à la variation de la section du bord de Plateau et de supposer que le volume et la surface sont localement en équilibre. En revanche, il existe toujours des gradients de concentration de surface, qui sont dûs à l'écoulement longitudinal dans le bord de Plateau qui entraînent la surface.

De même, comme la vitesse de variation de la section du bord de Plateau est petite comparée à la vitesse du phénomène de diffusion-adsorption des tensioactifs vers la surface, l'approximation de l'état quasi-stationnaire est justifiée, et il est légitime de négliger la dépendance explicite des variables avec le temps.

L'hypothèse de lubrification est en revanche difficile à justifier : s'il est largement vérifié expérimentalement que la variation de la section du bord de Plateau avec la coordonnée axiale z' est toujours petite ($\frac{\partial r_{bP}}{\partial z'} \ll 1$), et que par conséquent la vitesse dans un canal est dirigée principalement selon son axe, on ne peut en revanche s'assurer que les dérivées de la vitesse avec les coordonnées perpendiculaires à l'axe du canal sont grandes devant la dérivée de la vitesse avec la coordonnée axiale. Dans le cas d'un écoulement de type bouchon, cette hypothèse est même complètement erronée.

Enfin, le fait de négliger la dépendance du système avec la coordonnée φ dans le cas de la géométrie du vrai bord de Plateau simplifie les équations maîtresses. Leonard et Lemlich [38] et Kraynik [32] ont montré que les termes de cisaillement transverse pouvaient avoir un rôle non négligeable.

Les limitations apportées par ces hypothèses (surtout l'hypothèse de lubrification) nous empêchent d'avoir un résultat pleinement satisfaisant quant au rôle joué par les paramètres de rhéologie de surface sur le drainage de la mousse. Ce modèle est une première approche physicochimique du drainage et peut sans doute être amélioré. Il est toutefois assez difficile d'obtenir une équation du drainage analytique sans tenir compte de ces hypothèses.

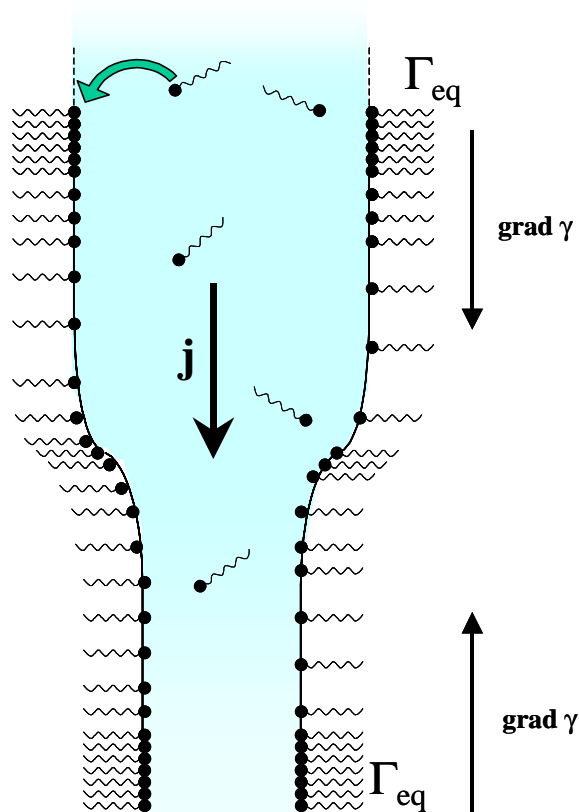


FIG. 5.4: Représentation schématique des différents phénomènes intervenant lors du drainage au niveau d'un bord de Plateau, notamment des écoulements Marangoni dus aux variations de la concentration de surface.

5.6 Conclusion

Avec cette approche, nous avons obtenu une équation du drainage qui est une superposition linéaire de l'équation du modèle de Trinity avec celle du modèle de Harvard, sans pour autant tenir compte de la dissipation dans les noeuds. Un paramètre dépendant de la physicochimie du système permet de passer d'un régime à l'autre. Notre équation nous permet de clarifier l'importance des différents paramètres de surface, et de montrer que l'élasticité de surface avait un rôle prépondérant, les termes de viscosités de surface étant négligeables. De plus, en utilisant les variables adimensionnées, on s'aperçoit que le paramètre de contrôle dépend également de la taille des bulles, puisque pour une valeur donnée de la fraction liquide, le rayon du bord de Plateau r_{bP} est proportionnel à la taille des bulles R ($\phi_l \sim \left(\frac{r_{bP}}{R}\right)^2$). Ainsi, la contribution relative du terme de déplacement de la surface est d'autant plus grande que la taille des bulles est petite. Nos calculs prédisent cependant que pour des valeurs typiques des différents paramètres, l'écoulement dans un bord de Plateau est toujours majoritairement de type Poiseuille. Cela vient du fait d'hypothèses sans doute trop restrictives à la base de notre calcul, comme nous en avons déjà discuté au paragraphe 5.5. Ce calcul jette les premières bases d'une approche physicochimique du drainage de la mousse et de nombreuses améliorations peuvent être apportées.

Chapitre 6

Influence du désordre sur le drainage

Sommaire

6.1	Introduction	121
6.2	Similitudes entre drainage et conductivité . . .	122
6.3	Cellule de Voronoi	123
6.4	Étapes du programme	124
6.4.1	Entrée des coordonnées des noeuds de la structure cristallographique	125
6.4.2	Division tétraédrique de l'espace	125
6.4.3	Coordonnées des cellules de Voronoi	125
6.4.4	Conditions aux limites	126
6.4.5	Calcul de la résistance équivalente d'une structure élémentaire	126
6.4.6	Conductivité de la mousse	126
6.5	Résultats	127
6.5.1	Cellule de Kelvin	127
6.5.2	Cellule de Weaire-Phelan	127
6.5.3	Cellule de Friauf-Laves	127
6.6	Approche continue du réseau discret	128

6.1 Introduction

Parallèlement à l'étude de l'influence de la rhéologie de surface et de la taille des bulles sur le drainage de la mousse, nous avons mené une étude

théorique sur l'influence du désordre dans la mousse. Cette étude venait de la volonté de vérifier l'hypothèse de l'orientation aléatoire des bords de Plateau dans une mousse, hypothèse qui est utilisée dans les différents modèles du drainage ainsi que dans le modèle de Lemlich pour la mesure de la conductivité d'une mousse. Rappelons que dans ces théories (développées aux Chapitres 1 et 2), le calcul porte d'abord sur un bord de Plateau particulier faisant un angle θ avec l'axe de symétrie du problème (l'axe vertical dirigé selon le champ de gravité dans le cas du drainage, et l'axe traversant les deux électrodes dans le cas de la conductivité). Puis, on suppose que les bords de Plateau sont répartis de façon homogène dans la mousse et avec une distribution en fonction de l'angle θ équiprobable, de sorte que les lois de Plateau (qui imposent que les bords de Plateau se joignent par quatre et avec des angles déterminés) ne sont pas prises en compte dans ces théories.

Nous avons effectué le calcul de la conductivité de plusieurs structures périodiques vérifiant pratiquement les lois de Plateau à l'aide du logiciel Mathematica : la cellule de Kelvin, la structure de Weaire-Phelan, et la structure de Friauf-Laves. Comme dans le calcul de Lemlich, on considère que la fraction liquide n'est contenue que dans les bords de Plateau, de sorte que la mousse est représentée par un réseau interconnecté de canaux. La conclusion de cette étude est qu'il est tout à fait légitime de supposer que les bords de Plateau sont orientés aléatoirement. Ce résultat vient du fait que les lois de Plateau aboutissent à une distribution isotrope de l'orientation des bords de Plateau.

