

# Une tension de surface pour les fluides miscibles

Philippe PETITJEANS

Laboratoire de Physique et de Mécanique des Milieux Hétérogènes,  
URA CNRS 857, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris CEDEX 05, France.  
E-mail: phil@pmmh.espci.fr

---

**Résumé.** Certaines expériences semblent suggérer qu'un fort gradient de concentration à « l'interface » entre deux liquides miscibles de faible coefficient d'inter-diffusion moléculaire génère une tension « équivalente » analogue à la tension de surface pour les fluides immiscibles. Cette tension, qui tendrait vers zéro au cours du temps, et dont la valeur a été indirectement déduite dans une expérience de déplacement visqueux pour des couples eau-glycérine, est ici directement mesurée par la méthode de la goutte tournante.

## *A surface tension for miscible fluids*

**Abstract.** *Some experiments suggest that large gradient of concentration at the "interface" between two miscible liquids with small coefficient of molecular diffusion, generates an "equivalent" surface tension similar to that between immiscible fluids. This equivalent tension vanishes with time. Its value has been indirectly deduced from the experiment of viscous displacement between water and glycerine. It is here directly measured by the rotating drop method.*

---

## *Abridged English Version*

When a drop of a fluid is put in contact with another fluid, and when the two fluids are miscible, they diffuse with a coefficient  $D$  which, in general, is very small for liquids ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s). The thickness of the interface grows as  $(Dt)^{1/2}$  where  $t$  is the time. For small times (< a few minutes), the interface remains very sharp with a large concentration or density gradient (fig. 1). This can lead to pressure anisotropy. Then, from this anisotropy and by analogy with the immiscible case, it is interesting to define an equivalent surface tension,  $\gamma$ , for miscible fluids. This has been already proposed by Davis (1988) who wrote:  $\gamma = \beta \int_{-\infty}^{\infty} (\frac{dC}{dx})^2 dx$  where  $C$  is the concentration of

---

Note présentée par Philippe NOZIÈRES.

## P. Petitjeans

the fluid, and where  $\beta$  is a constant. This equation becomes:  $\gamma = \frac{\beta(C_a - C_b)^2}{2(2\pi Dt)^{1/2}}$ . This expression gives values of equivalent surface tension of order  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  dyne/cm for times below a few minutes. Joseph (1990) reviewed this problem and explained the Korteweg stress induced by concentration and density gradients which lead to effects similar to those produced by surface tension. He also described some experiments on a drop in a miscible fluid. The existence of an equivalent surface tension seem to provide a possible or complementary explanation to recent experiments. Particularly, the viscous instability between two miscible fluids (Petitjeans and Maxworthy, 1996) gives rise to fingers similar to those of the Saffman-Taylor instability. From the analogy between the miscible and the immiscible case, an equivalent surface tension between pure water and pure glycerine has been evaluated to  $\gamma_{eq} \approx 0.43$  dyne/cm (fig. 2).

We attempt to measure this equivalent surface tension between pure water and glycerine of concentration  $Cg$  by means of the "rotating drop" method in which an horizontal cylinder filled with the two fluids is put in fast rotation. The lightest fluid forms an elongated drop along the axis of rotation. The surface tension is related to the diameter  $2r_0$ , of the drop by:  $\gamma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r_0^3}{4}$  where  $\omega$  is the speed of revolution and  $\Delta \rho$  the difference of density (fig. 3). Because the fluids are miscible in our case, the lightest fluid is injected in the center of the tube after that the solid rotation of the heaviest fluid has been reached.

Note that, whatever the volume of the injected fluid, the drop elongates to a length so that the diameter  $2r_0$  is reached (fig. 4). This observation acts in the direction of the existence of an equivalent surface tension since we did not find any other phenomenon which could produce this elongation to select the diameter  $2r_0$  with such a good accuracy.

The time used by the drop to reach its length is too small to noticeably modify the diameter  $2r_0$  of the drop. The measured equivalent surface tension between pure water and pure glycerine is  $\gamma_{eq} = 0.58 \pm 0.07$  dyne/cm, and decreases with decreasing  $Cg$  (fig. 5). This value is relatively closed to that obtained indirectly in the viscous instability experiment between miscible fluids, but strongly differs by two or three orders of magnitude from that given by the Davis relationship.

