HAL
open science

L'épaisseur de la couche capillaire - (2e mémoire)

Gerrit Bakker

To cite this version:

Gerrit Bakker. L'épaisseur de la couche capillaire - (2e mémoire). J. Phys. Theor. Appl., 1905, 4 (1), pp.96-105. 10.1051/jphystap:01905004009601 . jpa-00241074

HAL Id: jpa-00241074

https://hal.science/jpa-00241074

Submitted on 4 Feb 2008

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.

L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE CAPILLAIRE

(2e mémoire) :

Par M. GERRIT BAKKER (1).

Plusieurs physiciens, en premier lieu de Heen, puis Ramsay, Gouy, Cailletet et Colardeau, Galitzine et Wilip, Dwelshauvers-Dery, Kuenen, Hagenbach, Teichner (2), ont observé, au voisinage de la température à laquelle le ménisque disparaît dans un tube de Natterer, des phénomènes qui paraissent en contradiction avec la théorie d'Andrews, où l'on suppose que les molécules restent les mêmes dans la vaporisation. Toutes les observations prouvent d'une manière satisfaisante qu'on a, au voisinage de cette température, dans un tube de Natterer supposé vertical, une infinité de densités qui, en dehors de toute influence de la pesanteur, vont en diminuant constamment depuis le bas jusqu'en haut du tube.

Aux températures basses, on a sensiblement deux phases dans le tube, la phase liquide et la phase vapeur ; mais, si on y regarde de près, on trouve entre ces deux phases la couche capillaire, qui n'est autre chose qu'une couche de transition *formée d'une infinité de phases* en équilibre sur leurs soutiens réciproques, de sorte que, *qualitativement*, on a aux températures basses le même phénomène d'une infinité de densités qu'à la température de Cagniard-Latour (3),

(1) Voir le 1er mémoire (*J. de Phys.*, 4e série, t. III, p. 927; 1904).

(2) Voir E. Mathias, *le Point critique des corps purs*, p. 240 ; C. Naud, Paris, 1903.

(3) Avec Mathias j'appelle ainsi la température à laquelle le ménisque disparaît ; la température critique, qui est plus élevée, est celle à laquelle on a une densité unique dans le tube.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphystap:01905004009601

la différence consistant en ce que l'espace occupé par la couche de transition est petit par rapport à celui des phases homogènes. On pourrait donc résumer le phénomène aux basses températures en disant que la couche capillaire devient plus épaisse quand la température s'élève, que cette épaisseur devient trop grande à la température de Cagniard-Latour pour permettre de voir un ménisque, la variation de la densité étant trop lente pour qu'on puisse parler d'une discontinuité, et qu'entre cette température et la température critique la couche de transition continue à s'épaissir jusqu'à ce qu'on ait partout une densité unique. Cette manière de voir serait en accord avec une remarque de Teichner, où il dit qu'on comprendrait très difficilement, au point de vue cinétique, deux phases homogènes de densités très voisines séparées par une couche de transition mince. Sa méthode élégante des flotteurs fait voir, pour ainsi dire, l'épaississement de la couche de transition [1] ; les flotteurs qui, au-dessous de la température de Cagniard-Latour, se trouvent à la même hauteur (celle du ménisque), se disjoignent dès que cette température est franchie ; leur écartement vertical mesure, pour ainsi dire, l'épaisseur de la couche de transition. Les densités moyennes des phases au-dessus et au-dessous du niveau où le ménisque disparaît doivent donc être fonctions du remplissage du tube (de Heen).

Nous avons vu que les deux phases homogènes, liquide et vapeur, sont séparées par une couche de transition qui devient de plus en plus épaisse quand on élève la température. Si le tube a une longueur moindre que l'épaisseur de la couche de transition pour une température déterminée, on n'a plus de phases homogènes aux extrémités du tube. Voyons si ce phénomène est nécessairement en contradiction avec les théories classiques d'Andrews, de James Thomson et de Van der Waals.