6.2 Similitudes entre drainage et conductivité

Les équations qui régissent la propagation du courant électrique et l'écoulement du liquide dans une mousse sont très similaires. Les grandeurs qui interviennent dans le calcul de la conductivité ont leurs équivalents dans le calcul du drainage. La densité de courant électrique \mathbf{j} est reliée au gradient macroscopique du potentiel électrique $\nabla_M V$ par la relation :

$$\mathbf{j} = -\sigma_m \nabla_M V \quad (6.1)$$

où σ_m est la conductivité du milieu. Le courant électrique qui traverse un bord de Plateau incliné d'un angle θ est :

$$I(\theta) = -\sigma_{sol} A \frac{\partial V}{\partial z} \cos^2 \theta \quad (6.2)$$

où σ_{sol} est la conductivité de la solution et A est la section du bord de Plateau.

De même, la vitesse macroscopique \mathbf{v}_M du liquide à travers la mousse, qui peut être vue comme un milieu poreux avec une perméabilité dépendant de la fraction liquide, est donnée par la loi de Darcy :

$$\mathbf{v}_M = -\frac{k(\phi_l)}{\mu} \nabla_M P \quad (6.3)$$

où μ est la viscosité de volume, $k(\phi_l)$ est la perméabilité du milieu et $P = p - \rho g z$, p étant la pression capillaire. En régime stationnaire, le débit à travers la section d'un bord de Plateau peut être écrit sous la forme :

$$Q(\theta) = -\frac{f(\phi_l)}{\mu} \frac{\partial}{\partial z} (-\rho g z) \cos^2 \theta \quad (6.4)$$

avec $f(\phi_l) = \frac{2^{3/2} l^2}{3C_{géo}\mu} \phi_l^2$ dans le modèle de Trinity, $f(\phi_l) = \frac{K}{\mu} l^2 \phi_l^{3/2}$ dans le modèle de Harvard, et $f(\phi_l) = \frac{2^{3/2} l^2}{3C_{géo}\mu} \phi_l^2 + \frac{\mu D_s}{f_{2\varepsilon} \sqrt{C_{area}}} \frac{2^{3/4} l}{\sqrt{3}} \phi_l^{3/2}$ dans notre modèle présenté au Chapitre 5.

Il existe donc un parallèle évident entre les grandeurs utilisées dans le calcul de la conductivité et celles utilisées dans le calcul du drainage, ce qui est récapitulé dans le tableau 6.5 :

conductivité	drainage
I	Q
V	P
σ	$1/\mu$

(6.5)

Dans la suite, nous allons étudier le désordre de la mousse en calculant la conductivité de celle-ci. Les résultats obtenus seront tout-à-fait transposables au calcul du drainage.

6.3 Cellule de Voronoi

On peut définir, pour chaque site d'une structure cristallographique ou d'une structure désordonnée, la région des points de l'espace qui sont plus proches de ce site que de tous les autres sites du réseau. Cette région est délimitée par les plans médiateurs coupant les segments de droites reliant le site en question à tous ses sites voisins. Cette construction est représentée à deux dimensions sur la figure 6.1. La région ainsi définie pour chaque site est appelée cellule de Voronoi, et la décomposition de l'espace en cellules de Voronoi est unique.

Le nombre de faces que possède une cellule de Voronoi est relié aux nombres de premiers voisins du site associé, ce qu'on appelle la coordinence du site. Dans la décomposition de l'espace en cellules de Voronoi, le nombre de faces qui se rencontrent en une arête et le nombre d'arêtes qui se rencontrent en un noeud vont dépendre de la coordinence de chaque site. Il existe plusieurs structures périodiques telles que la décomposition de l'espace en cellules de Voronoi associée vérifie assez bien les lois de Plateau : les faces de cellules se rencontrent par 3 en une arête et 4 arêtes se rencontrent en un noeud. Les angles déterminés par les lois de Plateau ne sont en revanche pas vérifiés, car les lois de symétries nécessaires pour avoir un réseau périodique sont incompatibles avec ces angles. On peut cependant trouver des structures dont les cellules de Voronoi associées font des angles proches de ceux correspondant aux lois de Plateau. Il est en plus toujours possible de courber légèrement les faces (tout en conservant une courbure moyenne nulle) pour que les angles des lois de Plateau soient tout à fait vérifiés. Parmi ces structures, il y a la structure cubique centrée, dont la cellule de Voronoi associée est la cellule de Kelvin, la structure de Weaire-Phelan, appelée en cristallographie structure A15, et la structure de Friauf-Laves ou C15. Ces deux dernières structures font partie d'une famille de structures d'alliages métalliques, appelées structures de Frank et Kasper[15][16], qui ont la propriété de n'avoir que des faces pentagonales ou hexagonales (deux hexagones n'étant jamais adjacents). Ainsi, les angles que font les arêtes entre-elles (108° et 120°) encadrent la valeur de l'angle du trièdre $\arccos(-\frac{1}{3}) \simeq 109,47^\circ$. Nous développerons en détail ces trois structures au paragraphe 6.5.

Il est possible d'obtenir la décomposition en cellules de Voronoi de la manière suivante : de même qu'à deux dimensions on peut toujours trianguler un ensemble de points, il existe une procédure univoque, la décomposition simplicielle, pour décomposer en tétraèdres un ensemble de points répartis dans un espace à trois dimensions[52]. Par construction, le centre géométrique de chaque tétraèdre correspond à un sommet de la cellule de Voronoi. Cela est représenté à deux dimensions sur la figure 6.1. Nous utilisons cette procédure dans notre programme afin de déterminer les cellules de Voronoi de chaque structure étudiée.

6.4 Etapes du programme

Le programme écrit avec Mathematica est porté à l'Annexe C. Nous présentons ici les principales étapes de ce programme.

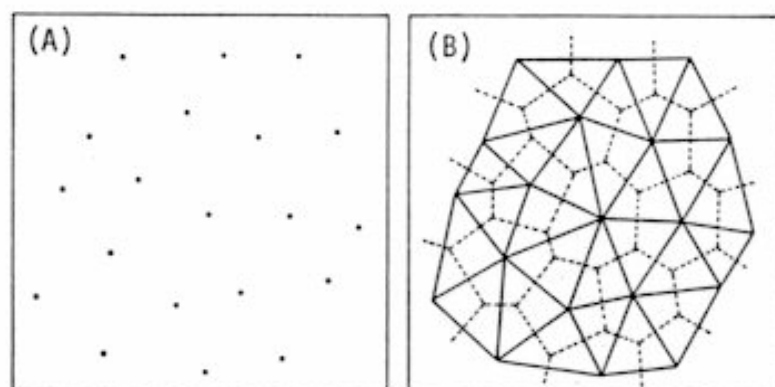


FIG. 6.1: (A) Répartition aléatoire d'un ensemble de points dans un plan. (B) Construction de Voronoi et triangulation correspondantes. Les sommets des cellules de Voronoi coïncident avec les centres géométriques des triangles.

6.4.1 Entrée des coordonnées des noeuds de la structure cristallographique

La première partie du programme consiste en la simple entrée des coordonnées des noeuds de la maille élémentaire contenue dans un cube, ainsi que celles des premiers voisins faisant partie des 6 cubes entourant la maille élémentaire.

6.4.2 Division tétraédrique de l'espace

On effectue dans notre programme la division en tétraèdres de l'espace afin de déterminer les coordonnées des sommets de chaque cellule de Voronoi. Pour cela, le programme fait une recherche systématique des 3 plus proches voisins de chacun des noeuds faisant partie de la maille élémentaire, puis regroupe les ensembles de 4 points dont chacun fait partie des 3 plus proches voisins de chacun des 3 autres points.

6.4.3 Coordonnées des cellules de Voronoi

Les coordonnées des noeuds des cellules de Voronoi sont obtenues en calculant le centre de chacun des tétraèdres. Puis on effectue à nouveau une recherche des 4 plus proches voisins de chacun de ces noeuds. Les liens entre chaque noeud et ses quatre plus proches voisins correspondent aux bords de Plateau. On calcule toutes les distances d_{ij} entre 2 noeuds voisins i et j .

