

Considérations sur la mesure de la tension superficielle des liquides au moyen du poids de leurs gouttes

Autor(en): **Perrot, F.-Louis**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **43 (1917)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743050>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

CONSIDÉRATIONS
SUR LA
MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES
AU MOYEN DU POIDS DE LEURS GOUTTES

PAR

F.-Louis PERROT¹

Les anciennes lois de Tate relatives au poids des gouttes issues de tubes d'écoulement ont donné naissance à un très grand nombre de recherches, parce qu'elles semblent se prêter à la mesure des tensions superficielles par la détermination du poids des gouttes, opération qui présente une apparence de simplicité considérable par rapport aux autres procédés de mesure des dites tensions.

Or tous les auteurs qui ont abordé l'application de ces lois ont constaté que les choses ne se passent point aussi simplement qu'on pourrait le prévoir. Nous avons nous-mêmes consacré deux études à cette question. Dans la première on trouvera l'analyse de tous les travaux sur ce sujet ayant paru, du moins à notre connaissance, jusqu'à l'année 1900. A la suite de cette analyse nous avons donné les résultats de nos propres essais

¹) La présente note, tirée d'un mémoire plus complet paraissant dans le *Journal de Chimie physique*, peut être considérée comme la suite de deux articles publiés dans les Archives : *Etude critique sur l'emploi du compte-gouttes pour la mesure des tensions superficielles*, par Ph.-A. Guye et F.-Louis Perrot : t. XI, pp. 225 et 345 (1901) et : *Etude expérimentale sur la forme et sur le poids des gouttes statiques et dynamiques*, par les mêmes, t. XV, p. 132 (1903). Les circonstances n'ayant pas permis à M. Guye de collaborer à cette nouvelle étude, comme il l'avait fait pour les précédentes, j'en prends naturellement seul la responsabilité. — F.-L. P.

d'application des lois de Tate à la mesure des tensions superficielles. Nous avons fait là quatre séries de recherches en variant de l'une à l'autre les conditions expérimentales. Aucune ne nous avait conduits à un résultat vraiment satisfaisant, c'est-à-dire donnant d'une façon *précise* et *immédiate* des valeurs des tensions superficielles égales à celles qu'on trouvait par d'autres méthodes, notamment par celle des ascensions capillaires. Une des quatre séries, la seconde, nous avait permis, pourtant, d'obtenir des résultats rapprochés, mais en usant d'une formule de correction dont le caractère était empirique.

Dans un second mémoire, précédé de plusieurs notes préliminaires, nous avons entrepris l'étude de l'égouttement des liquides d'une façon plus générale et décrit les variations de forme et de poids des gouttes de formation plus ou moins rapide et de celles de formation très lente que nous avons été les premiers à désigner respectivement des termes de *gouttes dynamiques* et *gouttes statiques*. Des clichés cinématographiques nous avaient permis de saisir les variations de forme pendant le détachement de la goutte, et de discuter certaines hypothèses rencontrées au cours du dépouillement de travaux antérieurs ou contemporains.

Depuis l'époque de nos travaux, un grand nombre de notes et mémoires ont paru qui se rattachent au même sujet. Sans faire de nouvelles recherches, nous avons pris note de celles des autres et il nous a paru dernièrement utile de les collationner et analyser toutes dans un mémoire que l'on trouvera publié ailleurs⁽¹⁾. Nous renvoyons à ce mémoire pour l'analyse des travaux en question et pour la liste bibliographique complète, qui donne leurs titres, au nombre de plus de cinquante.

Le présent extrait a pour but d'exposer dans les *Archives* quelques considérations auxquelles nous a conduits l'étude de cette abondante littérature. Lorsque nous ferons allusion aux recherches de tel ou tel auteur, le lecteur voudra bien s'en référer aux analyses parues dans notre mémoire complet. Ceux qui ne l'auraient pas à leur portée pourraient consulter la *Liste bibliographique* que nous donnerons sous forme abrégée.

¹⁾ *Journal de Chim. phys.*, t. XV, p. 164, 1917.

Il faut rappeler le texte classique de l'énoncé de Tate, tel qu'il figure dans le vol. 27 du « Philosophical Magazine », de 1864, p. 176 :

1. Toutes choses égales d'ailleurs, le poids d'une goutte liquide est proportionnel au diamètre du tube dans lequel elle se forme.

2. Le poids de la goutte qui s'écoule d'un tube est proportionnel au poids du liquide qui serait soulevé dans ce tube par la suite de l'action capillaire.