Si on se fonde sur la théorie des fluides de Laplace et de Gauss dans laquelle les forces de cohésion admettent un potentiel et se calculent comme des forces s'exerçant entre des éléments de volume, on doit admettre qu'à toute température on a une infinité de phases le long d'un tube de Natterer : *théoriquement la couche de transition est infinie à toute température*. En effet, supposons un instant une couche de densité variable entre deux phases homogènes ; cette couche produira un champ de force qui agira sur les phases homo-

[1] *Annalen der Physik*, 4e série, t. XIII ; 1904.

gènes et détruira immédiatement leur homogénéité. Prenons un axe des abscisses normal à la surface du ménisque et un axe des ordonnées perpendiculaire au premier, les courbes qui représentent dans ce système d'axes la densité et le potentiel des forces d'attraction doivent nécessairement être asymptotes à deux droites relatives aux phases qu'on peut considérer comme homogènes (Voir *fig.* 1). AC et AB sont respectivement les valeurs négatives du potentiel V pour les phases liquide et vapeur.

C'est ce que j'ai remarqué déjà dans ce *Journal* (1); mes considérations étant indépendantes de la grandeur de la différence des potentiels pour les phases homogènes et supposant un fluide dont les surfaces isopotentielles et les surfaces d'égale densité soient des plans parallèles, elles sont applicables à la couche de transition au voisinage de la température de Cagniard-Latour. Dans le tube de Natterer, les surfaces de niveau sont en effet des plans perpendiculaires à l'axe du tube.

Alors qu'on a théoriquement le droit de concevoir l'épaisseur de la couche de transition comme infinie à toute température inférieure à la température critique, on peut toujours indiquer une limite au-dessous de laquelle on ne doit pas prendre cette épaisseur sans commettre d'erreur dans le calcul de la constante capillaire de Laplace, *laquelle doit exister entre la température de Cagniard-Latour et la température critique*, car, pour un fluide dont les surfaces de niveau sont des plans parallèles, j'ai démontré que *la cohésion dans la direction des lignes de force a une valeur différente de celle qu'elle a parallèlement aux surfaces de niveau* (2). On trouve pour la différence des cohésions, égale à celle des pressions hydrostatiques, soit en se servant de la fonction potentielle $-f\frac{e^{-qr}}{r}$, soit d'une manière générale, comme je l'ai démontré :

$$p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2,$$

formule dans laquelle p_1 est la pression hydrostatique dans la direction des lignes de force (3).

Dans un tube de Natterer, au-dessus de la température de Cagniard-

(1) *J. de Phys.*, 4e série, t. II, p. 360; 1903.
(2) *J. de Phys.*, 3e série, t. IX, p. 394; 1900.
(3) *J. de Phys.*, 3e série, t IX, p. 403; 1900.

Latour, on a donc encore une vraie tension capillaire qui ne peut être négligée, vu la différence entre les densités moyennes du haut et du bas du tube (P. de Heen). Quoique la différence $p_1 - p_2$ soit plus faible par unité de surface que pour les températures basses, la variation de la densité ainsi que celle du potentiel étant plus lentes, l'intégrale

$$\int_1^2 (p_1 - p_2)\, dh,$$

étendue à toute l'épaisseur de la courbe de transition, peut avoir des valeurs du même ordre de grandeur qu'immédiatement au-dessous de la température de Cagniard-Latour. Cette intégrale n'étant autre chose que la constante capillaire de Laplace, on peut s'attendre à ce que *la constante capillaire diminue assez lentement au-dessus de la température de Cagniard-Latour*, car, des deux facteurs qui la composent, l'un décroît, tandis que l'autre augmente. Cela s'accorde avec une remarque de Van der Waals [1] dans laquelle il dit que la courbe qui représente la constante capillaire en fonction de la température doit être tangente à l'axe des températures à la température critique.

Il n'est peut-être pas superflu de remarquer qu'on ne peut pas calculer la tension capillaire de la couche de transition au-dessus de la température de Cagniard-Latour par la formule connue de l'ascension du liquide dans un tube capillaire, car, à partir du moment où le ménisque devient plan et disparaît, les considérations ordinaires de Laplace relatives à l'ascension du liquide dans un tube capillaire ne sont plus applicables : *on a encore une tension capillaire, mais on ne peut plus parler d'une ascension du liquide.*

L'épaisseur de la couche capillaire étant théoriquement infinie à toute température, l'expression de la constante capillaire est :

$$\text{(1)} \qquad H = \frac{1}{4\pi f} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh.$$

En réalité, on prend l'intégrale entre deux limites telles qu'on puisse négliger l'erreur commise, ou, ce qui revient au même, on

---

[1] *Théorie thermodynamique de la capillarité* (*Arch. Néerl.*, t. XXVIII, p. 174).

remplace la *fig.* 1 par la *fig.* 1 *bis*, de sorte qu'on a :

$$(1\ bis) \qquad H = \frac{1}{4\pi f}\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh,$$

les indices 1 et 2 se rapportant aux points P et S de la figure ci-contre.