6.4.4 Conditions aux limites

On considère que la mousse est constituée d'une répétition infinie de la structure élémentaire dans les trois directions de l'espace. Le plan $z = 0$ correspond à la première électrode, et tous les sommets contenus dans ce plan sont au même potentiel électrique V . Les plans $z = na$, où a est la longueur de la maille élémentaire et n est un entier naturel, sont des surfaces équipotentielles. On choisit le plan $z = a$ comme le plan étant au potentiel 0. La résistance équivalente à chaque bord de Plateau contenu dans la maille élémentaire est donnée par $R_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sigma_{sol}s}$, où σ_{sol} est la conductivité de la solution et s est la section d'un bord de Plateau. Pour tenir compte des conditions aux limites dans les directions perpendiculaires à l'axe z , les bords de Plateau contenus dans les plans $x = 0$, $x = a$, $y = 0$, $y = a$, ont une résistance qui est doublée : $R_{ij} = 2\frac{d_{ij}}{\sigma_{sol}s}$ (on a ainsi l'association en parallèle de deux résistances de valeur double).

6.4.5 Calcul de la résistance équivalente d'une structure élémentaire

Lorsque deux sommets i et j ne sont pas connectés, la résistance est portée à l'infini : $R_{ij} = \infty$. On complète ainsi un tableau contenant les valeurs des résistances entre tous les noeuds qui sont compris dans un cube de côté a . En utilisant la loi des noeuds : $\sum_{j \in \text{cube}} \frac{V_j - V_i}{R_{ij}} = 0$ pour chaque noeud i (où V_i est le potentiel au noeud i), et en utilisant les conditions aux limites précédentes, le programme détermine la valeur du potentiel en chaque sommet contenu dans le cube. Le programme calcule ensuite le courant électrique qui traverse chaque bord de Plateau $I_{ij} = \frac{V_i - V_j}{R_{ij}}$. On calcule ensuite la somme I des courants sortant du plan $z = 0$ (on vérifie que ce courant est bien égal à la somme des courants entrant dans le plan $z = a$). La résistance équivalente à la structure élémentaire est donnée par : $R_{eq} = \frac{V}{I}$. Le programme nous donne un résultat numérique sous la forme $R_{eq} = k\frac{a}{\sigma_{sol}s}$, où k est une valeur numérique qui dépend de la structure de la maille étudiée.

6.4.6 Conductivité de la mousse

En introduisant la conductivité de la mousse σ_m , la résistance équivalente d'une maille élémentaire s'écrit aussi : $R_{eq} = \frac{a}{\sigma_m a^2} = \frac{1}{\sigma_m a}$. Ainsi, la conductivité de la mousse est donnée par : $\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} = \frac{s}{ka^2}$. On peut introduire la fraction liquide plutôt que la section des bords de Plateau afin d'avoir une relation analogue à celle de Lemlich : le programme calcule

la somme des longueurs des bords de Plateau pour une maille élémentaire $d_{tot} = \sum_{(i,j)voisins} d_{ij} = a \sum_{(i,j)voisins} \alpha_{ij}$. La fraction liquide est alors donnée par : $\phi_l = \frac{sd_{tot}}{a^3}$. Finalement, on obtient la relation :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} = \frac{a}{kd_{tot}} \phi_l \quad (6.6)$$

où k et d_{tot}/a sont donnés par le programme.

6.5 Résultats

6.5.1 Cellule de Kelvin

La structure de la cellule de Kelvin est représentée sur la figure 1.14. Nous avons déjà un peu discuté de cette cellule au Chapitre 1 : elle est constituée de 8 hexagones et de 6 carrés et est inscrite dans un cube. Elle correspond également à la cellule de Voronoi de la maille cubique centrée. Il suffit donc de rentrer les coordonnées des noeuds de celle-ci dans le programme pour obtenir la conductivité effective d'une mousse faite avec des cellules de Kelvin.

On obtient $\frac{kd_{tot}}{a} = 3,000$, et donc :

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} \right)_{Kelvin} = 0,333\phi_l \quad (6.7)$$

6.5.2 Cellule de Weaire-Phelan

La cellule élémentaire de la structure A15 est représentée sur la figure 6.2a. C'est un cube contenant 8 sites : un site au centre du cube, deux sites sur chaque face du cube (comptant pour moitié) et un site sur chaque sommet (comptant chacun pour 1/8). La structure de Voronoi correspondante, appelée structure de Weaire-Phelan, est représentée sur la figure 6.2b. Elle est composée de 2 polyèdres à 12 faces et de 6 polyèdres à 14 faces.

On obtient pour cette structure $\frac{kd_{tot}}{a} = 3,016$, et donc :

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} \right)_{Weaire-Phelan} = 0,331\phi_l \quad (6.8)$$

6.5.3 Cellule de Friauf-Laves

La cellule élémentaire de la structure C15 (ou Friauf-Laves), comme par exemple l'alliage Cu_2Mg [53], contient 8 sites arrangés selon la structure

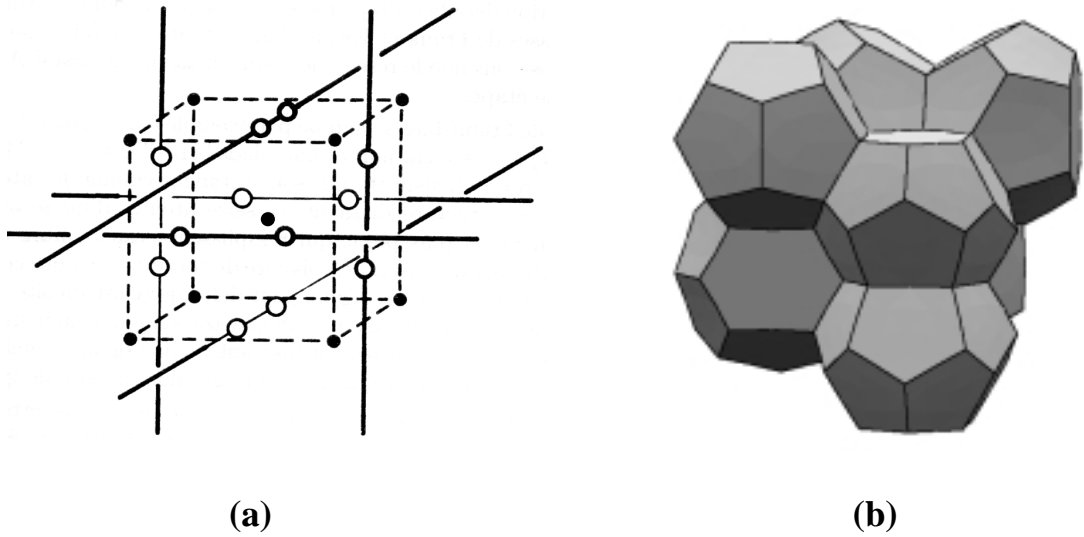


FIG. 6.2: (a) Cellule élémentaire de la structure A15 et (b) construction de Voronoi associée.

diamant (atomes Mg) et 16 autres sites qui viennent remplir les "trous" de cette structure (atomes Cu). Elle est représentée sur la figure 6.3a, et la structure de Voronoi associée est représentée sur la figure 6.3b : celle-ci est constituée de 4 polyèdres à 12 faces et de 2 polyèdres à 16 faces.