3. L'augmentation du poids de la goutte est proportionnel aux diamètres des surfaces circulaires sur lesquelles elles se forment.

4. Toutes choses égales d'ailleurs, le poids de la goutte est diminué par un accroissement de température.

On remarque dans ces quatre principes et d'autres qui les accompagnaient des points accessoires, lesquels avaient déjà fait l'objet d'observations antérieures à celles de Tate, par exemple l'effet de la température. Aussi bien ne s'agit-il pas de nous y arrêter de nouveau. Nous nous bornerons à retenir le principe 2, et le principe 1 pour autant qu'il est lié au (2) dans son application à la mesure des tensions au moyen des poids des gouttes.

On a résumé généralement les lois de Tate par l'expression suivante $P = 2\pi r\gamma$ qui établit que le poids de la goutte est égal à la tension superficielle multipliée par la circonférence du tube d'écoulement.

Cette formule implique que : 1° pour un même liquide ($\gamma =$ constante) les poids (P) seront proportionnels aux sections de tubes différents et 2° pour un même tube ($r =$ constante) les poids seront proportionnels aux tensions superficielles des divers liquides.

Tate, en ajoutant les mots « toutes choses égales d'ailleurs », avait déjà fait lui-même une réserve quant à la simplicité de l'énoncé de ses lois. C'est ainsi que la généralité des observateurs a constaté le trouble profond qui leur est apporté par le facteur *vitesse d'écoulement*. Aussi ne sera-t-il jamais question de vérifier la loi de Tate avec quelque chance de succès qu'avec des vitesses

d'écoulement extrêmement faibles (soit avec une formation très lente de la goutte).

J.-Livingston-R.-Morgan, avec ses élèves, a consacré à l'application du principe de Tate un nombre considérable de notes. Dans la première de ces notes il remarque que c'est à tort qu'on a résumé la loi de Tate par l'expression $P = 2 \pi r \gamma$.

Il dit que « sans doute le second principe de Tate montre que
« le poids de la goutte est proportionnel à la tension superficielle car le poids d'un liquide s'élevant dans un tube par
« l'action capillaire est proportionnel à la tension superficielle,
« et sa première loi montre que le poids de la goutte est proportionnel au diamètre du tube; mais il n'a point impliqué
« que le poids de la goutte soit égal au produit de la circonférence de contact par la tension superficielle. La véritable
« expression analytique des deux premières lois telles qu'il les
« avait énoncées devrait être $P = K_1 \gamma D$ dans laquelle K_1 est
« une constante et D le diamètre du tube; ou bien, si les
« gouttes sont toutes formées par le même tube (soit $D =$
« constante), $P = K \gamma$, K étant une nouvelle constante. »

Les travaux qui se rattachent à l'application des principes dits lois de Tate ont varié avec l'orientation scientifique de leurs auteurs. Les adeptes de la physique mathématique ont abordé la relation entre le poids des gouttes et la constante capillaire comme un problème d'analyse, en partant des formules fondamentales de la théorie capillaire. Ils ont cherché à établir l'équation du profil de la masse d'un liquide suspendu sous une surface plane circulaire (représentant la section du tube d'écoulement) et à trouver par le calcul le poids de la portion de cette masse qui se détachera au moment de la rupture de l'équilibre. La distinction s'établit ainsi forcément entre la goutte *pendante* (ou entière) et la goutte *tombée*. (Voir nos recherches antérieures).

L'étude analytique du problème avait été faite autrefois par divers théoriciens, entre autres par Neumann⁽¹⁾. Mais c'est

¹⁾ F. Neumann. Vorlesungen über der Theorie des Kapillarität. Herausg. von A. Wangerin. Leipzig 1894.

surtout Théod. Lohnstein qui, par un autre procédé de calcul, a trouvé un moyen de prévoir le poids de la goutte tombée en fonction du diamètre du tube d'écoulement et de la tension superficielle du liquide. La formule à laquelle il aboutit n'est pas l'énoncé d'une simple proportionnalité comme celle que Tate croyait avoir établie. Il a trouvé qu'il fallait ajouter à l'équation un terme variable, fonction du rapport entre le rayon du tube et la constante capillaire, soit $f\left(\frac{r}{a}\right)$. On sait que a (*constante capillaire*) est en relation avec la *tension superficielle* γ , ou α , de la façon suivante : $\alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma$. La valeur de $f\left(\frac{r}{a}\right)$ a été calculée par Lohnstein pour une série de valeurs de $\left(\frac{r}{a}\right)$ et rangée dans une table. En appliquant formule et table aux résultats numériques de poids de gouttes et de tensions trouvés par plusieurs auteurs sur d'assez nombreux liquides, Lohnstein constata que le *calculé* correspondait d'une manière satisfaisante à l'*observé*.