The existence or not of an equivalent surface tension between miscible fluids is still a controverted topic at the theoretical level essentially because the system does not reach any thermodynamical equilibrium state. Obviously, the equivalent surface tension must decrease asymptotically to zero with time. This property can only have a meaning at low times, *i.e.* before diffusion has time to act significantly. Now, the physics of early contact between two fluids is very important because the first modes mark the interface and may play a role in the dynamics of the instability. Their influence can still be sensitive at larger times, even when surface tension is no longer significant. These modes are in fact the initial conditions which could be amplified by other phenomena (gravity, for instance).

---

## I. Introduction

Lorsque l'on dépose une goutte d'un fluide dans un autre et que ces deux fluides sont miscibles en toute proportion, l'un diffuse dans l'autre avec un coefficient de diffusion moléculaire  $D$  qui est, en général, très faible pour les liquides ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s). L'épaisseur de l'interface croît en  $(Dt)^{1/2}$  où  $t$  représente le temps. Pour des temps relativement courts (inférieur à quelques minutes), cette interface reste très mince et est bien définie, du moins macroscopiquement (fig. 1). Nous avons ainsi une région de fort gradient de concentration qui peut conduire à une anisotropie de la pression à travers l'interface. Il est alors intéressant de définir, à partir de cette anisotropie de pression et par analogie

avec les interfaces entre fluides immiscibles, une tension de surface équivalente. Une telle définition a été proposée par Davis (1988) qui écrit :  $\gamma = \beta \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dC}{dx}\right)^2 dx$  où  $C$  est la concentration des fluides, et où  $\beta$  est une constante. Cette équation se développe ensuite pour devenir :  $\gamma = \frac{\beta(C_a - C_b)^2}{2(2\pi Dt)^{1/2}}$ . Les valeurs de la tension équivalente qui découlent de cette formule sont de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  dyne/cm pour des temps inférieurs à quelques minutes.

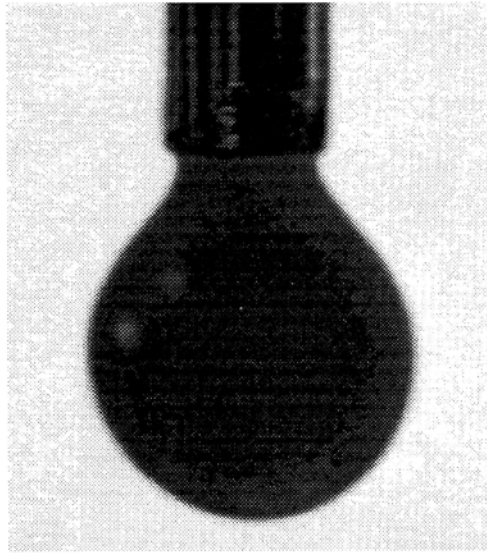


Fig. 1. – Goutte de glycérine (colorée) dans l'eau, deux liquides pourtant miscibles en toute proportion.  
 Fig. 1. – Drop of (colored) glycerine into water, two miscible liquids in all proportion.

Cette notion de tension équivalente n'est en réalité pas si récente. Joseph donne une revue bibliographique de ce problème (Joseph, 1990) où il rappelle qu'elle a été proposée la première fois par Korteweg (1901) qui cite un rapport de Bosscha où l'existence de forces capillaires pouvaient expliquer l'observation de certains phénomènes à très faibles vitesses (Bosscha, 1871). Korteweg introduit une contrainte induite par des gradients de concentration et de densité dans des liquides miscibles incompressibles faiblement diffusifs l'un dans l'autre. Cette contrainte produit des effets similaires à ceux d'une tension de surface. Joseph décrit en outre des expériences de gouttes d'un liquide dans un autre, tout deux étant miscibles entre eux en toute proportion, où la similitude avec des comportements de liquides immiscibles est évidente (forme des interfaces, ...).

Des expériences plus récentes semblent aussi trouver une possible explication dans cette tension équivalente, ou, à tout le moins, une justification complémentaire.