On obtient pour cette structure $\frac{kd_{tot}}{a} = 3,018$, et donc :

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} \right)_{Friauf-Laves} = 0,331\phi_l \quad (6.9)$$

6.6 Analyse des résultats : approche continue du réseau discret

Pour les différents modèles de mousse périodique que nous venons d'étudier, nous trouvons que la conductivité effective est très proche de celle obtenue par le calcul de Lemlich $\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} \simeq 0,333\phi_l$. L'erreur commise en supposant que les bords de Plateau sont orientés de façon aléatoire est inférieure à 0,6%! Nous interprétons ce résultat de la manière suivante : les angles imposés par les lois de Plateau confèrent une certaine symétrie au motif élémentaire constitué de la jonction entre 4 bords de Plateau et représenté sur la figure 6.4. Or la structure élémentaire de chacune des mousses périodiques

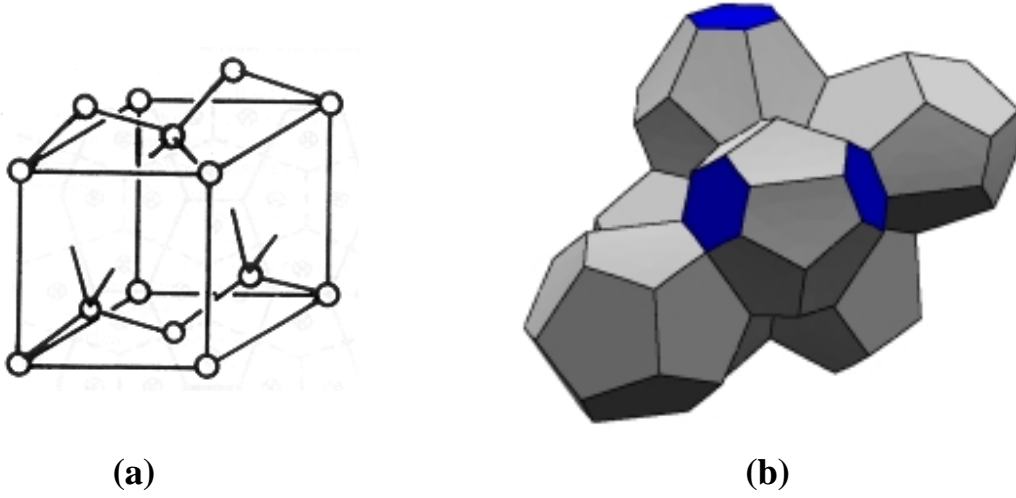


FIG. 6.3: (a) Cellule élémentaire de la structure C15 et (b) construction de Voronoi associée.

étudiées contient un grand nombre de ce motif élémentaire avec des orientations différentes. Il en résulte que la distribution en orientation des bords de Plateau dans une structure élémentaire est très homogène, et le modèle d'une distribution aléatoire des bords de Plateau représente bien la réalité : les contraintes géométriques apportées par les lois de Plateau peuvent être ignorées pour la modélisation de la conductivité et du drainage d'une mousse aqueuse. On peut supposer que si la jonction entre 4 bords de Plateau présentait une forte dissymétrie, comme cela est représenté sur la figure 6.5, le modèle d'une distribution aléatoire serait moins réaliste.

Nous pouvons préciser cette interprétation de façon plus quantitative en introduisant un modèle continu de réseau discret [45]. Le courant I_{ij} traversant un bord de Plateau donné, de longueur l_{ij} et de section s , reliant les noeuds i et j vaut :

$$I_{ij} = \frac{\sigma_{sol} s}{l_{ij}} (V_i - V_j) \quad (6.10)$$

où V_i et V_j sont les potentiels aux noeuds i et j . Si on suppose que les grandeurs physiques (potentiel, courant) ne varient de façon appréciable que sur une distance beaucoup plus grande que la longueur typique des bords de Plateau, on peut approximer la relation (6.10) par :

$$I_{ij} = -\sigma_{sol} s \nabla V \cdot \mathbf{e}_{ij} \quad (6.11)$$

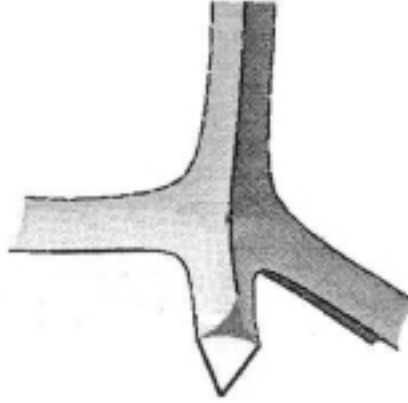


FIG. 6.4: Représentation d'une jonction entre quatre bords de Plateau. Les angles que font les bords de Plateau entre eux sont égaux à celui du trièdre : $\arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \simeq 109,47^\circ$.

où \mathbf{e}_{ij} est le vecteur unitaire dirigé du noeud i vers le noeud j , et ∇V est le gradient du potentiel continue. Il n'est a priori pas évident que ce modèle continu du réseau soit justifié. Dans un réseau quelconque, la seconde loi de Kirchhof (la somme des courants algébriques est nulle à chaque noeud) ne sera pas vérifiée sur une petite échelle en utilisant la relation (6.11). Elle ne sera vérifiée que si $\sum_{\text{noeud}} \mathbf{e}_{ij} = 0$. Cependant, dans une vraie mousse, les lois de Plateau imposent une configuration tétraédrique de la jonction entre 4 bords de Plateau, de sorte que la condition précédente sera vérifiée. Cette condition est également vérifiée pour certaines structures bien particulières : c'est le cas notamment de la cellule de Kelvin. La jonction entre 4 bords de Plateau pour cette structure est représentée sur la figure (??).

Lorsque le modèle continu est justifié et que la longueur d'un bord de Plateau donné n'est pas corrélée à son orientation (par exemple lorsque les bords de Plateau ont tous la même longueur, ce qui est le cas de la cellule de Kelvin), on peut alors aisément calculer la conductivité effective de la structure : on introduit les grandeurs macroscopiques suivantes : le nombre de bords de Plateau par unité de volume $N(\mathbf{r})$, la longueur moyenne des bords de Plateau $l(\mathbf{r})$, la fraction liquide $\phi_l(\mathbf{r}) = sN(\mathbf{r})l(\mathbf{r})$, et le vecteur densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r})$. Le vecteur $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ est relié au vecteur $-\nabla V$ par un tenseur (le tenseur conductivité). Calculons le courant qui traverse un élément de surface $dA\mathbf{e}_n$ (cet élément de surface est grand devant la section d'une maille). Le nombre de bords de Plateau dirigés selon le vecteur unitaire \mathbf{e}_{ij} qui intersectent cet

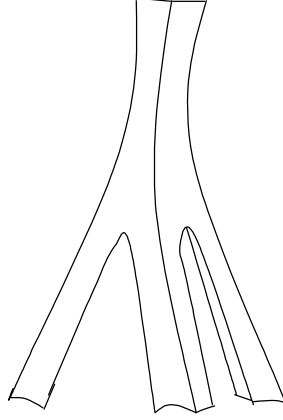


FIG. 6.5: Exemple d'une jonction asymétrique de quatre bords de Plateau.

élément de surface est égale à $N_{ij}(\mathbf{r})l(\mathbf{r})|\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_n| dA$, où $N_{ij}(\mathbf{r})$ est le nombre de bords de Plateau par unité de volume dirigés selon la direction $\pm\mathbf{e}_{ij}$. En utilisant la relation (6.11) on obtient la contribution de ces bords de Plateau au courant traversant l'élément de surface :

$$\mathbf{J}_{ij}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_n dA = -\sigma_{sol} s N_{ij}(\mathbf{r}) l(\mathbf{r}) |\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_n| (\nabla V \cdot \mathbf{e}_{ij}) dA \quad (6.12)$$

Le courant total traversant l'élément de surface s'obtient en sommant sur toutes les directions possibles des bords de Plateau. Lorsque le nombre de bords de Plateau N_{ij} est le même pour toutes les directions $\pm\mathbf{e}_{ij}$ (ce qui est le cas pour le modèle de Lemlich et pour la cellule de Kelvin), on a simplement :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_n = -\sigma_{sol} s N(\mathbf{r}) l(\mathbf{r}) \langle |\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_n| (\nabla V \cdot \mathbf{e}_{ij}) \rangle_{orientations} \quad (6.13)$$

Ce résultat étant vrai pour tout vecteur \mathbf{e}_n , on en déduit l'expression du vecteur densité de courant :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\sigma_{sol} s N(\mathbf{r}) l(\mathbf{r}) \langle \mathbf{e}_{ij} \otimes \mathbf{e}_{ij} \rangle_{orientations} \nabla V \quad (6.14)$$