La longueur PS′ représente donc une limite de l'épaisseur de la couche de transition. Quant aux courbes des *fig.* 1 et 1 *bis*, leur forme générale se déduit de l'isotherme théorique de Van der Waals. En effet, pour une masse de fluide où les surfaces isopotentielles des forces d'attraction et les surfaces d'égale densité sont des plans parallèles, l'équation différentielle à laquelle obéit le potentiel quand on admet la fonction potentielle

$$-f\frac{e^{-qr}}{r}$$

est, avec les axes précédents, ρ désignant la densité :

$$(2) \qquad \frac{d^2V}{dh^2} = q^2V + 4\pi f\rho$$

et, avec des axes ox, oy, oz quelconques,

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = q^2V + 4\pi f\rho \text{ [1]}.$$

D'autre part, θ étant la *pression thermique*, on a $d\theta = -\rho dV$.

Or, p étant la pression hydrostatique d'une phase homogène dont la densité a la même valeur que celle du point considéré, on a : $p = \theta - a\rho^2$, d'où

$$(3) \qquad dp + 2a\rho d\rho = -\rho dV, \qquad \text{ou} \qquad vdp + 2ad\rho = -dV,$$

car $\rho v = 1$. Désignons par μ le potentiel thermodynamique, on a :

$$vdp = d\mu, \qquad \text{d'où} \qquad \int_0^h vdp = \mu - \mu_1.$$

L'équation (3) devient donc :

$$d\mu + 2ad\rho = -dV,$$

---

[1] *J. de Phys.*, 3e série, t. IX, p. 396; 1900.

d'où, en intégrant :

$$V + 2a\rho = \mu_1 - \mu. \tag{4}$$

Si on remplace, dans l'équation (2), q par $\frac{1}{\lambda}$ et si on remarque que $a = 2\pi f \lambda^2$, les équations (2) et (4) donnent :

$$\lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} = \mu_1 - \mu. \tag{5}$$

Or la forme générale des isothermes théoriques de Van der Waals apprend que $\mu = \mu_1$ aux trois points H, F et K, tels que H et K sont les intersections de l'isotherme réelle avec l'isotherme théorique, tandis que F est le point pour lequel on a :

Surface NMGH = surface LFGM.

La différence $\mu - \mu_1$ s'annulant trois fois, il doit en être de même de $\frac{d^2V}{dh^2}$, d'après (5), c'est-à-dire que la courbe qui représente V en fonction de h, asymptotique aux droites BB′, CC′, qui définissent les potentiels des phases homogènes du liquide et de la vapeur, *a un seul point d'inflexion* Q (*fig.* 1 *bis*).

$\frac{dV}{dh}$ est considéré comme nul aux points P et S, tandis qu'il passe par un maximum au point d'inflexion Q. La *fig.* 4 représente la variation de $\frac{dV}{dh}$ en fonction de h ; Q′ correspond à $h = 0$ et $\frac{dV}{dh}$ s'annule pour $h = +\infty$ et $h = -\infty$, la courbe étant deux fois asymptotique à l'axe des h. Les points d'inflexion G et P de la *fig.* 4 s'interprètent simplement. On a, en effet, d'après (5) :

$$-\lambda^2 \frac{d^3V}{dh^3} = \frac{d\mu}{dp} \cdot \frac{dp}{dv} \cdot \frac{dv}{dh} = v \frac{dp}{dv} \frac{dv}{dh},$$

p et v étant la pression et le volume spécifique d'une phase homogène de densité égale à celle du point considéré. Si la densité diminue d'une manière continue dans la couche de transition en allant du liquide vers la vapeur et si $\frac{dV}{dh}$ ne change pas de signe, $\frac{dp}{dv}$ étant nul aux points G et P de la *fig.* 3, on doit avoir aux deux points G et P qui leur correspondent sur la *fig.* 4 une in-

flexion, car

$$\frac{d^3V}{dh^3} = 0 = \frac{d^2}{dh^2}\left(\frac{dV}{dh}\right).$$

Menons les tangentes à la courbe en ces points et soient L et M leurs intersections avec l'axe des h. Pour les basses températures, le passage de l'état liquide à l'état de vapeur est si rapide dans la couche capillaire qu'il donne l'illusion d'une discontinuité, c'est-à-dire que dans la *fig.* 1 la courbe reste partout extrêmement voisine des droites BB′,CC′ à laquelle elle est asymptotique. De même, pour les basses températures, les points G et P de la *fig.* 4 sont peu éloignés de L et de M, de sorte que LM peut être considéré comme une limite de l'épaisseur de la couche capillaire. Or j'ai trouvé antérieurement [1] pour LM l'expression :