En particulier, l'instabilité visqueuse entre deux fluides miscibles présente de grandes similitudes avec la situation immiscible. Lorsque le fluide le plus visqueux est déplacé par le fluide le moins visqueux, des digitations ressemblant fort à celles de l'instabilité de Saffman-Taylor sont visibles à l'interface. Une expérience a été réalisée dans des tubes capillaires où un mélange eau-glycérine poussait de la glycérine pure (plus visqueuse) (Petitjeans et Maxworthy, 1996). La quantité  $m$  de glycérine restant sur la paroi du tube après passage du doigt (moins visqueux) a été mesurée en fonction du nombre de Péclet  $Pe = Ud/D$  où  $U$  est la vitesse d'avancée du doigt et  $d$  le diamètre

du tube. Cette mesure a été comparée à l'expérience similaire de Taylor où les deux fluides étaient immiscibles (Taylor, 1961). Dans ce dernier cas, la quantité  $m$  avait été mesurée en fonction du nombre capillaire  $Ca = \eta U / \sigma$ , où  $\eta$  est la viscosité dynamique et  $\sigma$  la tension de surface entre les deux fluides. Les deux courbes se superposent relativement bien après ajustement convenable des échelles de  $Pe$  et  $Ca$  (fig. 2). Sur ce graphe,  $Pe = 8000$  est équivalent à  $Ca = 3$ . Ainsi, nous pouvons obtenir indirectement une valeur de la tension équivalente entre l'eau et la glycérine en écrivant  $\gamma_{eq} = \frac{8000}{3} \frac{D}{d} \approx 0.43$  dyne/cm pour les valeurs de  $\eta$ ,  $D$  et  $d$  de l'expérience.

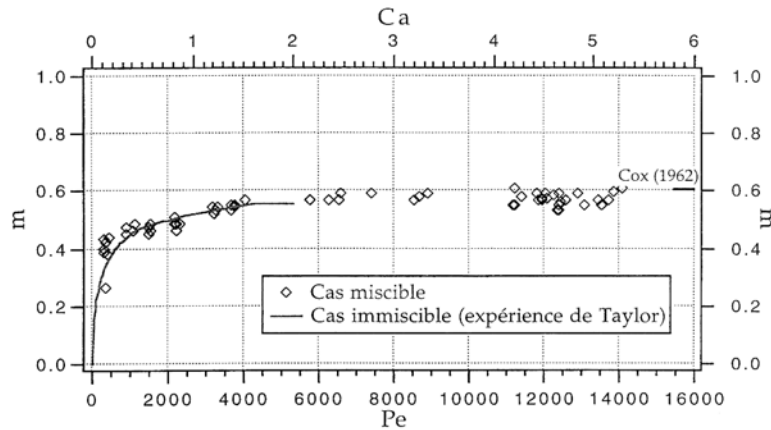


Fig. 2. – Représentation sur le même graphe de l'évolution de la quantité  $m$  du fluide le plus visqueux restant sur la paroi du tube en fonction de  $Pe$  dans le cas miscible, et de  $Ca$  dans le cas immiscible (Taylor, 1961). Dans les deux situations, le rapport de viscosité est très grand ( $\eta_1 / \eta_2 \gg 1$ ). La valeur obtenue par Cox (1962) pour un très grand  $Ca$  a été aussi représentée.

Fig. 2. – Evolution of the amount  $m$  of the more viscous fluid remaining on the wall of the tube vs.  $Pe$  for the miscible case, and vs.  $Ca$  for the immiscible case (Taylor, 1961). In both situations, the viscosity ratio is very large ( $\eta_1 / \eta_2 \gg 1$ ). The value obtained by Cox (1962) for a very large  $Ca$  has also been represented.

De même, l'interface entre deux liquides miscibles, lorsque le plus lourd des deux est placé au-dessus du plus léger, laisse apparaître une modulation spatiale de l'interface similaire à l'instabilité Rayleigh-Taylor (du moins avant que la diffusion ait notablement agit). A l'instant initial où l'on peut supposer que la tension équivalente joue un rôle plus important que la diffusion, le nombre d'onde de l'instabilité linéaire pourrait être relié à cette tension. De même, cette instabilité peut apparaître lors de la transition de phase au passage de la température critique lorsqu'une goutte d'une phase est générée dans l'autre phase, et où l'une des parties supérieure ou inférieure de la goutte est forcément soumis à une instabilité gravitationnelle.