($\mathbf{e}_{ij} \otimes \mathbf{e}_{ij}$ est un tenseur symétrique de rang 2). Or on peut montrer [45] que pour une matrice symétrique $\mathbf{M} : \mathbb{R}^x \rightarrow \mathbb{R}^x$, la moyenne sur toutes les orientations peut s'écrire :

$$\langle \mathbf{M} \rangle_{orientations} = \frac{1}{n} Tr(\mathbf{M}) \mathbf{I} \quad (6.15)$$

(où \mathbf{I} est la matrice identité). Puisque $Tr(\mathbf{e}_{ij} \otimes \mathbf{e}_{ij}) = \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij} = 1$, on a finalement :

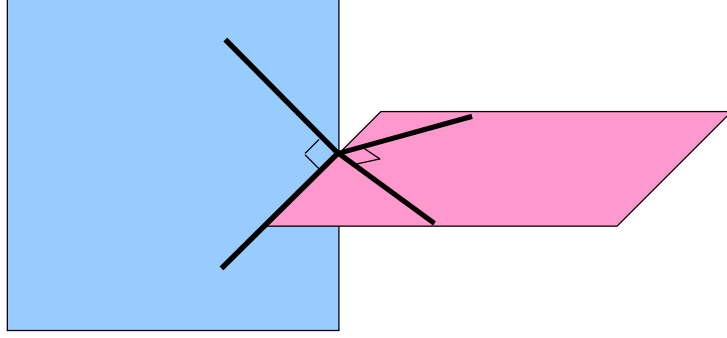


FIG. 6.6: Modélisation de la jonction entre 4 bords de Plateau dans une cellule de Kelvin. Les bords de Plateau se rencontrent deux à deux avec un angle de 90° , chaque paire de bords de Plateau étant contenue dans deux plans perpendiculaires entre eux.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{3}\sigma_{sol}SN(\mathbf{r})l(\mathbf{r})\nabla V \\ &= -\frac{1}{3}\sigma_{sol}\phi_l(\mathbf{r})\nabla V \end{aligned} \quad (6.16)$$

C'est pourquoi on obtient strictement $\frac{\sigma_m}{\sigma_{sol}} = \frac{\phi_l}{3}$ pour une distribution aléatoire des bords de Plateau ainsi que pour la structure de Kelvin.

Pour les deux autres mailles que nous avons étudiées, à savoir la cellule de Weaire-Phelan et la cellule de Friauf-Laves, la condition $\sum_{noeud} \mathbf{e}_{ij} = 0$ n'est pas strictement vérifiée (et l'hypothèse de décorrélation entre la longueur et l'orientation d'un bord de Plateau non plus), mais cependant les angles que font les bords de Plateau entre-eux sont relativement proches de ceux du trièdre, de sorte que la conductivité effective de telles structures doit avoir une valeur proche de celle donnée par le calcul de Lemlich. De plus, il est possible de montrer [65] que la conductivité donnée par la relation de Lemlich constitue une limite supérieure (pour une fraction liquide et une conductivité de la solution données), ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec notre programme.

Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de projets de recherche sur l'étude du drainage des mousses aqueuses. L'influence de trois paramètres sur le drainage a été étudiée : la viscoélasticité de surface, la taille des bulles, et le désordre.

Au cours de ces trois ans (et quelques) de recherche, nous avons mis au point deux techniques expérimentales permettant l'étude du drainage, la première basée sur la mesure de la répartition du liquide par mesure de la conductivité, et la seconde basée sur la mesure de la répartition du liquide par diffusion multiple de la lumière. Ces deux dispositifs nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la physicochimie sur le drainage de la mousse, et ainsi de réconcilier de façon qualitative les deux modèles théoriques existants. Cet effet de la physicochimie est expliquée par l'influence de la viscoélasticité de surface sur le drainage. De plus, ces expériences ont montré que la taille des bulles avait également une influence sur le régime de drainage. Ce résultat peut être compris en termes de compétition entre la dissipation de surface et la dissipation de volume.

En vue de comprendre plus spécifiquement l'importance des différents paramètres de rhéologie de surface sur le drainage, des mesures de la tension dynamique de surface ont également été effectuées avec la technique de la goutte pendante. Nous prouvons ainsi que dans les expériences de drainage d'une mousse, la surface reste localement en équilibre thermodynamique avec le volume et que la tension de surface s'écarte peu de sa valeur d'équilibre.

Sur le plan théorique, un nouveau modèle du drainage tenant compte explicitement des paramètres viscoélastiques de surface et de la taille des bulles est proposé. L'équation du drainage obtenue est une combinaison linéaire des équations des deux modèles précédents. La dépendance du drainage avec ces paramètres est qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux obtenus, bien que les ordres de grandeurs des paramètres prédits par ce modèle pour lesquelles la transition de régime du drainage doit avoir lieu ne correspondent pas à la réalité.

Enfin, une étude de l'influence du désordre a été entreprise avec le logiciel

Mathematica, en calculant la conductivité effective de mousses périodiques vérifiant les lois de Plateau. Les valeurs des conductivités effectives obtenues sont très proches de celle obtenue par le modèle de Lemlich qui suppose une distribution homogène et aléatoire des bords de Plateau dans la mousse (écart relatif de 3%). Cette étude démontre qu'il est réaliste de supposer que les bords de Plateau sont orientés aléatoirement et de ne pas tenir compte des lois régissant la structure locale de la mousse (les lois de Plateau) dans le calcul du drainage ou de la conductivité de la mousse. Ce résultat vient du fait que les lois de Plateau imposent d'elles-mêmes une distribution uniforme de l'orientation des bords de Plateau dans la mousse.

De nombreux travaux restent cependant à effectuer pour caractériser de façon complète le drainage d'une mousse aqueuse :

- L'étude du drainage avec des mousses formées de bulles ayant un rayon moyen supérieur au millimètre serait nécessaire afin de compléter l'étude de l'influence de la taille des bulles sur le drainage.
- L'amélioration du modèle théorique est aussi envisageable, en se séparant de l'hypothèse de lubrification. Cependant, l'équation de Navier-Stokes est dans ces conditions une équation non linéaire et l'obtention d'une équation du drainage n'est plus aussi évidente.
- Des mesures des paramètres viscoélastiques de surface, notamment de la viscosité de cisaillement et l'élasticité, doivent également être effectuées pour confirmer leur influence sur le régime de drainage.
- L'effet de la viscosité de volume sur le drainage mérite également d'être étudié ; le paramètre que nous avons obtenu permettant d'expliquer la transition de régime est directement proportionnel à la viscosité de volume.
- L'association des deux dispositifs expérimentaux présentés dans cette thèse permet d'étudier le couplage entre le drainage et le "vieillessement" de la mousse : la conductivité ne dépendant que de la fraction liquide alors que l'intensité lumineuse transmise par diffusion multiple dépend à la fois de la taille des bulles et de la fraction liquide, on peut étudier de façon indépendante l'évolution de ces deux paramètres.

Annexe A : justification microscopique de la loi de Darcy pour une mousse aqueuse

Dans cette annexe nous reproduisons la démonstration de la loi de Darcy pour une mousse aqueuse réalisée par Koehler *et al.*[30]. Cette démonstration est basée sur le calcul de la dissipation dans la structure élémentaire composée d'un bord de Plateau et de deux quarts de noeud, comme cela est représenté sur la figure 1.20. Ce calcul permet d'obtenir du même coup l'expression de la perméabilité $k(\phi_l)$ de la mousse.

En considérant comme dans le modèle de Weaire que les termes inertiels sont négligeables, le travail par unité de volume de la mousse dû à la pression et à la gravité est équilibré par la dissipation due aux forces visqueuses :

$$\int_v \mathbf{v} \cdot (\rho \mathbf{g} - \nabla p) dv = - \int_v \mu \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{v} dv \quad (1)$$

où v est le volume de la structure élémentaire, $\rho \mathbf{g}$ est la force gravitationnelle, p est la pression capillaire, μ est la viscosité de volume et \mathbf{v} est la vitesse du fluide. Le membre de gauche peut s'écrire comme :

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{G} v \quad (2)$$

où \mathbf{u} et \mathbf{G} sont respectivement la vitesse et le gradient de pression (composé de la force de gravité et du gradient de la pression capillaire) moyennés sur la structure élémentaire.