$$(6) \qquad h = \frac{6}{5\pi f} \cdot \frac{a^2(\rho_1 - \rho_2)^2}{H}.$$

---

[1] Voir *J. de Phys.*, 4e série, t. II, p. 364, équation (21); 1903. — J'ai remplacé $a(\rho_1 - \rho_2)$ par la chaleur de vaporisation interne r, mais ce n'est pas nécessaire: du reste, quand les forces qui s'exercent entre les éléments de volume (théorie de Laplace) dépendent de la température, ce remplacement n'est plus permis (Voir *Zeitschr. für phys. Chem.*, t. XII, p. 672 ; 1893).

Remarque. — Dans le calcul de LM, j'ai considéré la courbe LVQWM (*loc. cit.*, *fig.* 3 de la page 363) comme formée de deux arcs de parabole : mais il est possible de démontrer d'une manière générale que l'*ordre de grandeur* de LM est bien donné par l'expression (6). En effet, le centre de gravité de l'aire LVQWML est compris entre celui du triangle curviligne LQM et celui du rectangle de base LM et de hauteur QS, et sa distance à l'axe des h est donnée par $\delta \times$ QS, δ étant un nombre compris entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. On trouve ainsi:

$$(\alpha) \qquad \frac{\pi f H}{a(\rho_1 - \rho_2)} = \delta \,.\, 2\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}.$$

On voit ensuite facilement que l'on a:

$$\text{LM}\,.\,\text{QS} > \text{surface LVQWML} > \frac{1}{2}\,\text{LM}\,.\,\text{QS}.$$

θ représentant un nombre compris entre 1 et $\frac{1}{2}$, on aura donc :

$$(\beta) \qquad 2a(\rho_1 - \rho_2) = \theta h \,.\, 2\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}.$$

En éliminant $\sqrt{p_1 - p}$ entre (α) et (β), il vient :

$$h = \frac{2\delta}{\theta\pi f}\,\frac{a^2(\rho_1 - \rho_2)^2}{H}.$$

En désignant par η un nombre compris entre 2 et $\frac{2}{3}$, on peut donc écrire:

$$h = \frac{\eta}{\pi f} \cdot \frac{a^2(\rho_1 - \rho_2)^2}{H}$$

et celle-ci peut être considérée comme une valeur *pratique* de l'épaisseur de la couche de transition, au-dessous de laquelle on ne pourrait pas descendre sans commettre une erreur sensible dans le calcul de la constante capillaire.

Si l'interprétation précédente est exacte et si les phénomènes critiques peuvent être interprétés comme un épaississement de la couche de transition, *la question se pose de savoir si cet épaississement est absolument en désaccord avec les théories classiques d'Andrews et de Van der Waals* (1).

D'après la loi du diamètre rectiligne, on a :

$$\rho_1 + \rho_2 = m - n\mathrm{T},$$

m et n étant des constantes positives ; d'où :

$$\frac{d(\rho_1 + \rho_2)}{d\mathrm{T}} = -n\,;$$

$$\lim \frac{d(\rho_1 - \rho_2)^2}{d\mathrm{T}} = \lim 2(\rho_1 - \rho_2)\frac{d(\rho_1 + \rho_2)}{d\mathrm{T}} = -2n\Delta,$$

On a de même au point critique :

$$\frac{d(\rho_1\rho_2)}{d\mathrm{T}} = \rho_1\frac{d\rho_2}{d\mathrm{T}} + \rho_2\frac{d\rho_1}{d\mathrm{T}} = \rho_1\frac{d(\rho_1 + \rho_2)}{d\mathrm{T}} = -n\Delta.$$

On a donc au point critique, *comme conséquence de la théorie d'Andrews et de Van der Waals :*

$$\lim \frac{d(\rho_1 - \rho_2)^2}{d\mathrm{T}} = \lim \frac{d(\rho_1 + \rho_2)^2}{d\mathrm{T}} - 4\lim \frac{d(\rho_1\rho_2)}{d\mathrm{T}} = +2n\Delta.$$

La fonction a ne devenant pas infinie au point critique, on a enfin :

$$(7) \qquad \frac{d\left\{a^2(\rho_1 - \rho_2)^2\right\}}{d\mathrm{T}} = \text{quantité finie positive.}$$

D'après une remarque de Van der Waals (2), on a à la température

(1) M. Mathias a donné dans ce recueil (*J. de Phys.*, 4e série, t. II, p. 172 : 1903) une interprétation qui s'accorde également avec la théorie classique, bien qu'il admette des molécules variables.