Plusieurs encore ont abordé le côté mathématique du sujet, entre autres Lord Rayleigh qui arriva, de son côté, à une table analogue à celle de Lohnstein, donnant un terme correctif à la formule de proportionnalité des poids aux tensions. Kohlrausch a proposé une fusion des deux tables et une condensation des formules Lohnstein-Rayleigh et a trouvé que l'on obtenait ainsi une concordance très satisfaisante entre les résultats des tensions calculées et observées, notamment en ce qui concerne nos anciennes mesures.

Des auteurs appartenant à une discipline moins strictement mathématique, notamment certains physico-chimistes, ont pris la question au point de vue expérimental. Ce fut particulièrement le cas de l'école américaine avec Morgan et ses élèves et Harkins avec ses collaborateurs.

Morgan s'est en somme essayé, et a réussi en apparence, à faire plier les résultats expérimentaux à la formule de Tate, sans correctif; mais ce fut au prix de précautions multiples et

de restrictions graduelles. Il a réuni un matériel d'observations considérable au point de vue de la connaissance des tensions superficielles, en utilisant des tubes d'écoulement de formes et dimensions spéciales. Il étalonne un tube par rapport à un liquide type dont la tension superficielle est très exactement connue, ayant été déterminée par la méthode des ascensions capillaires. Il pèse la goutte du liquide type issue du tube choisi. On obtient ainsi la *constante* K du tube, laquelle permet d'obtenir la tension superficielle des autres liquides au moyen du poids de leurs gouttes par l'emploi de la simple formule de proportionnalité.

On pourrait grouper tous les travaux sur le sujet en deux catégories :

a) Ceux dans lesquels on essaye d'amender la formule dite de Tate de façon à la rendre applicable à la généralité des liquides et des diamètres usuels des tubes d'écoulement.

Dans cette catégorie rentrent les auteurs suivants : Traube, Duclaux, Rayleigh, Guye et Perrot, Lohnstein, Kohlrausch, Harkins. La série des mémoires de Lohnstein est ce qui a paru de plus approfondi comme résultats théoriques dans cette direction.

b) Ceux dans lesquels on circonscrit les conditions de formation des gouttes de façon à rendre la formule de Tate applicable, sans changements, dans de telles conditions spéciales.

Dans cette catégorie peuvent se ranger les recherches de Antonow, Ollivier, Morgan ; celles de Guglielmo rentreraient à la fois dans les deux catégories. Les mémoires de Morgan et de ses collaborateurs sont ce qui a paru de plus satisfaisant dans cette direction.

Les travaux de Morgan sont loin d'avoir résolu le problème du poids de la goutte en fonction du diamètre d'écoulement et de la tension superficielle dans n'importe quelles conditions expérimentales. Ce n'est qu'en choisissant un certain mode opératoire qu'il a réussi à se servir de la formule de proportionnalité sans termes correctifs. Il en résulte que, même pour des

gouttes formées à l'extrémité de tubes du genre de ceux qui sont ce qu'on appelle couramment *compte-gouttes*, la formule de Tate n'est applicable qu'à des dimensions et des formes de compte-gouttes spécialement délimitées. En effet, l'examen détaillé des résultats numériques de Morgan et celui des profils de gouttes de liquides observés par d'autres auteurs tendent à donner l'idée que les choses se passent différemment avec différents tubes pour un même liquide et différemment aussi avec différents liquides pour un même tube. Toutefois, quand il s'agit de liquides ayant des propriétés générales analogues (solutions dans un même dissolvant, séries homologues, etc.), la formule de Tate se trouve pouvoir être utilisée sans correctif.

Lohnstein a suffisamment passé au crible les recherches de Morgan pour que nous n'ayons pas à insister davantage sur leur insuffisance théorique. Comme on l'a vu plus haut, il a établi par l'analyse une relation basée exclusivement sur la capillarité et qui fait intervenir une fonction $f\left(\frac{r}{a}\right)$ dans l'équation de proportionnalité, laquelle devient $P = 2\pi r\alpha \cdot f\left(\frac{r}{a}\right)$.

Les vérifications que lui-même et d'autres ont faites de la nouvelle formule, en lui appliquant des poids de gouttes trouvés expérimentalement, ont été assez généralement satisfaisantes. Mais Harkins, qui admet la solution de Lohnstein comme très bonne, dit toutefois que le calcul des $f\left(\frac{r}{a}\right)$ n'a pas été poussé assez exactement par cet auteur et que sa table ne peut pas fournir des résultats d'une précision supérieure à 4 %.