Le volume v de la structure élémentaire est composé de la contribution de deux quarts de noeud : $v_n = \delta_n r^3 / 2$ et de la contribution d'un bord de Plateau : $v_c = C_{bP} r^2 l$ où r et l sont respectivement le rayon de courbure et la longueur d'un bord de Plateau (cf. paragraphe 1.3). En retirant les échelles

de longueur et de vitesse dans l'intégrale du membre de droite de l'équation 1, celui-ci s'écrit :

$$\begin{aligned} & \mu u^2 \left(\frac{\delta_n r}{2} \int_{2v_n/\delta_n r^3} \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \cdot r^2 \Delta \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \frac{2dv}{\delta_n r^3} \right. \\ & + \mathcal{C}_{bPl} \int_{v_c/\mathcal{C}_{bPr^2l}} \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \cdot r^2 \Delta_{\perp} \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \frac{dv}{\mathcal{C}_{bPr^2l}} \\ & \left. + \frac{\mathcal{C}_{bPr^2}}{l} \int_{v_c/\mathcal{C}_{bPr^2l}} \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \cdot l^2 \Delta_{\parallel} \left(\frac{\mathbf{v}}{u} \right) \frac{dv}{\mathcal{C}_{bPr^2l}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

où Δ_{\parallel} et Δ_{\perp} sont respectivement les composantes longitudinale et transverse du laplacien dans le canal. Le premier terme de l'équation 3 correspond à la dissipation visqueuse dans les deux quarts de noeud, tandis que les deuxième et troisième termes correspondent respectivement à la dissipation transverse et longitudinale dans le canal. Si on assimile le volume v à celui du canal dans l'équation 2 (puisque le liquide est principalement contenu dans le canal), on obtient :

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{G} \simeq -\mu u \left(\frac{\delta_n}{2\mathcal{C}_{bPr^2l}} \int_{\tilde{v}_n} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} + \frac{1}{r^2} \int_{\tilde{v}_c} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta}_{\perp} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} + \frac{1}{l^2} \int_{\tilde{v}_c} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta}_{\parallel} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} \right) \quad (4)$$

où \sim dénote les quantités sans dimension et \mathbf{e} est le vecteur unitaire dirigé selon l'axe du canal.

On obtient la vitesse macroscopique \mathbf{v}_M de liquide à travers la mousse en moyennant la vitesse \mathbf{u} sur toutes les orientations possibles de la structure élémentaire : $\mathbf{v}_M = \langle \mathbf{u} \rangle_{\theta}$ (où θ est l'angle que fait la structure élémentaire avec l'axe vertical). Si on suppose que la distribution en orientation est homogène, alors :

$$\langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{G} \rangle_{\theta} = G \int_0^1 \cos^2 \theta d \cos \theta = \frac{G}{3} \quad (5)$$

et l'équation 4 donne :

$$\frac{\mathbf{G}}{3} = -\mu \mathbf{v}_M \left(\frac{\delta_n}{2\mathcal{C}_{bPr^2l}} \int_{\tilde{v}_n} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} + \frac{1}{r^2} \int_{\tilde{v}_c} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta}_{\perp} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} + \frac{1}{l^2} \int_{\tilde{v}_c} \tilde{\mathbf{v}} \cdot \tilde{\Delta}_{\parallel} \tilde{\mathbf{v}} d\tilde{v} \right) \quad (6)$$

Ainsi, à partir de l'équation 1 décrivant le phénomène au niveau microscopique, on obtient avec l'équation 6 une formule macroscopique équivalente

à l'équation de Darcy pour un milieu poreux classique, avec la perméabilité effective de la mousse :

$$k(\phi_l) = \frac{l^2}{3} \left(\frac{\delta_n \delta^{1/2}}{2\mathcal{C}_{bP} \phi_l^{1/2}} I_n + \frac{\delta}{\phi_l} I_{c\perp} + I_{c\parallel} \right)^{-1} \quad (7)$$

(puisque le liquide est essentiellement dans les canaux, $\phi_l \simeq \delta \left(\frac{r}{l}\right)^2$ comme nous l'avons vu au Chapitre 1). I_n , $I_{c\perp}$ et $I_{c\parallel}$ sont les valeurs absolues des trois intégrales de dissipation adimensionnées de l'équation 6, que l'on considère indépendantes de l et de ϕ_l .

Le terme correspondant à la dissipation longitudinale dans un canal est souvent négligeable puisque $r \ll l$.

Si le terme de dissipation transverse dans un canal est prédominant, alors l'expression de la perméabilité se simplifie en :

$$k(\phi_l) \simeq \frac{I_{c\perp}}{3\delta} l^2 \phi_l \quad (8)$$

et on obtient alors une équation du drainage identique à celle de Trinity.

Si en revanche le terme de dissipation dans les noeuds devient prédominant, la perméabilité se simplifie en :

$$k(\phi_l) \simeq K l^2 \phi_l^{1/2} \quad (9)$$

avec $K = \frac{2\mathcal{C}_{bP}}{3\delta_n \delta^{1/2} I_n}$. Cette expression de la perméabilité conduit à l'équation du drainage de Harvard.

Annexe B : Calcul du déplacement de la mousse en drainage forcé

Cette annexe présente un simple calcul du déplacement de l'échantillon de mousse dans la colonne lorsqu'un drainage forcé est appliqué et que le réservoir sur lequel elle repose est ouvert. Nous montrons que cette vitesse est comparable à celle du front dans la mousse, ce qui peut perturber gravement les mesures, les deux régimes de drainage que nous cherchons à distinguer ayant des valeurs absolues de la vitesse du front très proches. C'est pourquoi, afin d'éviter ce problème, nous avons réalisé dans tous nos dispositifs expérimentaux des réservoirs fermés (en pratique, le réservoir de solution correspond au bas de la colonne qui est bouché).

1 Estimation de la vitesse d'enfoncement

La figure 1 représente schématiquement une colonne de mousse reposant sur un réservoir ouvert. On appelle ζ le déplacement du bas de la mousse par rapport à sa position d'équilibre.

Si le débit volumique Q imposé en haut de la colonne est faible, ou d'une manière générale si le régime stationnaire est atteint, on peut considérer qu'à tout instant la gravité est compensée par la poussée d'Archimède. Pendant le temps infinitésimal dt , la masse de liquide ajoutée à la mousse est :

$$dm = \rho Q dt \quad (1)$$

où ρ est la masse volumique du liquide. La poussée d'Archimède qui s'oppose à ce poids supplémentaire de la mousse est : $\rho g A d\zeta$, A étant la section de la colonne et $d\zeta$ le déplacement du bas de la mousse pendant dt . Ainsi :

$$Q dt = A d\zeta \quad (2)$$

La vitesse (constante) du déplacement de la mousse dans la colonne est donc égale au débit surfacique :

$$v_d = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{Q}{A} \quad (3)$$

Pour un débit de 20 ml/min et une section de 10 cm², la vitesse de déplacement est donc de 0.33 mm/sec, ce qui est du même ordre de grandeur que les vitesses de front mesurées sur des mousses faites avec des petites bulles !

Nous avons fait dans ce rapide calcul deux simplifications : tout d'abord, nous avons négligé le frottement de la mousse sur les parois. Cette force étant proportionnelle au périmètre de la colonne alors que les autres forces entrant en jeu sont proportionnelles à sa section, cette hypothèse semble être justifiée (elle est d'autant plus justifiée que la section de la colonne est grande). Ensuite, nous avons négligé la compressibilité de la mousse : puisque celle-ci est "enserrée" dans la colonne, sa compressibilité n'est due qu'à la compressibilité du gaz. Ce phénomène est donc lui aussi peu important.