(2) *Théorie thermodynamique de la capillarité* (*Arch. Néerl.*, t. XXVIII, p. 54). — Pour que les considérations de Van der Waals soient applicables ici, il faut supposer seulement que la masse du corps est assez grande.

critique :

$$\frac{dH}{dT} = 0. \tag{8}$$

On a donc à la même température, pour l'épaisseur de la couche capillaire,

$$\lim h = \frac{6}{5\pi f} \cdot \frac{a^2(\rho_1 - \rho_2)^2}{H} = \frac{6}{5\pi f} \frac{\frac{d}{dT}\left\{ a^2(\rho_1 - \rho_2)^2 \right\}}{\frac{dH}{dT}} = + \infty. \tag{9}$$

La courbe qui représente l'épaisseur de la couche capillaire en fonction de la température doit donc être asymptotique à une droite parallèle à l'axe des h. *C'est ce qu'exige la théorie d'Andrews, quand on adopte les idées de Laplace sur les forces d'attraction s'exerçant entre les éléments de volume d'un fluide.*

Dans sa forme la plus simple, cette courbe peut être représentée par la *fig.* 5. Si AA′ est l'épaisseur de la couche capillaire lorsqu'elle est devenue trop grande pour qu'on puisse observer le ménisque [1], OA est la température de Cagniard-Latour ou une température plus élevée; OC est la température critique et l'arc A′B′ correspond aux températures auxquelles ont été observés les phénomènes étudiés par de Heen, Ramsay, Cailletet et Colardeau, etc., la représentation étant considérée comme qualitative et non quantitative.

Je crois donc pouvoir conclure que la théorie des liquides de Laplace, étendue à une couche en équilibre dont les surfaces de niveau sont des plans parallèles et appliquée à la couche capillaire d'un tube de Natterer, peut donner, *en fonction des isothermes de James Thomson et de Van der Waals*, des valeurs mesurables de l'épaisseur de la couche de transition au-dessus de la température de Cagniard-Latour ; dans ces conditions, l'épaississement *théorique* de la couche de transition à ces températures ne serait pas en désaccord avec les phénomènes critiques, et ceux-ci pourraient être interprétés comme un épaississement de la couche de transition séparant deux phases homogènes qui s'écartent de plus en plus quand on passe de la température de Cagniard-Latour à la température critique.

Pour que ce qui précède explique les phénomènes critiques d'une

---

[1] L'échelle employée est arbitraire.

manière satisfaisante, il faudrait connaître réellement la courbe de la *fig.* 5 et ne pas se contenter d'un croquis. Malheureusement il n'est pas possible de calculer la tension capillaire au-dessus de la température de Cagniard-Latour, parce que les considérations ordinaires sur l'ascension du liquide dans un tube capillaire deviennent illusoires.

Remarquons en terminant que les forces qu'on étudie par l'expérience sont toujours des forces s'exerçant entre des *complexes de molécules* et qu'on n'a jamais mesuré la force qui s'exerce entre deux molécules. Le désaccord de l'expérience et des théories moléculaires n'est donc pas nécessairement dû à la *variation* de la molécule. Pour jeter un pont entre les forces de volume et les forces moléculaires, il faut connaître la loi de la variation de la densité autour de la molécule et ce n'est que pour un gaz très dilué que la théorie donne une indication ; *pour les liquides, on ne sait encore rien.* Si donc les constantes théoriques sont différentes pour le liquide et pour la vapeur, il n'est pas absolument nécessaire de chercher la cause de cette variation dans la molécule. Il me semble que la théorie de Laplace, avec ses forces s'exerçant entre des éléments de volume qui ne diffèrent que par leurs densités, est encore assez souple pour expliquer avec l'aide de la thermodynamique beaucoup de phénomènes dus aux forces dites moléculaires. Je crois qu'il est désirable de s'attacher aussi longtemps que possible à la molécule invariable et de tâcher d'expliquer les « anomalies » de la théorie par la variation du mouvement et de la configuration des molécules dans les éléments de volume de la théorie classique.