## II. Mesure de la tension équivalente

### II.1. Technique expérimentale

A la suite de cela, nous avons voulu mesurer directement la tension équivalente entre l'eau pure et la glycérine de concentration  $C_g$  (% en masse). La technique employée est celle dite de la « goutte tournante » (voir par exemple Adamson) qui consiste à mettre en rotation rapide un cylindre horizontal rempli de deux fluides de densités différentes. Le fluide le plus léger se place au centre du cylindre et le diamètre  $2r_0$  de la goutte qu'il forme permet d'obtenir la valeur de la tension de surface entre

ces deux fluides par la relation  $\gamma = \frac{\omega^2 \Delta \rho r_0^3}{4}$  où  $\omega$  est la vitesse de révolution et  $\Delta \rho$  est la différence de densité (fig. 3).

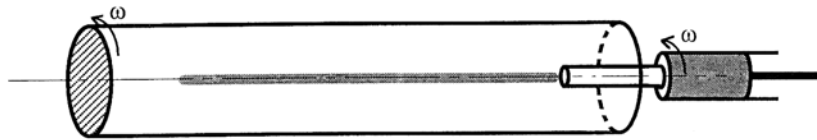


Fig. 3. – Schéma du montage de la goutte tournante.

Fig. 3. – Rotating drop method.

Dans notre problème, les fluides étant miscibles, le tube est rempli du fluide le plus lourd puis mis en rotation. Lorsque la rotation solide de l'ensemble est atteinte, le fluide léger, lui-même en rotation, est injecté au centre du tube. La goutte s'allonge alors jusqu'à ce qu'elle atteigne un diamètre  $2r_0$  bien défini (fig. 4).

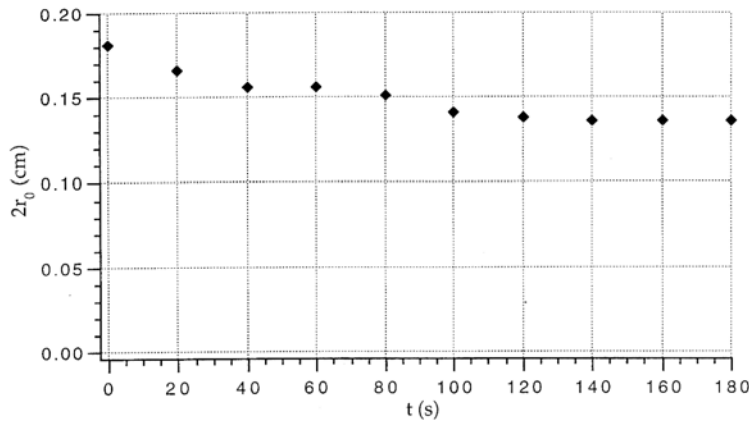


Fig. 4. – Diamètre  $2r_0$  de la goutte au cours du temps nécessaire à son allongement ( $C_g = 100\%$ ).

Fig. 4. – Diameter  $2r_0$  of the drop during the time needed for its elongation ( $C_g = 100\%$ ).

Il est important de noter à ce point de l'exposé que quel que soit le volume du fluide injecté, la goutte s'allonge jusqu'à une longueur telle que le diamètre  $2r_0$  soit atteint. Cette observation nous semble agir dans le sens de l'existence d'une tension équivalente. En effet, quel mécanisme, autre que l'action d'une énergie interfaciale, pourrait être responsable de l'allongement de la goutte pour sélectionner un diamètre  $2r_0$  si bien défini ? Les seules différences de densité et de viscosité entre les deux liquides ne peuvent pas expliquer ce phénomène. La différence de densité  $\Delta \rho$  aurait tendance à étaler la goutte sur toute la longueur du cylindre et le diamètre  $2r_0$  ne serait alors lié qu'à la quantité injectée et à la longueur du cylindre. La différence de viscosité pourrait influencer simplement sur le temps nécessaire à la mise en rotation solide de l'ensemble. Or, dans toutes nos expériences, ce temps a largement été dépassé et la rotation solide atteinte avant que ne se fasse l'injection du fluide le moins dense. Il nous a donc semblé important d'insister sur ce point comme une preuve de la pertinence de cette notion de tension superficielle équivalente.

## II.2. Résultats

Le temps mis par la goutte pour atteindre sa longueur « finale » est trop faible pour induire une modification notable du diamètre  $2r_0$  de la goutte tournante par diffusion. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5. La tension équivalente ainsi mesurée entre l'eau et la glycérine pure est  $\gamma_{eq} = 0.58 \pm 0.07$  dyne/cm, et décroît rapidement avec la concentration  $C_g$ .