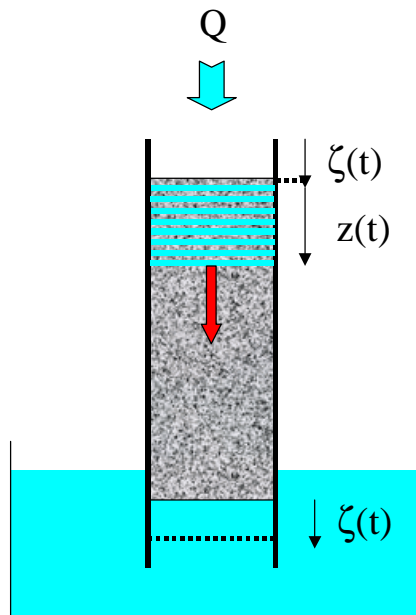


FIG. 1: Représentation schématique de l'enfoncement de la mousse dans un réservoir ouvert, dû au drainage forcé.

2 Calcul hors équilibre

On peut établir de façon plus précise l'équation régissant le déplacement de la mousse dans la colonne. On négligera comme précédemment la compressibilité de la mousse et les frottements sur les parois.

On appelle $v_d(t) = \frac{d\zeta}{dt}$ la vitesse de la mousse dans le référentiel lié au laboratoire et v_f la vitesse du front dans le référentiel lié à la mousse (v_f est la vitesse du front mesurée dans les expériences lorsque la mousse reste immobile, et est indépendante du temps).

Principe de la dynamique appliqué au liquide injecté :

La quantité de mouvement à l'instant t est : $p(t) = m(t)(v_d(t) + v_f) + dm v_0$

La quantité de mouvement à $(t+dt)$ est : $p(t+dt) = m(t+dt)(v_d(t+dt) + v_f)$

où $m(t)$ est la masse de liquide injecté dans la mousse et v_0 est la vitesse du liquide à la sortie de la pompe.

Les forces appliquées à ce système sont :

- le poids : $m(t)g$
- la force exercée sur le liquide par la mousse : $-R(t)$

d'où :

$$\frac{d}{dt} [m(t)(v_d(t) + v_f)] - \frac{dm}{dt} v_0 = m(t)g - R(t) \quad (4)$$

Principe de la dynamique appliqué à la mousse :

La quantité de mouvement à l'instant t est : $m_0 v_d(t)$

La quantité de mouvement à $(t + dt)$ est : $m_0 v_d(t + dt)$

où m_0 est la masse de la mousse en l'absence du liquide injecté.

Les forces appliquées à ce système sont :

- le poids : $m_0 g$
- la poussée d'Archimède : $-\rho g A \zeta(t)$
- la force exercée sur la mousse par le liquide : $R(t)$

On suppose que le liquide dans le réservoir ne pénètre pas dans la mousse quand celle-ci s'enfonce, de sorte que le frottement visqueux en bas de la colonne est nul.

d'où :

$$m_0 \frac{d}{dt} v_d = m_0 g - \rho g A \zeta(t) + R(t) \quad (5)$$

En additionnant les équations 4 et 5, on obtient finalement :

$$\frac{d}{dt} [m(t) (v_d(t) + v_f) + m_0 v_d(t)] - \frac{dm}{dt} v_0 = (m(t) + m_0) g - \rho g A \zeta(t) \quad (6)$$

Cette équation décrit l'évolution du système. En toute rigueur, le phénomène d'enfoncement de la mousse ne peut être découplé du phénomène de propagation du liquide dans la mousse.

Considérons que le front a un profil en "marche d'escalier" (cela n'ajoute aucune hypothèse supplémentaire, mais simplement permet de mieux "visualiser" le front). On appelle $z(t)$ la position du front dans le référentiel lié à la mousse. On a alors :

$$\begin{aligned} v_f &= \frac{dz}{dt} = \text{constante} \\ v_d &= \frac{d\zeta}{dt} \\ \frac{dm}{dt} &= \rho Q \end{aligned}$$

Remarque : *rappelons que la relation entre le débit et la vitesse du front n'est pas linéaire et dépend du modèle de drainage utilisé.*

En choisissant l'origine de t telle que : $m(t=0) = 0$, on a : $m(t) = \rho Q t$. L'équation 6 peut s'écrire comme l'équation différentielle de la seule fonction $\zeta(t)$:

$$\frac{d}{dt} \left[\rho Q t \left(\frac{d\zeta}{dt} + v_f \right) + m_0 \frac{d\zeta}{dt} \right] + \rho g A \zeta(t) = (\rho Q t + m_0) g + \rho Q v_0 \quad (7)$$

Le régime stationnaire est atteint lorsque $v_d = \frac{d\zeta}{dt} = \text{constante}$. En dérivant l'équation ci-dessus, on obtient l'expression de la vitesse de déplacement :

$$\rho g A v_d = \rho g Q \quad (8)$$

ce qui correspond bien au résultat du paragraphe précédent.

Afin d'obtenir la solution générale de l'équation 7, on peut raisonnablement négliger la masse m_0 de la mousse sèche. En cherchant l'expression $\zeta(t)$ sous la forme $\sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n$ avec la condition $\zeta(t=0) = 0$, on obtient :

$$\zeta(t) = (v_0 - v_f) t + g \left(1 - \frac{A(v_0 - v_f)}{Q} \right) \sum_{n=2}^{\infty} \left(-\frac{gA}{Q} \right)^{n-2} \frac{t^n}{(n!)^2} \quad (9)$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\zeta(t) = \frac{Q}{A}t - \left(\frac{Q}{gA}\right)^2 \left(g - \frac{gA}{Q}(v_0 - v_f)\right) \left[1 - J_0\left(2\sqrt{\frac{gA}{Q}}t\right)\right] \quad (10)$$

où J_0 est la fonction de Bessel de rang 0. Aux temps longs, on retrouve bien :
 $v_d = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{Q}{A}$.

Bibliographie

- [1] J. Banhart. *Prog. Mat. Sci.*, 47, 2001.
- [2] J. Bibette, D. C. Morse, T. A. Witten, and D. A. Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :2439, 1992.
- [3] J. J. Bikerman, J. M. Perri, R. B. Booth, and C. C. Currie. *Foams*. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [4] A. Bonfillon-Colin. PhD thesis, 1994.
- [5] J. Boussinesq. *Ann. Chim. Phys.*, pages 349, 357, 364, 1913.
- [6] V. Carrier. *Stabilité Comparée Des Mousses et Des Émulsions Aqueuses*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2001.
- [7] N. F. Djabbarah and D. T. Wasan. Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces-III : Mixed surfactant systems. *Chemical Engineering Science*, 37(2) :175–184, 1982.
- [8] M. Durand and D. Langevin. Physicochemical approach to the theory of foam drainage. *Eur. Phys. J. E*, 7 :35–44, 2002.
- [9] M. Durand, G. Martinoty, and D. Langevin. Liquid flow through aqueous foams : From the plateau border-dominated regime to the node-dominated regime. *Phys. Rev. E*, 60(6) :R6307–R6308, 1999.
- [10] D. J. Durian, D. A. Weitz, and D. J. Pine. Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics. *Science*, 252 :686–688, 1991.
- [11] D. J. Durian, D. A. Weitz, and D. J. Pine. Scaling behavior in shaving cream. *Phys. Rev. A*, 44(12) :R7902–R7905, 1991.
- [12] R. S. Elliott. *Electromagnetics : History, Theory and Applications*. IEEE Press.
- [13] J. P. Fang and P. Joos. The dynamic surface tension of SDS-dodecanol mixtures. *Colloids and Surfaces*, 65 :121–129, 1992.
- [14] M. Forstner, J. Käs, and D. Martin. *Langmuir*, 17 :567, 2001.
- [15] F. C. Frank and J. S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. i. definitions and basic principles. *Acta Crystall.*, 11 :184–190, 1958.