La formule de Lohnstein ne peut, du reste, servir qu'avec l'aide de cette table de la fonction $f\left(\frac{r}{a}\right)$ correspondant à une série de valeurs du rapport $\frac{r}{a}$. Elle présuppose donc la connaissance du facteur a , qui dépend elle-même de celle de la tension superficielle. Si donc la formule de Lohnstein permet de trouver les poids des gouttes au moyen du rayon et de la tension, elle ne donnera pas de prime abord la solution de la question inverse, de beaucoup la plus intéressante : trouver la tension au moyen du poids de la goutte. Pour arriver à ce dernier résultat,

il faudrait procéder par approximations successives en tirant une première valeur, provisoire, de α de la vieille formule classique. Cet α permettrait de calculer pour chaque expérience a et $\frac{r}{a}$ puis de choisir la $f\left(\frac{r}{a}\right)$ correspondante dans la table. On tirerait alors de la nouvelle formule une valeur de α déjà meilleure que la provisoire, et ainsi de suite.

Harkins pour son étude sur la formule de Lohnstein a imaginé deux appareils marchant concurremment, l'un pour mesurer le poids des gouttes, l'autre pour mesurer les ascensions. Il obtint ainsi P et a et put utiliser la formule de Lohnstein et sa table pour la mesure de α . Cette double opération se justifiait dans un travail de vérification, mais elle enlèverait tout caractère pratique à la mesure des tensions superficielles par le poids des gouttes, puisque c'est pour éviter d'avoir à mesurer des ascensions capillaires qu'on a cherché à utiliser la simple pesée des gouttes.

Ce que nous reprochons encore à Lohnstein c'est de s'être basé exclusivement sur la théorie capillaire. Il n'a tenu compte ni de l'influence de la pression hydrostatique (signalée par Guglielmo, admise par Ollivier), ni de la cohésion (signalée par Leduc), ni de la rigidité, etc. Il est fort possible que le rôle de ces divers facteurs soit très faible, ou qu'ils n'interviennent même pas, ou que leurs effets s'annulent; mais encore faudrait-il en être sûr et ne pas les ignorer en posant les données du problème.

A ce propos nous avons lu avec satisfaction, à la page 255 de la première note de Harkins et Humphery, que M. E.-D. Wilson se proposait de faire des calculs plus complets que ceux de Lohnstein, en introduisant d'autres facteurs dans les équations, en particulier la *viscosité*. Il espère aussi pouvoir expliquer comment il se fait que les résultats de Morgan, si dignes de confiance au point de vue expérimental, ne concordent pas d'une façon plus satisfaisante avec ceux calculés au moyen de la formule de Lohnstein.

L'adoption du qualificatif de *statiques* pour les gouttes formées très lentement, en opposition avec celui de *dynamiques* appliqué

à celles formées rapidement, n'implique point que, chez les premières, tout effet dynamique soit absent au moment de leur détachement. A vrai dire nous ne voyons pas comment un détachement d'une masse liquide pourrait se concevoir qui ne serait pas produit par quelques forces produisant quelque mouvement de la masse⁽¹⁾.

Toute formule où intervient comme paramètre le rayon de la surface sous laquelle pendait primitivement la goutte entière, ne peut pas, à priori, être rigoureusement appliquée à l'évaluation du poids de la goutte tombée. Le détachement ayant lieu par étranglement, le rayon de la partie étranglée passe graduellement par une série de valeurs jusqu'à être égal à zéro. Toute brève que soit la durée de l'étranglement, cette durée n'est pas nulle et laisse la possibilité d'un afflux de la partie supérieure à la partie inférieure à travers l'étranglement. En outre si l'étranglement commence à se dessiner à un certain niveau et suivant un certain cercle, loin de rester au même niveau ce cercle descendra, comme s'il glissait en se resserrant à mesure autour d'un cône renversé. On voit que le processus du détachement doit être très compliqué.

C'était l'analyse cinématographique⁽²⁾ du détachement de gouttes de benzène et d'aniline qui nous avait confirmés dans les vues qui précèdent. Peut-être des expériences portant sur un plus grand nombre de tubes et de liquides par un procédé analogue conduiront-elles un jour à serrer de plus près le phénomène. Il est à prévoir que, sous son apparente simplicité, il restera toujours très difficile à analyser mathématiquement et à exprimer par une formule permettant de calculer les tensions au moyen de poids de gouttes et d'autres données expérimentales.