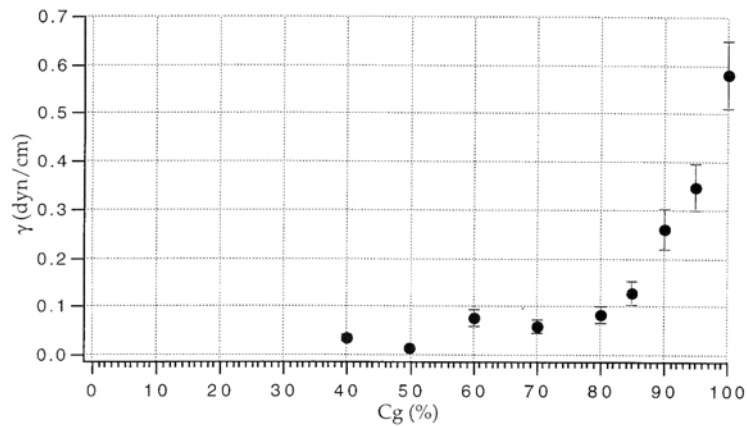


Fig. 5. – Tension de surface équivalente eau-glycérine en fonction de la concentration en masse de la glycérine.

Fig. 5. – Equivalent surface tension water-glycerine as a function of the mass concentration of glycerine.

Ce résultat est assez proche de ce qui avait été obtenu indirectement par comparaison de mesures dans l'instabilité visqueuse dans les cas miscibles et immiscibles (voir introduction), où nous avons obtenu une valeur de tension équivalente  $\gamma_{eq} = 0.43$  dyne/cm. Par contre, ces mesures sont très différentes de ce qui découle de la formule proposée par Davis ( $\approx 10^{-3}$ - $10^{-4}$  dyne/cm dans la même gamme de temps) qui sont plus petites de deux ou trois ordres de grandeur.

## III. Conclusion

L'existence ou non d'une tension équivalente entre deux fluides miscibles reste un sujet controversé au niveau théorique, même s'il semble que certaines expériences tendent à aller dans le sens de son existence. L'un des arguments le plus souvent évoqué contre cette grandeur est le fait que le système n'atteint jamais un état d'équilibre thermodynamique. Il est clair que la tension équivalente doit dépendre du temps et tendre asymptotiquement vers zéro.

Cette tension équivalente ne peut avoir d'effets qu'aux temps courts, c'est-à-dire avant que n'agisse significativement l'inter-diffusion moléculaire. Or, ce sont parfois les premiers instants de la mise en contact de deux fluides, et les premières instabilités qui s'y développent en générant les premiers modes qui marquent l'interface, qui ont un effet essentiel sur l'ensemble de la dynamique de l'instabilité. Leur influence peut se faire sentir y compris des temps beaucoup plus grands où la tension équivalente n'a plus aucun effet. Ces modes constituent en fait les conditions initiales qui seront amplifiées par un autre phénomène (gravitationnel par exemple).

Note remise le 10 mars 1996, acceptée le 25 mars 1996.

Références bibliographiques

- Adamson A. W., 1990.** *Physical chemistry of surfaces*, 5th ed., NY, J. Wile.
- Bosscha M. J.** Communication à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, lors de la session du 30 septembre 1871.
- Cox B. G., 1962.** On Driving a Viscous Fluid Out of a Tube, *J. Fluid Mech.*, 14, 81.
- Davis H. T., 1988.** A Theory of Tension at a Miscible Displacement Front, *Numerical Simulation in Oil Recovery*, **Wheeler M.** éd., *IMA Volumes in Mathematics and its Applications*, 11, 105, Springer-Verlag, Berlin.
- Joseph D. D., 1990.** Fluid Dynamics of Two Miscible Liquids with Diffusion and Gradient Stress, *Eur. J. Mech. B/Fluids*, 9, p. 565.
- Korteweg D. J., 1901.** Sur la forme que prennent les Equations du Mouvement des Fluides si l'on tient Compte des Forces Capillaires causées par des Variations de Densité, *Arch. Neerl. Sci. Ex. Nat.*, Series II, 6.
- Petitjeans P. et Maxworthy T., 1996.** Miscible displacements in capillary tubes – Part I: Experiments, *J. Fluid Mech.* (soumis).
- Taylor G. I., 1961.** Deposition of a Viscous Fluid on the Wall of a Tube, *J. Fluid Mech.*, 10.