- [16] F. C. Frank and J. S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. analysis and classification of representative structures. *Acta Crystall.*, 12 :483–499, 1959.
- [17] K. Fuchizaki, T. Kusaba, and K. Kawasaki. Computer modelling of three-dimensional cellular pattern growth. *Phil. Mag. B*, 71 :333–357, 1995.
- [18] J. A. Glazier and B. Prause. Magnetic resonance images of coarsening inside a foam. *Physical Review Letters*, 75 :573, 1995.
- [19] I. I. Goldfarb, K. B. Kann, and I. R. Schreiber. Liquid flow in foams. *Fluid Dynamics (Official English translation of Transactions of USSR Academy of Science, series Mechanics of Liquids and Gases)*, 23 :244–249, 1988.
- [20] F. Goodrich. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 374 :341, 1981.
- [21] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique Physique*. Inter-Editions/Editions du CNRS, 1991.
- [22] C. A. Helm, J. N. Israelachvili, and P. M. M. Guiggan. *Science*, 246 :919, 1989.
- [23] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, and H. A. Stone. Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage. *Phys. Rev. Lett.*, 86(20) :4704–4707, 2001.
- [24] S. Hilgenfeldt, A. M. Kraynik, S. A. Koehler, and H. A. Stone. An accurate von neumann’s law for three-dimensional foams. *Phys. Rev. Lett.*, 86(12) :2685–2688, 2001.
- [25] S. Hutzler, G. Verbist, D. Weaire, and J. V. D. Steen. Measurement of foam density profiles using AC capacitance. *Europhys. Lett.*, 31 :497–502, 1995.
- [26] S. Hutzler and D. Weaire. Foam coarsening under forced drainage. *Philosophical Magazine Letters*, 80(6) :419–425, 2000.
- [27] A. Ishimaru. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, volume 1. Academic Press, New York, 1978.
- [28] L. Kelvin. On homogeneous division of space. *Proc. Roy. Soc.*, 55 :1, 1894.
- [29] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone. Liquid flow through aqueous foams : The node-dominated foam drainage equation. *Phys. Rev. Lett.*, 82(21) :4232–4235, 1999.
- [30] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone. A generalised view of foam drainage : Experiment and theory. *Langmuir*, 16 :6327–6341, 2000.

- [31] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone. Flow along two dimensions of liquid pulses in foams : Experiment and theory. *Europhys. Lett.*, 54(3) :335–341, 2001.
- [32] A. M. Kraynik. Foam drainage. *Sandia Report SAND 83-0844*, 1983.
- [33] L. Landau and E. Lifchitz. *Théorie de L'élasticité*. MIR, 1967.
- [34] D. Langevin. *Light Scattering by Liquid Surfaces*, chapter 11. M. Dekker, 1992.
- [35] D. Langevin. La coalescence. *Bulletin de la S.F.P.*, 115 :9–13, 1998.
- [36] P. A. Lemieux, M. U. Vera, and D. J. Durian. Diffusing-light spectroscopies beyond the diffusion limit : The role of ballistic transport and anisotropic scattering. *Physical Review E*, 57(4) :4498–4515, 1998.
- [37] R. Lemlich. A theory for the limiting conductivity of polyhedral foam at low density. *J. Colloid Interface Sci.*, 64 :107–110, 1978.
- [38] R. A. Leonard and R. Lemlich. *AICHEJ*, 11 :18, 1965.
- [39] J. R. Lu, I. P. Purcell, E. M. Lee, E. A. Simister, R. K. Thomas, A. R. Rennie, and J. Penfold. The composition and structure of sodium dodecyl sulfate-dodecanol mixtures adsorbed at the air-water interface : A neutron reflection study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174 :441–455, 1995.
- [40] J. R. Lu, R. K. Thomas, and J. Penfold. Surfactant layers at the air / water interface : Structure and composition. *Advances in Colloid and Interface Science*, 84 :143–304, 2000.
- [41] E. Lucassen. *Prog. Surface Sci Membrane Sci.*, 10 :253, 1976.
- [42] D. Monin. *Drainage et Coalescence Des Mousses de Savon*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 1999.
- [43] C. Monnereau and M. Vignes-Adler. Dynamics of 3d real foam coarsening. *Physical Review Letters*, 80(23) :5228–5231, 1997.
- [44] J. V. Neumann. Metal interfaces. In *American Society for Metals*, page 108, Cleveland, Ohio, 1952. American Society for Metals.
- [45] E. A. J. F. Peters. Theoretical and experimental contributions to the understanding of foam drainage. Master's thesis, Eindhoven University of Technology, Netherlands, 1995.
- [46] R. Phelan, D. Weaire, E. Peters, and G. Verbist. The conductivity of a foam. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :L475–L482, 1996.
- [47] J. A. F. Plateau. *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces Moléculaires*. Gaultier-Villars, Paris, 1873.

- [48] M. Poskanzer and F. C. Goodrich. Surface viscosity of sodium dodecyl sulfate solutions with and without added dodecanol. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(20) :2122–2126, 1975.
- [49] N. Rivier. *Phil. Mag. B*, 47 :L45, 1983.
- [50] N. Rivier. Statistical crystallography structure of random cellular networks. *Phi. Mag. B*, 52(3) :795–819, 1985.
- [51] N. Rivier. Maximum entropy and equations of state for random cellular structures. In P. F. Fougère, editor, *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, pages 297–308. Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [52] J. Sadoc and R. Mosseri. *Frustration Géométrique*. Eyrolles, 1997.
- [53] J. F. Sadoc and N. Rivier. *Phil. Mag. B*, 55 :537, 1987.
- [54] A. Sainlt-Jalmes, M. U. Vera, and D. J. Durian. Uniform foam production by turbulent mixing : New results on free drainage vs. liquid content. *Eur. Phys. J. B*, 12 :67–73, 1999.
- [55] L. E. Scriven. *Chem. Eng. Sci.*, 12 :98, 1960.
- [56] F. S. Shih and R. Lemlich. *AIChEJ*, 13 :751, 1967.
- [57] C. Sire. Growth laws for 3d soap bubbles. *Physical Review Letters*, 72(3) :420–423, 1994.
- [58] S. Stoyanov, C. Dushkin, D. Langevin, D. Weaire, and G. Verbist. Effect of the rheology on foam drainage. *Langmuir*, 14 :4663, 1998.
- [59] K. Tamada, S. Kim, and H. Yu. *Langmuir*, 9 :1545, 1993.
- [60] M. U. Vera, A. Saint-Jalmes, and D. J. Durian. The scattering optics of foam. *Applied Optics - LP*, 40(Issue 24) :4210, 2001.
- [61] G. Verbist and D. Weaire. *Europhys. Lett.*, 26 :631, 1994.
- [62] G. Verbist, D. Weaire, and A. M. Kraynik. The foam drainage equation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8 :3715–3731, 1996.
- [63] D. Vollhardt, G. Brezesinski, S. Siegel, and G. Emrich. Phase transition in adsorbed monolayers of sodium dodecyl sulfate / dodecanol mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 105(48) :12061–12067, 2001.
- [64] A. Vrij. *Discuss Faraday Soc.*, 42 :23, 1966.
- [65] D. Weaire. Communication privée.
- [66] D. Weaire, S. Findlay, and G. Verbist. Measurement of foam drainage using AC conductivity. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :L217–L222, 1995.
- [67] D. Weaire and S. Hutzler. *The Physics of Foams*. Oxford University Press, 1999.

- [68] D. Weaire, S. Hutzler, G. Verbist, and E. Peters. A review of foam drainage. *Advances in chemical Physics*, 102 :315–374, 1997.
- [69] D. Weaire, N. Pittet, S. Hutzler, and D. Pardal. Steady-state drainage of an aqueous foam. *Physical Review Letters*, 71(16) :2670–2673, 1993.
- [70] D. Weaire and N. Rivier. Soap, cells and statistics - random patterns in two dimensions. *Contemp. Phys.*, 25(1) :59–99, 1984.
- [71] A. Wilson, M. B. Epstein, and J. Ross. The adsorption of sodium lauryl sulfate and lauryl alcohol at the air-liquid interface. *Journal of Colloid Science*, 12 :345–355, 1957.