¹⁾ Neumann avait dit ceci : Die Beobachtung an Rotationstropfen zeigt, dass, sobald die Oberfläche an einer Stelle vertical wird, der Tropfen sehr schnell alle weiteren Stadien bis zum Abreissen durchläuft; eine sehr geringe Aenderung des Volumens scheint eine sehr grosse der Oberfläche zu bewirken. Man beobacht eigentlich ein Bewegungsphaenomen. Indessen kann man für den Moment des Abreissens nicht gut eine andere Annahme als die obrige machen, wenn man nicht ganz willkürlich verfahren will (*loc. cit.*, p. 128).

⁽²⁾ Voir : *Archives*, T. XV, p. 178 bis et pl. IV (1903).

En attendant on peut conclure ainsi :

1. La formule classique de proportionnalité du poids des gouttes aux tensions superficielles, $P = 2\pi r\gamma$ doit être définitivement abandonnée, elle n'est qu'une approximation fallacieuse.

2. La qualification de loi ne doit plus être acceptée pour désigner l'énoncé de Tate.

3. La théorie de Lohnstein, bien que fondée sur une base trop exclusivement capillaire et statique, peut être admise provisoirement, avec avantage, en remplacement de l'ancienne formule classique de proportionnalité.

4. Pour des investigations purement expérimentales, notamment au point de vue physico-chimique, le procédé de Morgan peut être employé, à condition d'opérer dans les limites et avec les restrictions que l'auteur a été graduellement amené à s'imposer au cours de ses travaux.

3. Une relation donnant le poids de la goutte tombée en fonction de toutes les propriétés et mouvements du liquide qui peuvent concourir à le déterminer reste encore à trouver.

Chambésy (Genève), avril 1917.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

P.-A. Guye et F.-L. Perrot. *Archives Sc. phys. et nat.*, T. VIII, p. 590 (1899); T. XI, p. 225 et 345 (1901); T. XIII, p. 80 (1902); T. XIV, p. 699 (1902); T. XV, p. 132 (1903). — *C. R.*, T. 132, p. 1043 (1901); T. 135, p. 459 et p. 621 (1902).

Leduc et Sacerdote. *C. R.*, T. 135, p. 95 (1902).

G. Guglielmo. *Rend. R. Accad. dei Lincei*, T. XII, p. 462 (1903).

G. Kuéera. *Ann. der Physik*, Bd. 11, S. 529 u. S. 698 (1903); Bd. 16 S. 789 (1905).

R. Feustel. *Ann. der Phys.*, Bd. 16, S. 61 (1905).

C. Forch. *Ann. der Phys.*, Bd. 17, S. 744 (1905).

Th. Lohnstein. *Ann. der Phys.*, Bd. 20, S. 237, und S. 606 (1906), Bd. 21, S. 1030 (1906); Bd. 22, S. 767 (1907). — *Zeitschr. für physik.-chimie*, Bd. 64, S. 686 (1908); Bd. 84, S. 410 (1903).

F. Kohlrausch. *Ann. der Phys.*, Bd. 20, S. 798 (1906); Bd. 22, S. 191 (1906).

H. Ollivier. *Ann. de chim. et de phys.*, Série 8, T. 11, p. 229 et 289 (1907).

G.-F. Antonow. *Journ. chim. phys.*, T. V, p. 372 (1907).

J.-L.-R. Morgan (et ses collaborateurs). *Journ. of the Americ. chem. Soc.*, Vol. 30, p. 360, p. 1055, p. 1069 (1906); Vol. 31, p. 309 (1909); Vol. 32, p. 349 (1911); Vol. 33, p. 643, p. 657, p. 672, p. 1041, p. 1060, p. 1275, p. 1713 (1911); Vol. 35, p. 1249, p. 1505, p. 1750, p. 1759, p. 1821, p. 1834, p. 1845, p. 1856 (1913); Vol. 37, p. 1461 (1905); Vol. 38, p. 555, p. 344 (1906). — *Beiblätter der Ann. der Phys.* Bd. 38 (1914). *Zeitschr. f. physik.-chemie*, Bd. 89, S. 385 (1915).

E. Higgins. *Journ. of the Americ. chem. Soc.*, Vol. 30, p. 1069 (1908).

R. Cenac. *Beiblätter der Ann. der Phys.*, B. 37, p. 1362 (1913).

W.-D. Harkins (et ses collaborateurs), *Journ. of the Americ. chem. Soc.*, Vol. 38, p. 228, p. 236, p. 242, p. 246 (1916).
